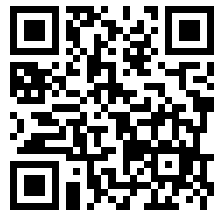

This is a reproduction of a library book that was digitized by Google as part of an ongoing effort to preserve the information in books and make it universally accessible.

Google™ books

<http://books.google.com>



GHDBAX 42 (1-2) 1-224 (1977)
YU-ISSN 0017-0941

*Chemistry Congress
English Summary from p. 191*

*p 209
21k*

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

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

КЊИГА 42 VOLUME

СВЕСКА 1-2 NO



1977

Гласник Хемиског друштва Београд је гласило Српског хемиског друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примену хемију Универзитетима у Београду и Новом Саду и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део шрошкова штампања часописа покренут је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интелектуалне заједнице за научни рад Војводине

САДРЖАЈ — TABLE DES MATIÈRES

Општи програм	6
Програм Југословенског симпозијума о органској хемији	8
Програм XX Саветовања хемичара СР Србије	19
Југословенски симпозијум о органској хемији — Изводи радова	29
Индекс аутора Симпозијума	87
Yugoslav Symposium on Organic Chemistry — Abstracts	91
XX Саветовање хемичара СР Србије — Изводи радова	151
Индекс аутора XX Саветовања	187
20th Annual Meeting of the Serbian Chemical Society — Abstracts of Papers	193

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР

Природно-математички факултет, Београд

Редактори ове свеске: Д. ВИТОРОВИЋ, Д. ДРАЖИЋ,
М. МИХАИЛОВИЋ и Ж. ЧЕКОВИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, Д. ДЕЛИЋ, А. ДЕСПИЋ, Ђ. ДИМИТРИЈЕВИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, С. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, М. БЕЛАП и В. ШЕПАКОВИЋ

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
42 (1977)

ПРОСЛАВА 80. ГОДИШЊИЦЕ
СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА
*
XX САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРБИЈЕ

*

ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ О ОРГАНСКОЈ ХЕМИЈИ

НА
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКОМ ФАКУЛТЕТУ
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ
17—19. ЈАНУАРА 1977.

Организатор Југословенског симпозијума о органској хемији у име

Уније хемијских друштва Југославије

СРПСКО ХЕМИЈСКО ДРУШТВО

ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ О ОРГАНСКОЈ ХЕМИЈИ

одржава се

иод њокровићелством ѡредузећа:

„ГАЛЕНИКА“, фабрика фармацеутских и хемијских производа, Земун

„ЗОРКА“, хемијска индустрија, Шабац

„МИЛАН БЛАГОЈЕВИЋ“, хемијско предузеће, Лучани

„ПРВА ИСКРА“, Бариш

„РЕКОРД“, фабрика гумених производа, Београд

„ДУГА“, индустрија боја и лакова, Београд

„ПЛИВА“, творница фармацеутских и хемијских производа, Загреб

уз ѡмоћ:

Привредне коморе Југославије

Привредне коморе Србије

Привредне коморе града Београда

Хемијске индустрије „МЕРИМА“, Крушевац

Југословенског аеространспорта ЈАТ, Београд

и уз ѡдршку ѡредузећа:

„ВИОЛЕТА“, фабрика за пластични маси, Скопје

„ЗВЕЗДА“, индустрија боја и лакова, Горњи Милановац

„ГРМЕЧ“, индустрија битумених и синтетичких производа, Београд

Организацију Симпозијума су ѡмогли:

Међурепублички координациони одбор за науку

Покрајинска заједница науке САП Војводине

Републичка заједница науке Србије

Посебну ѡмоћ у организацији Симпозијума ѡружили су:

Технолошко-металушки факултет, Београд и

Одсек за хемијске и физичкохемијске науке Природно-математичког факултета, Београд

ПОЧАСНИ ОДБОР СИМПОЗИЈУМА

Председник:

ТРПЕ ЈАКОВЛЕВСКИ, члан Савезног извршног већа и председник Савезног комитета за науку и технологију

Чланови:

- ПЕТАР АРАМБАШИЋ, генерални директор Фабрике фармацеутских и хемијских производа „Галеника“, Земун
- СЛОБОДАН БОШКОВИЋ, генерални директор Индустрије битуменских и синтетичких производа „Грмеч“, Београд
- АЛЕКСАНДАР ДЕСПИЋ, председник Српског хемијског друштва
- РАДМИЛА ДИМИТРИЈЕВИЋ—ЈОВАНОВИЋ, председник Скупштине Интересне заједнице науке Србије
- СЛОБОДАН ДИМИТРИЈЕВИЋ, генерални директор Фабрике гумених производа „Рекорд“, Београд
- МИЛУТИН ДУЊИЋ, генерални директор Хемијског предузећа „Милан Благојевић“, Лучани
- БОРБЕ ЈАКОВЉЕВИЋ, потпредседник Извршног већа Скупштине САП Војводине, Нови Сад
- БОРБЕ ЈАНКОВИЋ, потпредседник Привредне коморе Србије
- СТОЈАН ЈАРАМАЗ, потпредседник Скупштине града Београда
- АЛЕКСАНДАР ЛЕКО, професор Универзитета, Београд
- ЂУРО ЛОНЧАРЕВИЋ, председник Савета за научни рад ЈНА
- БРАНКО МАРИЋ, генерални директор Предузећа „Прва Искра“, Барич
- ХРИСТИВОЈЕ МИЛОШЕВИЋ, генерални директор Хемијске индустрије „Мерима“, Крушевац
- АЛЕКСАНДАР МИТРОВИЋ, генерални директор Хемијске индустрије „Зорка“, Шабац
- ВУКИЋ МИЋОВИЋ, академик, професор Универзитета, Београд
- ВОЈИСЛАВ ПЕТРОВИЋ, проректор Универзитета у Београду
- ЈУРИЈ РАЗМИЛИЋ, генерални директор Творнице фармацеутских и хемијских производа „Плива“, Загреб
- СЛОБОДАН РИБНИКАР, управник Одсека за хемијске и физичкохемијске науке Природно-математичког факултета, Београд
- ПАВЛЕ САВИЋ, председник Српске академије наука и уметности
- ВЛАДИМИР СТЕВАНОВИЋ, секретар Републичког секретаријата за образовање и науку Србије
- БОРБЕ СТЕФАНОВИЋ, академик, професор Универзитета, Београд
- ЗЛАТИБОР СУДАР, секретар Секретаријата за хемијску и гумарску индустрију Привредне коморе Југославије
- ДИОНИС СУНКО, председник Уније хемијских друштава Југославије
- МИОДРАГ ТРАЈКОВИЋ, председник Привредне коморе града Београда
- ПАВЛЕ ТРПИНАЦ, професор Универзитета, Београд
- КАСИМ ХУСОВИЋ, генерални директор Индустрије боја и лакова „Дута“, Београд
- ФРАНКО ЦЕТИНИЋ, председник Савеза хемичара и технолога Југославије
- ЕДЖЕМ ЧАМО, председник Савета југословенских академија наука и уметности
- СЛОБОДАН ШУШИЋ, декан Технолошко-металуршког факултета, Београд

НАУЧНИ ОДБОР СИМПОЗИЈУМА

МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ, председник

ЖИВОРАД ЧЕКОВИЋ, секретар

КРЕШИМИР БАЛЕНОВИЋ

ЈЕЛЕНА БОЈАНОВИЋ

ДРАГОМИР ВИТОРОВИЋ

БОРБЕ ДИМИТРИЈЕВИЋ

МИРОСЛАВА ЈАНЧЕВСКА

ДИНА КЕГЛЕВИЋ

ДУШАН МИЉКОВИЋ

МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ

ДИОНИС СУНКО

ЖИВОРАД ТАДИЋ

МИХА ТИШЛЕР

МЛАДЕН ТРКОВНИК

ОРГАНИЗАЦИОНИ ОДБОР СИМПОЗИЈУМА

ДРАГОМИР ВИТОРОВИЋ, председник

ЈОВАН ЈОВАНОВИЋ, секретар

МИЛАН БАСТИЋ

МИРОСЛАВ ГАШИЋ

РАДМИЛА ДИМИТРИЈЕВИЋ-ЈОВАНОВИЋ

ДРАГОСЛАВ ЈЕРЕМИЋ

СТАНИМИР КОНСТАНТИНОВИЋ

ВОЈИН КРСМАНОВИЋ

ЉУДИЧКА ЛОРЕНЦИ

МИЛАН МИЛОРАДОВИЋ

ДУШАН МИНИЋ

МИЛАН МУШКАТИРОВИЋ

БРАНИСЛАВ ПЕКИЋ

МИРОСЛАВ ПЕРГАЛ

ОСТОЈА СТОЈАНОВИЋ

ЧАСОВА	ПОНЕДЕЉАК 17. јануар	УТОРАК 18. јануар	СРЕДА 19. јануар
9			
10	ПРОСЛАВА 80. годишњице СХД [redacted]	III ПЛЕНАРНО [redacted]	V ПЛЕНАРНО [redacted]
11	I ПЛЕНАРНО [redacted]	IV ПЛЕНАРНО [redacted]	VI ПЛЕНАРНО [redacted]
12	II ПЛЕНАРНО	III СЕКЦИЈСКО	VII ПЛЕНАРНО [redacted]
13		I НХ [redacted]	IV ХИ [redacted]
14		II ПЛЕНАРНО [redacted]	V ПЛЕНАРНО [redacted]
15	I СЕКЦИЈСКО [redacted]	IV СЕКЦИЈСКО [redacted]	VI СЕКЦИЈСКО [redacted]
16	II СЕКЦИЈСКО [redacted]	V СЕКЦИЈСКО [redacted]	VII СЕКЦИЈСКО [redacted]
17	II ФХ [redacted]	VI ФХ [redacted]	VIII СЕКЦИЈСКО [redacted]
18	V М [redacted]	I ОХ [redacted]	IX ОХ [redacted]
19	II ОХ [redacted]	II ОХ [redacted]	X ОХ [redacted]

ОПШТИ ПРОГРАМ

Понедељак

17. јануар

Прослава 80. годишњице Српског хемијског друштва 9.00—10.00
— Реч председника Српског хемијског друштва
— Поздрави гостију
— Додела јавних признања

*Отварање XX Савештовања хемичара СР Србије и Југосло-
венског симпозијума о органској хемији* 10.15—10.30

— Реч председника Српског хемијског друштва
— Реч председника Научног одбора Симпозијума

Југословенски симпозијум о органској хемији (ВА)

— I Пленарно предавање 10.30—11.30
— II Пленарно предавање 12.00—13.00
— I Секцијско предавање — секција I 14.30—15.15
— II Секцијско предавање — секција III 15.15—16.00
— Секција Ia — Структура и реактивност органских моле-
кула — саопштења (ВА) 16.30—18.45
— Секција II — Хемија и биохемија природних производа
— саопштења (МА) 16.30—18.15
— Секција III — Инструменталне и рачунске методе у
органској хемији — саопштења (СА) 16.30—19.15

XX Савештовање

— *Научна саопштења*
II. Физичка хемија (сала 2) 15.00—18.45
V. Металургија (сала 7) 15.30—19.00

Уторак
18. јануар

Југословенски симпозијум о органској хемији (ВА)

III Пленарно предавање	9.00—10.00
— IV Пленарно предавање	10.30—11.30
— III Секцијско предавање — секција III	11.45—12.30
— IV Секцијско предавање — секција II	14.30—15.15
— V Секцијско предавање — секција I	15.15—16.00
— Секција Ia — Структура и реактивност органских молекула — саопштења (ВА)	16.30—19.00
— Секција Ib — Структура и реактивност органских молекула — саопштења (СА)	16.30—18.45
— Секција II — Хемија и биохемија природних производа — саопштења (МА)	16.30—18.15

XX Саветовање

— *Научна саопштења*

I. Неорганска хемија (сала 2)	9.00—14.15
II. Физичка хемија (сала 7)	15.00—19.00
III. Аналитичка хемија (сала 7)	9.00—12.15

Среда
19. јануар

Југословенски симпозијум о органској хемији (ВА)

— V Пленарно предавање	9.00—10.00
— VI Пленарно предавање	10.30—11.30
— VI Секцијско предавање — секција II	11.45—12.30
— VII Секцијско предавање — секција II	14.30—15.15
— VIII Секцијско предавање — секција I	15.15—16.00
— Секција Ia — Структура и реактивност органских молекула — саопштења (ВА)	16.30—19.15
— Секција Ib — Структура и реактивност органских молекула — саопштења (СА)	16.30—19.15
— Секција II — Хемија и биохемија природних производа — саопштења (МА)	16.30—18.30

XX Саветовање

— *Научна саопштења*

IV. Хемијско инжењерство (сала 7)	9.30—12.45
VI. Текстилна хемија и технологија (сала 2)	10.00—13.00

ПРОСЛАВА 80. ГОДИШЊИЦЕ
СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

★

XX САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРБИЈЕ

★

ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ О ОРГАНСКОЈ ХЕМИЈИ

17—19. јануар 1977.

ПРОГРАМ

Понедељак

17. јануар

Прослава 80. годишњице Српског хемијског друштва 9.00—10.00

— Реч председника Српског хемијског друштва

— Поздрави гостију

— Додела јавних признања

Отварање XX Саветовања хемичара СР Србије и Југословенског симпозијума о органској хемији 10.15—10.30

— Реч председника Српског хемијског друштва

— Реч председника Научног одбора Симпозијума

ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ О ОРГАНСКОЈ ХЕМИЈИ**Преподневни састанак***Велики амфитеатар*Председавајући: *Крешимир Баленовић*Секретар: *Милан Мушкашировић*

— Пленарно предавање

ВЛАДИМИР ПРЕЛОГ: Хирални јонофори 10.30—11.30

О д м о р 11.30—12.00

— Пленарно предавање

МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ: Сесквитерпенски лактони
неких југословенских биљних врста 12.00—13.00**Поподневни састанак***Велики амфитеатар*Председавајући: *Живорад Чековић*Секретар: *Милан Басић*

— Секцијска предавања

БОРИСЛАВ БОГДАНОВИЋ: Синтеза оптички активних
олефина помоћу хомогених катализатора на бази никла 14.30—15.15NENAD TRINAJSTIĆ: Usporedni molekularno-oribitalni
studij nekih bicikličnih konjugiranih molekula 15.15—16.00

О д м о р 16.00—16.30

Рад по секцијама**Секција Ia***Велики амфитеатар*Председавајући: *Љубинка Лоренц*Секретар: *Иван Јуранић*O-Ia-1 I. MIHEL, E. POLLA, S. BORČIĆ I D. E. SUNKO:
Hammettova ρ σ -korelacija kod reakcija ciklizacija nekih 5-metil-5-
-heksena i 5-metil-5-heptena 16.30—16.45O-Ia-2 D. E. SUNKO, M. LADIKA I I. BREGOVEC:
Ciklizacije biogenetskog tipa putem alilnog kationa. Potvrda stup-
njevitoг mehanizma 16.45—17.00O-Ia-3 E. POLLA, S. BORČIĆ I D. E. SUNKO: Sekun-
darni deuterijski izotopni efekti kod reakcije ciklizacije pri solvolitskim
uvjetima 17.00—17.15

О-Іа-4 Г. НИКОЛИЋ, М. СОКОЛОВ И М. МУШКАТИРОВИЋ: Одређивање индуктивних (Taft-ових) константи циклоалкенил - група 17.15—17.30

О-Іа-5 В. КРСТИЋ И М. МУШКАТИРОВИЋ: Кинетика солволизе супституисаних 2-фенил-2-циклохексил-етил-тозилата 17.30—17.45

О-Іа-6 М. СТЕФАНОВИЋ, Ј. ИЊАЦ, Ј. ТРБОЈЕВИЋ И И. В. МИЋОВИЋ: Нова реакција премештања код стероида и терпена 17.45—18.00

О-Іа-7 Љ. ЛОРЕНЦ, В. ПАВЛОВИЋ И М. Љ. МИХАИЛОВИЋ: Примена Paterno—Büchi-јеве реакције за синтезу 1 α - и 1 β -хидрокси-стероида 18.00—18.15

О-Іа-8 А. М. СТОЈИЉКОВИЋ И Р. М. ТАСОВАЦ: Фотохемија 1,2-циклододекандиона 18.15—18.30

О-Іа-9 В. ШКЕТ И М. ZUPAN; Cikloadicijske reakcije. 2+2 fotoadicija acetenov in cikličnih alkenov na heksafluorobenzen 18.30—18.45

Секција II

Мали амфиитеатар

Председавајући: Душан Миљковић

Секретар: Рајко Јанков

О-II-1 Š. VALENTEKOVIĆ I D. KEGLEVIĆ: Sinteze i reaktivnost D-glukozil estera aminokiselina i peptida 16.30—16.45

О-II-2 М. СТЕФАНОВИЋ, М. БЕРМАНОВИЋ И С. МЛАДЕНОВИЋ: Нови „лигнани“ изоловани из Artemisia Absinthium L. 16.45—17.00

О-II-3 М. ЏАКАРА, S. ЏОКИЋ И Z. TAMBURAŠEV: Priprava N⁴-supstituiranih derivata tetraciklina 17.00—17.15

О-II-4 T. LAZAREVSKI, G. RADOVOLJA I Z. TAMBURAŠEV: Kinetika kiselinsko katalizirane hidrolize eritromicin oksima i eritromicilamina 17.15—17.30

О-II-5 Ј. Ј. БОЈАНОВИЋ И А. М. ДРАЖИЋ: Хистонн тимуса пацова у процесу инволуције 17.30—17.45

О-II-6 Ј. Ј. БОЈАНОВИЋ, Б. ГРУЈИЋ-ИЊАЦ И З. Р. ВУЈОВИЋ: Нуклеарне беланчевине церебелума пацова различитог животног доба 17.45—18.00

О-II-7 М. ЈАРЕДИЋ, Ј. ВУЧЕТИЋ, С. ЈОВИЋ И Г. РИСТОВСКИ: Одређивање бакра у серуму крви помоћу 1,2-нафтохинон-4-сулфо киселине-(-2-тиосемикарбазона) 18.00—18.15

Секција III*Средњи амфиитеатар*Председавајући: *Мирослав Гашић*Секретар: *Брајислав Јовановић*

О-III-1 Д. ЈЕРЕМИЋ, С. МИЛОСАВЉЕВИЋ, М. Љ. МИХАИЛОВИЋ и Ј. МИЛОВАНОВИЋ: ^1H NMR спектри неких бицикличних једињења 16.30—16.45

О-III-2 И. КРСТАНОВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, З. МАКСИМОВИЋ и М. Љ. МИХАИЛОВИЋ: Кристална и молекулска структура 5(10- β H(*abeo*-5 α -холест-10(19)-ен-3 β ,5-диол-3-*p*-бром-бензоата 16.45—17.00

О-III-3 И. КРСТАНОВИЋ, М. ЂЕРМАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ и Љ. КАРАНОВИЋ: Кристална и молекулска структура метил-естра 3 α -ацетокси- $\Delta^{7,9}$ -12-кето-холадиенске киселине 17.00—17.15

О-III-4 М. MEDVED, J. H. BEYNON I R. G. COOKS; Raziskave razgradnih reakcij in struktur organskih ionov z dvema nabojeoma 17.15—17.30

О-III-5 S. FLIS, M. MEDVED, V. KRAMER, B. KRALJ I J. MARSEL: Razgradne reakcije metastabilnih ionov stilbena in sorodnih spojin v masnem spektrometru 17.30—17.45

О-III-6 Д. ЈЕРЕМИЋ, В. ВАЈС и С. МИЛОСАВЉЕВИЋ: Масени спектри неких глицеринацетала 17.45—18.00

О-III-7 I. GUTMAN, M. MILUN I N. TRINAJSTIĆ: Studij aromatičnosti konjugiranih iona i radikala 18.00—18.15

О-III-8 I. GUTMAN: Neka topološka svojstva benzenoidnih sustava 18.15—18.30

О-III-9 I. GUTMAN, M. MILUN I N. TRINAJSTIĆ: Novi pristup računanju energije rezonancije 18.30—18.45

О-III-10 З. ЂАРМАТИ и М. Ј. ГАШИЋ: Циркуларни дихроизам и оптичка ротациона дисперзија полицикличних δ -лактона 18.45—19.00

О-III-11 L. N. FERGUSON, M. TARLE, W. WOLF, E. J. LIEN I D. MAYSINGER: Мјерење log P vrijednosti fenola i aromatskih amina primjenom visokotlačne tekućinske kromatografije 19.00—19.15

Уторак**18. јануар 1977. године****Преподневи састанак***Велики амфиитеатар*Председавајући: *Ђорђе Димићријевић*

Секретар: *Стијанимир Констаниновић*

— Пленарно предавање

J. A. ОВЧИНИКОВ: Хемија мембранско-активних пептида 9.00—10.00

О д м о р

10.00—10.30

— Пленарно предавање

DIONIS E. SUNKO: Izotopi vodika u studiju reakcijskih mehanizama 10.30—11.30

О д м о р

11.30—11.45

Председавајући: *Драгослав Јермић*

Секретар: *Слободан Милосављевић*

— Секцијско предавање

GÜNTHER SNATZKE: Општи прилаз корелацији циркуларног дихроизма са структуром 11.45—12.30

Поподневни састанак

Велики амфиитеатар

Председавајући: *Дина Кеглевић*

Секретар: *Владимир Андрејевић*

— Секцијска предавања

МОМЧИЛО МИЉКОВИЋ: О тоталној стереоселективној синтези макроцикличних лактона макролидних антибиотика 14.30—15.15

BOŽO PLESNIČAR: Neka otvorena pitanja mehanizma epoksidacije multiplih C—C veza sa peroksi-kiselinama 15.15—16.00

О д м о р

16.00—16.30

Рад по секцијама

Секција Ia

Велики амфиитеатар

Председавајући: *Миросава Јанчевска*

Секретар: *Владимир Павловић*

О-Ia-10 М. Љ. МИХАИЛОВИЋ, С. КОНСТАНТИНОВИЋ, Н. ОРБОВИЋ и Д. МАРИНКОВИЋ: Циклизације несупституисаних и метил-супституисаних 4-пентен-1-ола и 4-хексен-1-ола помоћу олово-тетраацетата 16.30—16.45

О-Ia-11 Т. СРНИЋ и Ж. ЧЕКОВИЋ: Селективно интермолекуларно слободно-радикално хлоровање 16.45—17.00

О-Ia-12 Ј. БОШЊАК, Ж. ЧЕКОВИЋ и М. Љ. МИХАИЛОВИЋ: Стереохемија фрагментационих производа који постају оксидативном фрагментацијом алкохола и декарбоксилацијом киселина 17.00—17.15

- O-Ia-13 Г. БОКИЋ и Ж. ЧЕКОВИЋ:** Разлагање алкил-хипохлорита помоћу металних јона 17.15—17.30
- O-Ia-14 З. БАРМАТИ, Д. БИЈЕЛИЋ и М. Ј. ГАШИЋ:** Оксидација полицикличних α -ацетокси-кетона помоћу пероксилина 17.30—17.45
- O-Ia-15 М. МИШИЋ-ВУКОВИЋ, Р. ИЛИЋ и М. РАДОЈКОВИЋ-ВЕЛИЧКОВИЋ:** Испитивање реакције кондензације несиметричних 1,3-дикетона са цијаноацетамидом 17.45—18.00
- O-Ia-15 М. ZUPAN I B. ŠKET:** Fluoriranje s ksenonovim difluoridom. Stereokemija adicije na fenil substituirane cikloalkene 18.00—18.15
- O-Ia-17 Љ. ДИМИТРИЈЕВИЋ и Ж. ЧЕКОВИЋ:** Механизам разлагања алкил-хидропероксида помоћу феро-сулфат-купри-ацетатног реагенса 18.15—18.30
- O-Ia-18 I. BELIČ, T. KASTELIC-SUHADOLC I R. KAVČIČ:** Organski peroksidi višjih alifatskih etrov 18.30—18.45
- O-Ia-19 F. KOVAČ I B. PLESNIČAR:** Kinetika i mehanizam termičkog razlaganja acetal hidrotrioksida 18.45—19.00

Секција Ib

Средњи амфиитеаиар

Председавајући: *Драгушин Колбах*

Секретар: *Маријејка Кидрич*

- O-Ib-1 B. STANOVNIK, M. TIŠLER, S. POLANC, R. J. PUGMIRE, J. C. SMITH I D. M. GRANT:** Struktura hidroksi-azoloazinov določena na osnovi ^{13}C NMR spektrov 16.30—16.45
- O-Ib-2 B. KOREN, B. STANOVNIK I M. TIŠLER:** 1,2,4-tiadiazoloazini, nov razred „no-bond resonance“ sistemov 16.45—17.00
- O-Ib-3 V. ČAPLAR, V. ŠUNJIĆ, F. KAJFEŽ I D. KOLBAH:** Asimetrična indukcija prilikom redukcije C=N veza u dihidro-1,4-oksazin-2-onima 17.00—17.15
- O-Ib-4 N. KOPRIVANAC, H. BALLI, J. JOVANOVIĆ-KOLAR, S. NEZIROVIĆ:** Sinteza i ispitivanje strukture novih boja reda triazatrimetincijanina 17.15—17.30
- O-Ib-5 I. TABAKOVIĆ, M. TRKOVNIK, K. TABAKOVIĆ I D. GALIJAŠ:** Anodne sinteze heterocikla 17.30—17.45
- O-Ib-6 I. TABAKOVIĆ, M. TRKOVNIK, Z. GRUJIĆ I M. DŽEPINA:** Ispitivanje redoks sistema: formazan-tetrazolijeva sol 17.45—18.00
- O-Ib-7 И. ЈАНЕВ и М. ЈАНЧЕВСКА:** Причини за нециклизација на некој 2,3-диалкилацил-хиноксалини при реакцијата со хидразин 18.00—18.15

О-1b-8 **Б. ЈОВАНОВИЋ**, М. МУШКАТИРОВИЋ и Ж. ТАДИЋ: Кинетика реакције термичке деалкилације 2,4-бис (α -фенилетиламино)-6-хлоро-*s*-триазина 18.15—18.30

О-1b-9 М. ПЕРГАЛ и К. ПОПОВ-ПЕРГАЛ: Хемија 2,4-диоксотиазолидина. Синтеза терцијарних амида 18.30—18.45

Секција II

Мали амфиитеатар

Председавајући: *Јелена Бојановић*

Секретар: *Золтан Бармаиш*

О-II-8 Н. ПЕРИШИЋ—ЈАЊИЋ, А. МУК и **Н. МАРЈАНОВИЋ**: Спектрофотометријско испитивање реакције баријума са неким реагенсима дериватима 2,7-bis-(азобензол)-хромотропне киселине 16.30—16.45

О-II-9 **Т. КОВАЋ**, **Ф. КАЈФЕЖ**, **Н. БЛАЖЕВИЋ** и **М. HAN-NOUN**: Regio i stereoselektivnost *in vitro* aromatskih oksigenacija enantiomernih 7-klor-1,3-dihidro-3-metil-5-fenil-(2H)-1,4-benzodiazepin-2-ona 16.45—17.00

О-II-10 **П. А. ПФЕНТ** и Д. ВИТОРОВИЋ: Паралелно испитивање реактивности нативног и делимично деградованог керогена према бромом као база за интерпретацију структуре 17.00—17.15

О-II-11 **Ј. ХРАНИСАВЉЕВИЋ**, **Р. КРИШТО** и Д. МИЉКОВИЋ: Преференцијално грађење инклузионих једињења дезоксихолне киселине са ароматичним угљоводоницима 17.15—17.30

О-II-12 М. ПЕРГАЛ и М. КЛЕЧИНА-ПОПОВИЋ: Испитивање метаболита у урину код људи лечених антабусом 17.30—17.45

О-II-13 **Ј. И. ВУЧЕТИЋ**, **М. М. ВРВИЋ** и **Б. М. ВУЈОВИЋ**: Карактеристике динамике активности *Thiobacillus* sp. на минералној подлози са тиосулфатом 17.45—18.00

О-II-14 **М. БАСТИЋ**, **Љ. БАСТИЋ** и **Ј. А. ЈОВАНОВИЋ**: Угљоводоници у домаћим биљним уљима 18.00—18.15

Среда

19. јануар 1977. године

Преподневни састанак

Велики амфиитеатар

Председавајући: *Бранко Ситановић*

Секретар: *Јован Миловановић*

— Пленарно предавање

BARRY M. TROST: Нови прилази и стратегије у органској синтези 9.00—10.00

О д м о р 10.00—10.30

— Пленарно предавање

MIHA TIŠLER: Transfer azota u organskim spojevima 10.30—11.30

О д м о р 11.30—11.45

Председавајући: *Боривоје Басић*

Секретар: *Војин Крсмановић*

— Секцијско предавање

ULRICH SCHMIDT: Дехидроамино-киселине 11.45—12.30

Поподневни састанак

Велики амфитијатар

Председавајући: *Младен Трковник*

Секретар: *Гордана Бончић-Царичић*

— Секцијска предавања

NEVENKA PRAVDIĆ: Stereokemija i reaktivnost nezasićenih aminošećera 14.30—15.15

ЖИВОРАД Д. ТАДИЋ: Проучавање термичке деалкилације алкиламино-деривата s-триазина 15.15—16.00

О д м о р 16.00—16.30

Рад по секцијама

Секција Ia

Велики амфитијатар

Председавајући: *Вишомир Шуњић*

Секретар: *Душанка Ђаков-Пејровић*

O-Ia-20 М. Љ. МИХАИЛОВИЋ, В. АНДРЕЈЕВИЋ и Ј. МИЛОВАНОВИЋ: Интрамолекулске циклизације 2-алкил-циклоалканола који садрже обичне прстенове 16.30—16.45

O-Ia-21 Љ. ЛОРЕНЦ, М. ДАБОВИЋ и М. Љ. МИХАИЛОВИЋ: Оксидације 5 α , 8 α - и 5 β , 8 α -дихидрокси-стероида 16.45—17.00

O-Ia-22 М. ГЛИГОРИЈЕВИЋ, Е. WENKERT и М. Ј. ГАШИЋ: Епимеризација стероидних алилних алкохола и структурна анализа њихових деривата помоћу ^{13}C NMR спектроскопије 17.00—17.15

- O-Ia-23 М. РАДОЈКОВИЋ-ВЕЛИЧКОВИЋ, М. МИШИЋ-ВУКОВИЋ и Ђ. М. ДИМИТРИЈЕВИЋ:** Проучавање реактивности диазофенилметана. I. Кинетика и механизам реакције у диметилформамиду. II. Кинетика и механизам реакције са етанолом катализоване мењачима јона 17.15—17.30
- O-Ia-24 М. ХРАНИСАВЉЕВИЋ-ЈАКОВЉЕВИЋ, В. ЦАЈА-ЕРЦЕГ и Ј. МИЉКОВИЋ-СТОЈАНОВИЋ:** Оксими моносахарида 17.30—17.45
- O-Ia-25 Д. МИНИЋ, М. ЂОСИЋ, Д. РАКИН, М. ОРЛОВ и З. БИНЕНФЕЛД:** Синтеза и проучавање O-(O-алкил-метил-фосфонил)-диацетилмоноксима 17.45—18.00
- O-Ia-26 Д. Ж. ПАВЛОВИЋ, С. С. САЛЦБЕРГЕР—ИВКОВИЋ и Ж. ЧЕКОВИЋ:** Фрагментација 2-оксимино-1,3-дикетона у присуству оргонофосфата 18.00—18.15
- O-Ia-27 М. СТЕФАНОВИЋ, Б. ШОЛАЈА и И. В. МИТОВИЋ:** Стереоселективна редукција и епоксидација стероидних конјугованих кетона у једној фази помоћу диизобутилалуминијумхидрида (Dibal-H) 18.15—18.30
- O-Ia-28 Н. LUND I I. ТАВАКОВИЋ:** Elektroliza ketona u Clemmensen-ovim uvjetima 18.30—18.45
- O-Ia-29 М. ЈАНЧЕВСКА и Б. СТОЈЧЕВА:** Проучавање на циклизацијата на некои Манихови бази 18.45—19.00
- O-Ia-30 I. МАТИЈАШИЋ:** Strukture nekih heterocikličnih spojeva 19.00—19.15

Секција Ib

Средњи амфицеатар

Председавајући: *Мирјана Хранисављевић-Јаковљевић*

Секретар: *Милан Дабовић*

- O-Ib-10 Љ. ЛОРЕНЦ, И. ЈУРАНИЋ и М. Љ. МИХАИЛОВИЋ:** Оксидације стероидних изоксазолидина 16.30—16.45
- O-Ib-11 М. ŽINIĆ, D. KOLBAN, F. KAJFEŽ I M. MIHALIĆ:** Sinteza hiralnih derivata 7-(α -karboksietil)-1,4-benzodiazepina s potencijalnim antiinflamatornim djelovanjem 16.45—17.00
- O-Ib-12 J. KOBE, N. LESKOVŠEK I M. HOHNJEC:** Uporaba 5- β -D-ribofuranozil (2H) tetrazola za sintezu pirazolovih in Δ^2 -pirazolinovih derivatov z 1,3-dipolarno cikloadicijom 17.00—17.15
- O-Ib-13 S. ĐOKIĆ, B. GAŠPERT, B. ŠIMUNIĆ, M. TOMIĆ I A. G. MAASBÖL:** Sinteza N-supstituiranih amida 2-okso-pirolidina 17.15—17.30
- O-Ib-14 М. БОГАВАЦ, Л. АРСЕНИЈЕВИЋ и В. АРСЕНИЈЕВИЋ:** Употреба тетрахидропиранил-естара и других естара-ацилала γ -бромованих киселина у реакцији Реформатског 17.30—17.45

- O-Ib-15 I. TABAKOVIĆ, M. TRKOVIĆ, Z. GRUJIĆ I I. GAON:** Sinteze sa elektrokemijski generiranim nascentnim kinonima 17.45—18.00
- O-Ib-16 M. TRKOVIĆ, N. ŽIVKOVIĆ, M. KULEŠ I D. JOVANOVIĆ:** Reakcije 3-(ω -bromoacetil)-4-hidroksikumarina 18.00—18.15
- O-Ib-17 M. TRKOVIĆ, I. TABAKOVIĆ, Z. GRUJIĆ Z. STUNIĆ I A. BANJAC:** Sinteza heterocikličnih spojeva iz 3-cina-
moil-4-hidroksikumarina 18.15—18.30
- O-Ib-18 M. TRKOVIĆ, I. TABAKOVIĆ, D. KITAN, B. BOBAREVIĆ I H. DŽANIĆ:** Sinteze nekih novih pirazola i piri-
dinopirazola na bazi 3-acetil-4-hidroksikumarina 18.30—18.45
- O-Ib-19 M. TRKOVIĆ, R. ĐURĐIĆ I A. DELJAC:** Sinteza nekih furo- i pirolobenzopirana 18.45—19.00
- O-Ib-20 Л. АРСЕНИЈЕВИЋ, С. ЂЕТКОВИЋ, М. БО-
ГАВАЦ И В. АРСЕНИЈЕВИЋ:** Синтеза неких потпуно или пар-
цијално хидрираних изоиндола 19.00—19.15

Секција II

Мали амфиитеатар

Председавајући: *Бојана Грујић-Ињац*

Секретар: *Јоже Форшек*

- O-II-15 Љ. БАСТИЋ, М. БАСТИЋ И Ј. А. ЈОВАНОВИЋ:** Стероли у уљу бундевке коштице 16.30—16.45
- O-II-16 В. РАШКОВИЋ, И. ДЕЖАРОВ И С. МАРИН-
КОВИЋ:** Трегирање РАН влакана сумпордиоксидом код при-
премања угљеничних влакана 16.45—17.00
- O-II-17 К. ЂОРЂЕВИЋ И Б. ГРУЈИЋ-ИЊАЦ:** Прилог проучавању масних киселина крвног серума особа оболелих од инфаркта миокарда 17.00—17.15
- O-II-18 К. ЂОРЂЕВИЋ И Б. ГРУЈИЋ-ИЊАЦ:** Прилог проучавању протеинских фракција крвног серума особа оболелих од инфаркта миокарда 17.15—17.30
- O-II-19 Д. МИЉКОВИЋ, Н. ВУКОЈЕВИЋ, К. КУХАЈДА И М. ТЕРЗИН:** Проучавање реакције диметиламина са 1,6 : 2,3-
дихидро-4-дезоксид- β -D-рибохексопиранозом 17.30—17.45

- O-II-20 M. HORVAT, S. ČAJAVEC, M. JAKOVINA, M. PEJČIĆ I D. KORUNČEV:** Priprava i antibakterijsko djelovanje nekih supstituiranih 1-aril-pirido(2,3-d)-4(1H)-pirimidona 17.45—18.00
- O-II-21 M. HORVAT, S. ČAJAVEC, M. PEJČIĆ, M. JAKOVINA I D. KORUNČEV:** Priprava nekih derivata 2-fenil-4-amino-5-metoksimetil-7-metil pirido(2,3-d) pirimidina i njihovo antibakterijsko djelovanje 18.00—18.15
- O-II-22 Š. ŠPAVENTI I M. TARLE:** Ispitivanje receptorskog vezanja hormona štitnjače 18.15—18.30

XX САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРБИЈЕ

I. НЕОРГАНСКА ХЕМИЈА

Уторак

18. јануар

Сала 2

Председавајући: *Томислав Јањић*

Секретар: *Емил Милосављевић*

I-1. Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ и Д. МАЛЕШЕВ: Испитивање комплексних једињења фенола са $Ti(IV)$ и $U(VI)$ 9.00—9.15

I-2. В. ПОПОВ, Л. Б. ПФЕНТ и Т. Ј. ЈАЊИЋ: Проучавање хомогених равнотежа у киселим растворима кобалт(II)-, никал(II)-, олово(II)- и жива(II)-EDTA-комплекса 9.15— 9.30

I-3. Т. Ј. ЈАЊИЋ и Л. Б. ПФЕНТ: Проучавање хетерогених равнотежа у системима бакар(II)-, цинк(II)- и кадмијум(II)-EDTA-комплекса 9.30— 9.45

I-4. М. Б. БЕЛАП, М. ПАСТОР и Ј. Р. СОЛУЈИЋ: Синтеза и карактеризација тринитро-глицилглицинато-кобалтата(III) и геометријских изомера нитро-глицилглицинато-глицинато-кобалтат(III)-комплекса 9.45—10.00

I-5. М. Б. БЕЛАП и Д. ПАУНОВИЋ: Синтеза и геометријски изомеризам диглицинато-(β -амино-изобутирато)-кобалт(III)-комплекса 10.00—10.15

I-6. С. Р. НИКЕТИЋ: Конформациона анализа трис(етилендиамин)-кобалт(III) и трис(2,3-диаминобутан)-кобалт(III) комплекса 10.15—10.30

I-7. С. Р. НИКЕТИЋ, Н. М. КОСТИЋ и М. Б. БЕЛАП: Нови мешовити глицинато/ β -аланинато кобалт(III) комплекси 10.30—10.45

I-8. В. ЛЕОВАЦ: Координациона једињења $Cu(II)$ са S-метилтиосемикарбазоном салицилалдехида 10.45—11.00

О д м о р

11.00—11.30

- I-9. М. Б. БЕЛАП и В. Д. ЈЕВТИЋ:** Бинуклеарни двомотовни комплекси тровалентног кобалта с аминокиселинама 11.30—11.45
- I-10. М. Б. БЕЛАП, С. М. НЕШИЋ, Б. А. КАМБЕРИ и П. Н. РАДИВОЈША:** Одређивање апсолутне конфигурације оптичких изомера *cis-cis-cis*-динитро-бис(амино-ацидато)-кобалтат(III)-комплекса 11.45—12.00
- I-11. М. Б. БЕЛАП, М. Ј. МАЛИНАР, С. САРИЋ, Т. Ј. ЈАЊИЋ и П. Н. РАДИВОЈША:** Однос R_M -вредности кобалт(III)-комплекса и броја угљеникових атома у координованим аминокиселинским лигандима 12.00—12.15
- I-12. В. ЛЕОВАЦ:** Координациона једињења кобалта и никла са *S*-метилтиосемикарбазидом и *S*-метилтиосемикарбазоном ацетона 12.15—12.30
- I-13. М. LAČAN, I. SUŠNIK-RYBARSKI, H. DŽANIĆ и Е. MESIĆ:** Sinteza novih metalohelata 6.aril-3-aroil-4-hidroksi-2-pirona sa Cu(II), Ni(II), Co(II) i Mg(II) 12.30—12.45
- I-14. П. САПУНОВ и Б. ПАВЛОВСКИ:** Добијање лаке непечене силике са хидросиликатном везом 12.45—13.00
- I-15. В. ПАНТОВИЋ, Н. ЛЕКОВИЋ и М. ТОМИЋ:** Утицај додатка стакла $CdO - V_2O_5 - SiO_2$ на особине керамике на бази система $BaTiO_3 - CaSnO_3$ 13.00—13.15
- I-16. Д. Ј. РАДАНОВИЋ и В. Е. DOUGLAS:** Карактерисање родијум(III) комплекса етилен-диамин- N,N' -дисирћетне- N,N' -ди-3-пропионске киселине 13.15—13.30
- I-17. Н. Б. МИЛИЋ и G. ELL KASS:** Хидролиза уранил-јона у 3,0 М(К)Cl средини 13.30—13.45
- I-18. Н. Б. МИЛИЋ и G. ELL KASS:** Хидролиза јона 3,0 М (Na)Cl средини 13.45—14.00
- I-19. М. Б. МИЛИЋ:** Разматрање утицаја јонске средине на хидролизу јона метала приступом правила линебрних промена слободне енергије 14.00—14.15

II. ФИЗИЧКА ХЕМИЈА

Понедељак

17. јануар

Поподневни састанак

Сала 2

Председавајући: *Слободанка Велковић*

Секретар: *Љиљана Радовић*

- II-1. Н. РАДОЈКОВИЋ, А. ТАСИЋ, Д. ГРОЗДАНИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ и Д. МАЛИЋ:** Интерпретација међумолекулских интеракција у неидеалним тернерним системима неелектролитских раствора емпиријског корелационог допунске запремине 15.00—15.15

- II-2. А. МИХАЈЛОВ, Б. ЂОРЂЕВИЋ и А. ТАСИЋ:** Утицај молекулских параметара на одређивање константи у једначинама стања при израчунавању термодинамичких величина чистих супстанци и њихових смеша 15.15—15.30
- II-3. В. БОГДАНОВИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, А. ТАСИЋ и Д. ГРОЗДАНИЋ:** Предсказивање равнотежних података системе етилен-полиетилен при високим притисцима 15.30—15.45
- II-4. О. Ж. ЈОВАНОВИЋ-КОВАЧЕВИЋ:** Хемијске последице реакције узмака у чврстим системима 15.45—16.00
- II-5. О. МИЛАНКО, Љ. РАДОЊИЋ и М. ЈАНЧИЋ:** Испитивање фазног раздвајања у олово-боратном систему 16.00—16.15
- II-6. Љ. КНЕЖЕВИЋ и О. ЈАНКОВИЋ:** Сорпција ^{60}Co на илитским глинама 16.15—16.30
- II-7. Н. МИРКОВИЋ:** Утицај макропорозитета на механичка својства активног угља 16.30—16.45
- II-8. П. АРАНЂЕЛОВИЋ и З. ЂУК:** Испитивање сорпције водоник-сулфида из природног гаса на активном угљу 16.45—17.00
- О д м о р 17.00—17.30
- II-9. Љ. БАКОВИЋ, П. ДОКИЋ и И. ВРАНИЋ:** Адсорпција нејоногеног емулгатора на површини капљица код емулзија у/в 17.30—17.45
- II-10. С. КОКОРА и С. ВЕЉКОВИЋ:** Кинетика површинских реакција на Al_2O_3 17.45—18.00
- II-11. М. РАДОЈКОВИЋ, М. ЈАНЧИЋ и Љ. РАДОЊИЋ:** Проучавање феномена реактивне дифузије у систему MnGe 18.00—18.15
- II-12. В. АЛИМПИЋ, М. ЈАНЧИЋ и И. ОРЛОВИЋ:** Испитивање образовања нових фаза у систему Ni-P 18.15—18.30
- II-13. Т. Ј. ЈАЊИЋ и Е. Б. МИЛОСАВЉЕВИЋ:** Двофазни пуферски системи 18.30—18.45

Уторак

18. јануар

Поподневни састанак

Сала 7

Председавајући: Драган Веселиновић

Секретар: Сиврахиња Зечевић

- II-14. В. Д. ЈОВИЋ, А. Р. ДЕСПИЋ и М. ЂОРОВИЋ:** Резонантне особине електрохемијског система повезаног са индуктивним калемом 15.00—15.15

II-15. Б. ЈОВАНОВИЋ, С. ЗЕЧЕВИЋ, Д. ДРАЖИЋ и А. Р. ДЕСПИЋ: Електрохемијске особине неких нових тернерних и кватернерних легура са алуминијумом као основом 15.15—15.30

II-16. Г. А. ДУНКИЋ и Д. Ђ. КРСТИЋ: Утицај концентрације гвожђа у електролиту и катодне густине струје на хемијски састав декоративне електролитичке никал-гвожђе легуре, катодну поларизацију, катодно искоришћење струје и заштитн особине на челику у декоративном систему превлака бакар-никал/гвожђе — никал микропор. — хром 15.30—15.45

II-17. Р. Р. АЦИЋ, Љ. В. МИТРОВИЋ, М. Д. СПАСОЈЕВИЋ и А. Р. ДЕСПИЋ: Електрокатализа монослојевима метала: оксидација мравље киселине на паладијуму 15.45—16.00

II-18. П. ПУТАНОВ, М. ЈОВАНОВИЋ и О. СЕЛАКОВИЋ: Изучавање интеракције платина — носач код реформинг катализатора 16.00—16.15

II-19. Б. Р. АЛЕКСИЋ, Б. Д. АЛЕКСИЋ, Н. Н. ЈОВАНОВИЋ и М. Ј. ДОШЕН: Испитивање својстава редукованих катализатора за примарну коверзију природног гаса са воденом паром 16.15—16.30

II-20. П. ПУТАНОВ, Б. БУКАНОВИЋ и Г. ВАЛЧИЋ: Услови одигравања процеса активације ванадијумског катализатора 16.30—16.45

II-21. П. ПУТАНОВ, Б. БУКАНОВИЋ, М. ДОЈЧИНОВИЋ и Г. ВАЛЧИЋ: Упоредне карактеристике нискотемпературног и термостабилног типа ванадијумског катализатора 16.45—17.00

О д м о р 17.00—17.30

II-22. П. ПУТАНОВ и М. ГЕНОВА: Испитивање утицаја K/V односа и трајања термичког третмана на брзину интеракција активне каталитичке масе и носача у систему $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ 17.30—17.45

II-23. П. ПУТАНОВ и Р. МАРИНКОВИЋ-НЕДУЧИН: Испитивање утицаја повишене температуре и атмосфере на структуру $CoO-MoO_3-Al_2O_3$ и $BiO-MoO_3-Al_2O_3$ катализатора за хидродесулфуризацију 17.45—18.00

II-24. П. ПУТАНОВ и Р. МАРИНКОВИЋ-НЕДУЧИН: Детаљније испитивање структурних промена катализатора за хидродесулфуризацију помоћу моделних система 18.00—18.15

II-25. П. ПУТАНОВ и Г. ЛОМИЋ: Испитивање текстураљних особина тернерног моделног система $CuO-ZnO-Al_2O_3$ као моделног система нискотемпературног катализатора за конверзију угљенмооксида воденом паром 18.15—18.30

II-26. Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ, Д. МАРКОВИЋ, Д. ЈОВАНОВИЋ и М. ЈЕРЕМИЋ: Испитивање система феноли — концентрална сумпорна киселина 18.30—18.45

II-27. Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ и Д. МАРКОВИЋ: Испитивање реакције хидроксibenзена и концентроване сумпорне киселине 18.45—19.00

III. АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА

Уторак

18. јануар

Преподневни састанак

Сала 7

Председавајући: *Момир Јовановић*

Секретар: *Љубица Фоић*

III-1. В. ВАЈГАНД, Р. ЦУДОВИЋ и Р. МИХАЈЛОВИЋ: Комбинована потенциометријско-кулометријска метода за одређивање рК вредности база у анхидриду сирћетне киселине 9.00— 9.15

III-2. В. ВАЈГАНД, Т. ПАСТОР и В. АНТОНИЈЕВИЋ: Примена електрохемијски генерисаних оксидационих средстава за кулометријско одређивање тиоеједињења у неводеној средини 9.15— 9.30

III-3. В. ВАЈГАНД, Т. ПАСТОР и В. АНТОНИЈЕВИЋ: Испитивање услова за кулометријске редокс титрације хидразина и неких његових деривата у неким неводеним растварачима 9.30— 9.45

III-4. Б. Д. ВУЧУРОВИЋ и М. С. ЈОВАНОВИЋ: Ефекат поларизације бизмутових електрода на облик биамперометријских титрационих кривих 9.45—10.00

III-5. М. А. СЕКХЕТА, Г. А. МИЛОВАНОВИЋ и Т. Ј. ЈАЊИЋ: Кинетичко одређивање трагова молибдена(VI) и волфрама(VI) на основу њиховог каталитичког дејства на оксидацију азорубина-S водоник пероксидом 10.00—10.15

III-6. М. ТОМАШЕВИЋ-ЧАНОВИЋ и Д. ПУПЕЗИН: Потенциометријско одређивање алуминијума у кварцном песку и силикатима 10.15—10.30

III-7. М. ТОМАШЕВИЋ-ЧАНОВИЋ и Д. ПУПЕЗИН: Одређивање флуора у бокситу, глиници и црвеном муљу са флуоридном електродом 10.30—10.45

III-8. Р. ИГОВ, В. ВАЈГАНД, М. ЈАРЕДИЋ и Т. ПЕЦЕВ: Одређивање ултрамикро количина Со(II) каталитичком оксидацијом натријумове соли 1,2-нафтохинон-4-сулфокиселине(2-тиосемикарбазона) водоникпероксидом 10.45—11.00

О д м о р 11.00—11.30

III-9. Р. ИГОВ, В. ВАЈГАНД, М. ЈАРЕДИЋ и Г. МИЛЕТИЋ: Одређивање ултрамикро количина Со(II) каталитичком оксидацијом 1,4-диоксиантрахинона водоникпероксидом 11.30—11.45

III-10. В. КРСНИК-ФУРТУЛА, Ч. РАДЕНОВИЋ и Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ: Испитивање хранљивог раствора за гајење биљке *zea mays* јон-селективним електродама 11.45—12.00

III-11. М. РАТКОВИЋ-СЈАУШ, Ч. РАДЕНОВИЋ и М. ШУШИЋ: Испитивање динамике усвајања калцијумових и магнезијумових јона у систему: хранљиви раствор — корен биљке *zea mays* јон-селективним електродама 12.00—12.15

IV. ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО

Среда

19. јануар

Преподневни састанак

Сала 7

Председавајући: *Милан Мишировић*

Секретар: *Светиомир Цвијовић*

IV-1. Г. ПОПОВИЋ и Д. СИМОВИЋ: Упрошћена Rayleigh-ева једначина као основа за прорачун дисконтинуалне мултикомпонентне ректификације 9.30—9.45

IV-2. М. БУРИЋ, Р. ПАУНОВИЋ и М. НОВАКОВИЋ: Интегратор са скалом за одређивање фактора облика код зрачења 9.45—10.00

IV-3. Ј. САВКОВИЋ-СТЕВАНОВИЋ, Д. СИМОНОВИЋ и Г. ПОПОВИЋ: Испитивање Murch-ове једначине експерименталним одређивањем Н.Е.Т.Р. у лабораторијској ректификационој колони са пуњењем 10.00—10.15

IV-4. Ј. САВКОВИЋ-СТЕВАНОВИЋ, Г. ПОПОВИЋ и Д. СИМОНОВИЋ: Ригорозни и апроксимативни модели за прорачун минималног рефлуксног односа при ректификацији мултикомпонентних смеша 10.15—10.30

IV-5. Ж. ЖИВАНОВ, Е. КАРЛОВИЋ и Д. МИШКОВИЋ: Континуална флотација хидроксида бакра 10.30—10.45

IV-6. Ж. ЖИВАНОВ, Д. МИШКОВИЋ и Р. ФИЛИПОВИЋ: Утицај температуре на флотацију хидроксида бакра помоћу натријумпарадодецилбензолсулфоната 10.45—11.00

О д м о р 11.00—11.30

IV-7. Ж. ЖИВАНОВ, Н. НИКОЛИЋ, Д. МИШКОВИЋ, Р. ФИЛИПОВИЋ и Е. КАРЛОВИЋ: Утицај рН и натријум-р-додесилбензолсулфоната на величину честица хидроксида бакра 11.30—11.45

- IV-8. В. ГАЛОГАЖА и М. МИТРОВИЋ:** Модификовање методе за одређивање специфичних површина помоћу адсорпције јода из раствора и њена примена на одређивање специфичне површине Na_2CO_3 при термичком разлагању NaHCO_3 11.45—12.00
- IV-9. М. В. МИТРОВИЋ, Л. В. КНЕЖИЋ и С. Д. ЦВИЈОВИЋ:** Мешач-филтар — нови приступ екстракцији течностечно 12.00—12.15
- IV-10. М. МИТРОВИЋ, Л. КНЕЖИЋ и Б. ТЕШИЋ:** Сепарација органских смеша реверзном осмозом као вишестепени процес 12.15—12.30
- IV-11. С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ и М. РАДОВАНОВИЋ:** Предлог основне номенклатуре и терминологије операција и уређаја за физичко пречишћавање гасова 12.30—12.45

V. МЕТАЛУРГИЈА

Понедељак

17. јануар

Поподневни састанак

Сала 7

Председавајући: *Боривоје Мишовић*

Секретар: *Илија Илић*

- V-1. D. PINURA и R. ČURČIĆ:** Prilog dezoksidaciji čelika aluminijem 15.30—15.50
- V-2. X. МЕХМЕТИ:** Убрзавање поступка нитрирања додатком кисеоника код кратковременог гасног нитрирања 15.50—16.10
- V-3. Н. МИШКОВИЋ, Е. РОМХАЊИ и С. ПЕЈЧИЋ:** Примена микроструктурне методе за одређивање напрегнуто-деформисаног стања 16.10—16.30
- V-4. Н. ЛАЗАРЕВИЋ, В. МИЛЕНКОВИЋ и М. РОГУЛИЋ:** Одређивање топлотног ефекта хладног извлачења прорачунавањем рада деформације 16.30—16.50
- О д м о р 16.50—17.20
- V-5. Љ. НЕДЕЉКОВИЋ, Б. МИШКОВИЋ и М. ЂУРОВИЋ:** Анализа утицаја важнијих пераметара ваљања на ширење алуминијума при површинској деформацији 17.20—17.40
- V-6. А. БАБИЋ, В. МИЛЕНКОВИЋ и М. РОГУЛИЋ:** Утицај режима хладне обраде на двостепено термичко таложење легуре AlMgSiCu 17.40—18.00

- V-7. В. ШИЈАЧКИ, Н. ВИДОЈЕВИЋ, и М. РОГУЛИЋ:** Термомеханичка обрада легуре бакра са 0,4% хрома поступком: каљење — термичко таложeње — хладна пластична деформација — термичко таложeње (одгревање) 18.00—18.20
- V-8. М. ГРУЈЧИЋ и Ђ. ДРОБЊАК:** Portevin — Le Chatelier-ов ефекат у легури AlZn 18.20—18.40
- V-9. З. НИКОЛИЋ:** Термодинамичка анализа утицаја заштитне атмосфере на садржај кисеоника у бакуру 18.40—19.00

VI. ТЕКСТИЛНА ХЕМИЈА И ТЕХНОЛОГИЈА

Среда

18. јануар

Преподневни састанак

Сала 2

Председавајући: *Васа Мијовић*

Секретар: *Пејтар Шкундрић*

- VI-1. С. МИЛОСАВЉЕВИЋ и Ј. ПЕТРОВИЋ:** Кидљивост пређе у процесу намотавања на прстенастим пределицама 10.00—10.15
- VI-2. Д. ЦОКИЋ:** Заштита против запаљивости различито обрађених памучних тканина 10.15—10.30
- VI-3. М. Д. НИКОЛИЋ:** Одређивање неравномерности нетканних иглованих текстилних материјала 10.30—10.45
- VI-4. М. Д. НИКОЛИЋ:** Механичка деградација влакнастих елемената у процесу формирања иглованог нетканог текстилног материјала 10.45—11.00
- О д м о р 11.00—11.30
- VI-5. С. МАТИЋ и Р. ЈОВАНОВИЋ:** Утицај типа вуне на понашање плетенина различитих преплетаја 11.30—11.45
- VI-6. С. МИЛОСАВЉЕВИЋ:** Утицај природне инсолације на својства памучне пређе 11.45—12.00
- VI-7. С. МАТИЋ и В. МИЈОВИЋ:** Преплетај вунених плетенина и њен утицај на способност ношења плетених производа 12.00—12.15
- VI-8. Д. ЦОКИЋ:** Утицај композиције боје на трансфер штампање 12.15—12.30
- VI-9. Ј. Д. МАКСИМОВИЋ и С. Ц. МАКСИМОВИЋ:** Вештачка артерија од полиестерског текстурираног предива 13.20—12.45
- VI-10. В. МИЛЕТИЋ и В. МИЈОВИЋ:** Примена кон-
та у предioniци кардираног памука 12.45—13.00

**ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ
О ОРГАНСКОЈ ХЕМИЈИ**

ИЗВОДИ РАДОВА

ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА

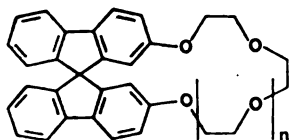
HIRALNI JONOFORI

VLADIMIR PRELOG

Institut za organsku hemiju, Federalna tehnička velika škola, Ciriħ, Švajcarska

Definicija jonofora i njihova uloga u hemiji i biologiji. Prirodne i umjetne lipofilne membrane i jonofori. Prirodni specifički jonofori: makrotetrolidi i drugi polieteri, depsiptidi i peptidi. Sintetski jonofori: mono- i biciklički polieteri („krune“) i analogna jedinjenja. Prirodni hiralni jonofori: desvalinoboromicin. Cram-ovi sintetski hiralni hromofori.

Sinteza, apsolutna konfiguracija i osobine makrocikličkih polietera tipa I i II s 9,9'-spirobifluorenom kao hiralnom komponentom. Rendgenska struktura jonofora tipa II.

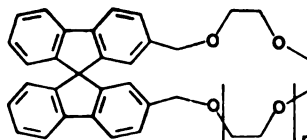


n = 1

n = 2

n = 3

I



n = 1

n = 2

n = 3

II

Elektrohemijske metode za istraživanje specifičnosti i stereospecifičnosti jonofora pomoću tekućih lipofilnih membrana. Odnos između strukture jonofora i njihovih osobina. Strategija za buduće radove.

СЕСКВИТЕРПЕНСКИ ЛАКТОНИ НЕКИХ ЈУГОСЛОВЕНСКИХ БИЉНИХ ВРСТА

МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ

*Природно-математички факултет Универзитета у Београду
и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

Сесквитерпенски лактони, као секундарни производи у биљкама (>1%) — који се у биогенетичком погледу могу извести из фарнезил-пирофосфата, иако даља биооксидација из сесквитерпена у лактоне није стриктно потвр-

ђена — представљају интересантне производе у хемијском, хемотаксономском и физиолошком погледу, са још недовољно проученом улогом у биљном свету. У односу на угљеников скелет сесквитерпенски лактони спадају у седам главних структурних класа: 1. Сантанолити, 2. Гвајанолити, 3. Псеудогвајанолити, 4. Гермакранолити, 5. Еремофилаболити, 6. Ксантанолити и 7. Кадинанолити, које смо ми открили.

У току наших систематских хемотаксономских и филогенетичких истраживања југословенске флоре испитали смо све југословенске врсте *Artemisia* (фам. *Compositae*) на садржај сесквитерпенских лактона и то: *A. abrotanum*, *A. annua*, *A. absinthium*, *A. campestris*, *A. camphorata*, *A. drancunculus*, *A. herba-alba*, *A. maritima*, *A. vulgaris*, *A. scoparia* и *A. pontica*, *Ambrosia artemisiifolia*. Поред тога испитали смо и врсту *Laserpitium siler* L. (фам. *Umbelliferae*).

Изоловање је вршено хроматографијом пречишћених хлороформских екстракта, а структуре одређиване углавном спектралним карактеристикама (NMR, MS, IR, UV, CD), а за нов тип карданолита урађена је и анализа помоћу X-зракова. Исто тако изведен је читав низ хемијских реакција као потврда структуре.

Инфраспецифичне варијације сесквитерпенских лактона наших врста *Artemisia* које су утврђене поређењем са другим објављеним резултатима могу се у извесним случајевима применити на таксономске проблеме и проблеме еволуције у вези са дистрибуцијом. Нови кадинанолити из *A. annua* свакако иду овом у прилог, иако се не ради ни о каквој подврсти или ендемској врсти. Ова истраживања која иду ка повезивању морфолошких, цитолошких и хемијских чињеница неке биљке у једну целину су ипак још увек врло дискутабилне и често са дивергентним схватањима: од одрицања сваке значајне улоге секундарних принципа биљака као што су сесквитерпенски лактони или флавоноли, па чак и алкалоиди, па до преувеличавања њихове улоге као јединог критеријума за таксономско одређивање.

На примеру који смо даље испитивали то је јасно види. То је врста *Laserpitium siler* L. (фам. *Umbelliferae*), из које биљке смо изоловали сесквитерпенске лактоне гвајанолитне серије, и то све досада познате лактоне, и један нов, који се међусобом разликују у киселинском остатку у C—11. Наиме чешки аутори (Herout, Samek и др.) у низу радова објављених у времену од 1968. до 1973. године, испитујући бугарску и словеначку врсту *Laserpitium siler* L., смело закључују да је киселински остатак у C—11, β,β -диметилакрилна киселина типичан за бугарску врсту (монтанолит, силеролит), а остатак ангеличне киселине типичан за словеначку врсту (изомонтанолит, ацетилизомонтанолит). Ми смо међутим изоловали све познате лактоне, тј. и оне естерификоване β,β -диметилакрилном киселином и ангеличном киселином и један нов лактон који садржи два остатка ангеличне киселине у једној нашој врсти убраној на Тари коју смо назвали *шаролит*.

Међутим, чињеница је да се без обзира на утицај околине и развитка, у роду *Laserpitium* јављају искључиво ретки 11-хидрокси-гвајанолити, док се у роду *Artemisia* јављају гермакранолити, еусдеманолити и гвајанолити, а у роду *Ambrosia* поред ових и псеудогвајанолити. Стога се ови принципи могу евентуално употребити и за карактеризацију таксономске врсте.

Поред сесквитерпенских лактона, у току наших истраживања изоловали смо и одредили структуре читавом низу других секундарних производа у биљкама.

ХЕМИЈА МЕМБРАНСКО-АКТИВНИХ ПЕПТИДА

Ј. А. ОВЧИНИКОВ

Институт за биоорганску хемију „М. М. Шемјакин“ Академије Наука СССР, Москва, СССР

У току последњих 10 година појавила се и јако развила нова област хемије пептида, која има за циљ проучавање мембрано-активних комплекса. Супстанце ове групе имају способност да вежу металне јонове у растворима, што је резултат стереоконтролисаних реакција с неким карбонилним групама пептидне грађе: јоновима се при томе задржавају у молекуларној зони комплекса, захваљујући јаким интеракцијама типа јон-дипол. Награђени комплекси имају висок степен липофилности и лако се уводе у липидне зоне вештачких и биолошких мембрана. Наведена особина лежи у основи способности пептид-комплексона да индукују јонску пропустљивост мембрана, па су због тога добили назив јонофори.

По принципу свога дејства јонофори се деле на две основне класе: супстанце-преносиоци и супстанце које граде јон-пропустљиве парове или „канале“. Међу јонофорима-преносиоцима централно место заузимају депсипептидни антибиотици групе валиномицина и ениатина В, а најбоље проучени представници „каналног“ типа су грамицидини А, В и С.

У раду се разматрају хемијска, физичко-хемијска и биолошка својства наведених мембрано-активних пептида. Нарочита пажња се посвећује просторној структури и њеној вези с молекуларним механизмом биолошког дејства.

На основу добивених резултата разматрају се општа питања везивања јонова алкалних метала у биолошким системима.

IZOTOPI VODIKA U STUDIJU REAKCIJSKIH MECHANIZAMA

DIONIS E. SUNKO

Zavod za organsku kemiju i biokemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb

Otkriće da masa atoma uslijed kvantizacije molekularnog gibanja može utjecati na kemijska svojstva, nailazi na sve veću primjenu u studijama mehanizama organsko-kemijskih reakcija. Budući da je omjer masa najveći kod izotopa vodika, to je on i najprikladniji element za takva istraživanja koja su karakterizirana vrlo uspješnom interakcijom eksperimenata i teorije. Na osnovama Born—Oppenheimer-ove aproksimacije, a u okviru teorije apsolutnih brzina reakcija, razrađen je formalizam po kojem su odnosi konstanti brzina reakcija izraženi kao promjene potencijalnih konstanti reaktanata, odnosno aktiviranog kompleksa. Te promjene povezane su s promjenama geometrije odgovarajućih stanja.

Ova će rasprava biti ograničena na prikaz nekih novijih rezultata istraživanja izotopnih efekata u reakcijama karboniumionskog tipa. Između tzv. sekundarnih deuterijskih izotopnih efekata β -efekti su izgleda vrlo kompleksne prirode. Pri njihovom izučavanju treba uzeti u obzir hiperkonjugativne, induktivne, steričke i anhimeričke efekte, kao i uticaj otapala. Iz konformacijske ovisnosti ovih efekata ustanovljena je dominantna uloga hiperkonjugacije. Kvantitativna evalu-

acija β -efekata, s obzirom na geometriju prijelaznog stanja, bila je otežana poteškoćama u razlučivanju hiperkonjugacije od ostalih gore spomenutih efekata, kao i pomanjkanjem zadovoljavajuće korelacije s diedarskim kutom što ga tvore C-H(D) veza i prazna p-orbitala na kationskom centru.

Pretpostavljajući da kutna ovisnost slijedi tzv. „ $\cos^2 \theta$ pravilo“, kao što je to slučaj kod vicinalnih nmr konstanti sprege, razrađena je jedna nova empirijska korelacija na osnovu koje se može izvršiti procjena veličine diedarskog kuta kao funkcije veličine eksperimentalno određenih efekata. Iz ove kutne ovisnosti mogu se izvesti zaključci o geometriji solvolitskih prijelaznih stanja. U svim navedenim primjerima gdje su sekundarni supstrati reagirali istim mehanizmom, kao i terciarni α -metil derivati, primijećeno je dobro slaganje računatih i eksperimentalnih vrijednosti. Ovo također ukazuje da su razlike u solvatacijskim efektima između sekundarnih i terciarnih supstrata, čini se, male. U tom slučaju široko područje primijećenih CH₃/H odnosa brzina moglo bi se pripisati razlikama u hiperkonjugativnoj stabilizaciji dotičnih sekundarnih kationa.

Osim toga, pokazalo se mogućim evaluirati efekte koji su uzrokovani participacijom susjednog vodika i/ili ugljika. Izgleda da semiempirijske metode poput MINDO/2 bolje reproduciraju eksperimentalne rezultate od *ab initio* računa kao što je npr. STO-3G.

Bolje poznavanje svih odgovarajućih faktora nedvojbeno je potrebno prije no što će biti moguće ustanoviti egzaktnu kvantitativnu odnose. Opisana metoda može, međutim, kao aproksimacija biti od koristi ne samo u konformacijskoj analizi, već i pri određivanju anhimerne i/ili nukleofilne participacije u solvolitskim reakcijama sekundarnih supstrata.

Ova su istraživanja bila potpomognuta sredstvima *National Institutes of Health, Bethesda, Md., U.S.A.* putem ugovora br. 02-011-1 kao i sredstvima Savjeta za naučni rad SR Hrvatske.

НОВИ ПРИЛАЗИ И СТРАТЕГИЈЕ У ОРГАНСКОЈ СИНТЕЗИ

BARRY M. TROST

Хемијски одсек Висконсинског Универзитета, Медисон, Висконсин, САД

Два важна аспекта органске синтезе су (1) стварање молекулског скелета и (2) подешавање оксидационог ступња. Да би се ова два подручја успешно развијала потребно је разрадити нове методе којим би се контролисала стереохемија (како у релативном тако и у апсолутном смислу) и хемоспецифичност. Говориће се о новим резултатима у овим областима. Биће речи о употреби циклобутил-derivата као синтетичким интермедијерима, а специјално о новим начинима за секоалкиловање, што је омогућило добивање верукарина, агенаса са анти-туморским дејством. Познавање циклобутенске хемије довело је до новог прилаза премошћеним бицикло- [3.1.n] — дериватима с многостраном функционалношћу, и омогућило добивање новог анулационог реагенса за стварање шесточланих прстенова, помоћу којег се, на бази новог принципа, може контролисати регијохемија циклоадиционих реакција.

Говориће се о употреби сумпора за хемоспецифично подешавање оксидационог стања угљеника, о новом прилазу 1,2-дикетонима и о регијоспецифичној синтези диосфенола. Биће речи о новим методама за отварање

прстенова, а нарочито о могућности за подешавање оксидационог ступња угљеника у α -, β - и γ -положају према карбонилној групи са истовременим раскидањем прстена.

У последњем делу предавања биће приказана употреба прелазних метала као реагенаса синтетичке контроле, а с тим у вези хемоспецифично и стереоспецифично стварање молекулске архитектуре. Примена ових нових метода објасниће се на примерима из стероидне и алкалоидне хемије.

TRANSFER AZOTA U ORGANSKIM SPOJEVIMA

MIHA TIŠLER

*Oddelek za kemijo, Fakulteta za naravoslovje
in tehnologijo, Univerza v Ljubljani, Ljubljana*

Transfer azota između organskih spojeva od naročito je interesa u biokemijskim procesima, kao što su sinteze amino-kiselina putem transaminacije. U organskoj sintezi, upotreba različitih kemijskih metoda transfera azota između organskih molekula igra značajnu ulogu. Transfer azota na različite organske receptorske molekule moguće je izvršiti pomoću određenih organskih spojeva sa više atoma azota, kao što su diazo-spojevi, organski azidi, i tome slično. Uslov za takvu interakciju je da receptorska molekula sadrži određene reaktivne grupe, kao što su metilenske, aminske, merkapt, amidne, tioamidne ili nezasićene grupe.

Pored metoda direktnog transfera azota između organskih molekula opisane će biti i metode cepanja određenih heterocikličkih prstenova kao jedan od načina funkcionalizacije organskih molekula. Opisan će biti i prenos azotnih grupa putem izomerizacija heterocikličkih spojeva te diazo-triazolo- i azido-tetrazolo-izomerizacije. Prikazana će biti i reaktivnost triazena i tetrazena na bazi heterocikla, koji mogu poslužiti kao molekule za reakcije transfera azota.

СЕКЦИЈСКА ПРЕДАВАЊА

I СЕКЦИЈА — СТРУКТУРА И РЕАКТИВНОСТ ОРГАНСКИХ МОЛЕКУЛА

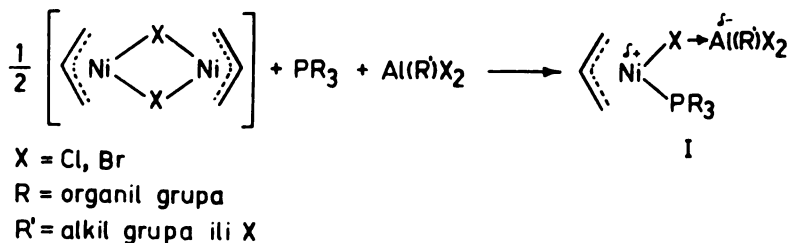
СИНТЕЗА ОПТИЧКИ АКТИВНИХ ОЛЕФИНА

ПОМОЋУ ХОМОГЕНИХ КАТАЛИЗАТОРА НА БАЗИ НИКЛА

БОРИСЛАВ БОГДАНОВИЋ

Макс-Планков институт за испитивање угљева, Милхајм—Рур, СР Немачка

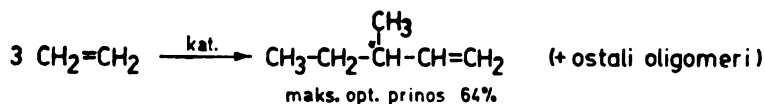
π -Алилникл-халогениди, терцијарни фосфини и Lewis-ове киселине, као нпр. алкилалуминијум-халогениди, реагују уз стварање комплекса типа I, који су високо активни хомогени катализатори за димеризацију, кодимеризацију,



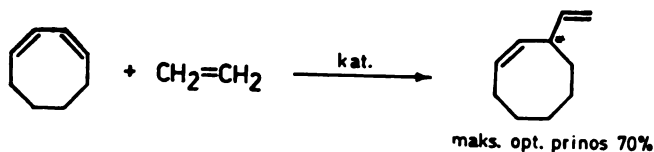
цију, олигомеризацију, изомеризацију и циклизацију олефинских супстрата. Ток тих каталитичких реакција је веома осетљив према променама у структури употребљеног фосфина, а такође зависи и од природе комплексног анјона катализатора. Проучавање утицаја фосфина је показало да је овај пре зависан од стерних него од електронских особина фосфин-лиганда. Стереохемијско узајамно дејство између супстрата и фосфина у каталитички активном комплексу се показује и у појави асиметричне индукције у огледима са оптички активним фосфинима. Даље усавршавање је довело до каталитичких система са којима је асиметрична индукција у току каталитичког стварања C—C-веза могућа са оптичким приносима до 80%.

Зависност оптичког приноса од структуре употребљеног оптички активног фосфина, од природе комплексног анјона катализатора као и од температуре је проучавана на неколико доле наведених примера каталитичке синтезе оптички активних олефина.

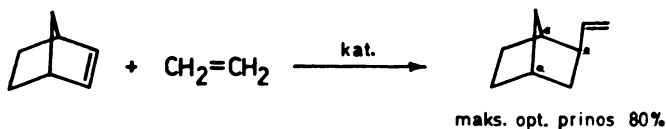
Асиметрична синтеза 3-метил-1-пентена путем тримеризације етилена:



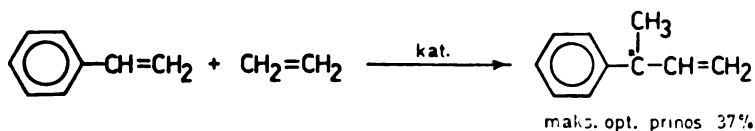
Кодимеризацијом циклооктадиена-1,3 са етиленом добива се оптички активни 3-винилциклооктен:



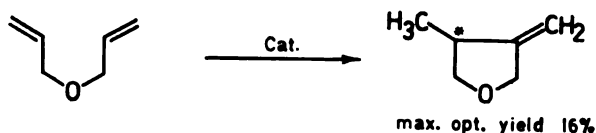
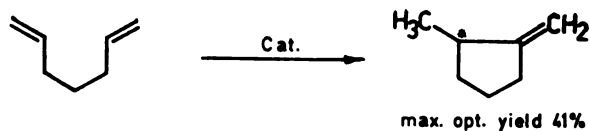
Кодимеризацијом норборнена одн. норборнадиена са етиленом добивају се оптички активни *exo*-2-винилнорборнан одн. *exo*-5-винилнорборнен:



Кодимеризација стирола са етиленом води ка оптички активном 3-фенил-1-бутену:



Циклизација хептадиена-1,3 одн. диалилетра води ка оптички активном 1-метил-2-метиленциклопентану одн. 3-метил-4-метилентетраhydroфурану:



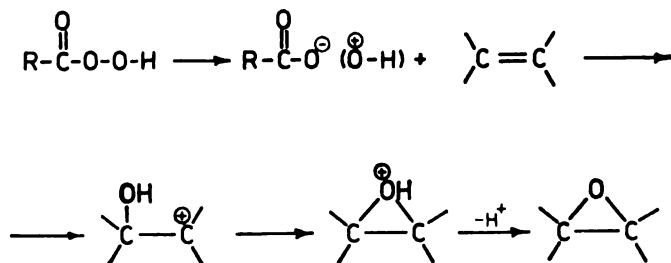
Фосфини са оптички активним ментил-групама, нпр. диментилалкил-фосфини, су се показали као бољи лиганди за асиметричну индукцију од осталих употребљених фосфина. На неколико примера оптички приноси су проучавани употребом оба еписмера једног диастереомерног, оптички активног фосфина. У већини испитиваних случајева оптички приноси расту са снижењем реакционе температуре. У закључку ће бити изнесен покушај интерпретације асиметричне катализе на једном моделу оптички активног катализатора.

NEKA OTVORENA PITANJA MEHANIZMA EPOKSIDACIJE MULTIPLIH C—C VEZA SA PEROKSI-KISELINAMA

BOŽO PLESNIČAR

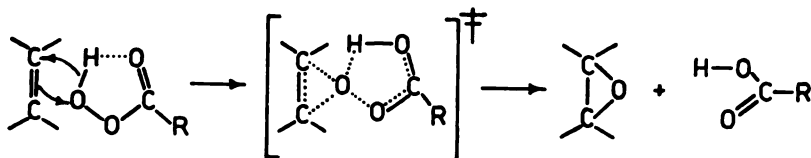
Oddelek za kemijo, Univerza v Ljubljani, Ljubljana

Iako su reakcije olefina sa peroksi-kiselinama poznate već skoro 70 godina (Priležajev) ipak nije ni do danas u potpunosti utvrđen mehanizam ove reakcije. Postoje uglavnom tri mehanizma o kojima je najviše diskutovano. Prema Watersu hidrosil-kation najpre napada olefin dajući hidroksi-karbonijum ion, koji nakon nukleofilnog zatvaranja prstena prelazi u oksiranijum ion. Deprotonacija poslednjeg dovodi do epoksida (shema 1).



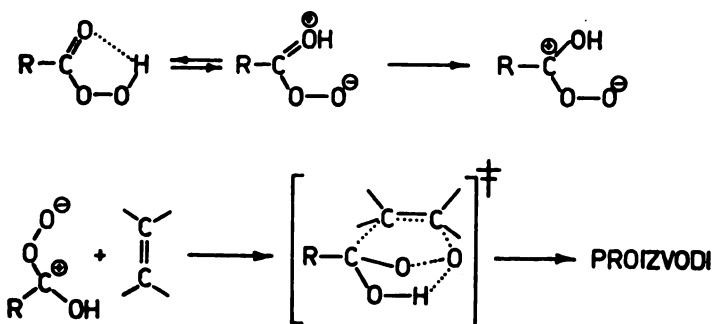
Shema 1

Prema drugoj pretpostavci (Bartlett) peroksi-kiselina se adira na dvogubu vezu prema 1,1-adicijskom mehanizmu sa cikličnim prelaznim stanjem (mehanizam „leptira“, shema 2).



Shema 2

Kwart i Hoffman predlažu 1,3-dipolarnu adiciju hidroksi-karbonil-oksida (tautomera peroksi-kiseline) na olefinski dipolarofil (shema 3).



Shema 3

Predloženi mehanizmi biće diskutovani na osnovu nekih novijih eksperimentalnih podataka (struktura peroksi-kiselina; kinetički i aktivacioni parametri; interakcije peroksi-kiselina sa sistemima sa bazičnim centrima i uticaj takvih interakcija na brzinu epoksidacije; stereochemija, naponski efekti; sekundarni kinetički izotopski efekti) kao i molekulske orbitalnih izračunavanja. Iako je zasad nemoguća sa sigurnošću diferencijacija gore navedenih mehanizama, ipak većina činjenica govori u prilog 1,1-adicijskog mehanizma koji može da uključuje i nesimetrično prelazno stanje; formiranje obe C—O veze vjerovatno nije potpuno istovremeno kod epoksidacije asimetričnih olefina (varijanta Bartlett-ovog mehanizma). Sledit će pokušaj opisa geometrije prelaznog stanja (etilen) sa planarnom konformacijom peroksikarboksilne grupe, za koju se dosad vjerovalo da je izvijena.

Na iste mehanističke dileme nailazi se i kod oksidacije acetilena peroksi-kiselinama. Opisaće se dokazi za postojanje oksirena, kao intermedijera, u ovim reakcijama.

ПРОУЧАВАЊЕ ТЕРМИЧКЕ РЕАКЦИЈЕ
АЛКИЛАМИНО-ДЕРИВАТА *s*-ТРИАЗИНА

ЖИВОРАД Д. ТАДИЋ

Технолошко-металушки факултет, Београд

Као што је познато, хербициди из групе 2-хлор-4,6-бис-алкиламино-*s*-триазина подлежу *in vivo* двома различитим сукцесивним или синхроним променама, супституцији хлоровог атома хидроксилном групом и деалкилацији алкиламино-групе, чему се и приписује хербицидно дејство ових једињења.

Обзиром на структуру деривата *s*-триазина, учињен је покушај да се изведе термичка деалкилација ових једињења аналогно реакцији Чугајева, Соре-а и других пиролизичким β -*cis*-елиминацијама. Изведена су систематска испитивања у циљу потврђивања претпостављеног интрамолекуларног елиминационог механизма E₁ преко шесточланог цикличног прелазног стања.

Проучаван је утицај структуре алкил-групе на оријентацију реакције деалкилације у случајевима када из истог деривата могу настати два или више олефина. Прва серија супстрата представља постепено повећање стерног захвата β -угљениковог атома. Код примарних алкил-деривата је констатовано да је за реакцију битно присуство β -водониковог атома и да хиперконјугациона стабилизација у прелазном стању има главни утицај на износ и оријентацију реакције. У одсуству β -водониковог атома количина издвојених олефина је веома мала, што указује на друкчији механизам који укључује премештање метил-групе. Код секундарних алкил-деривата је констатовано присуство статистичког, хиперконјугационог и стерног фактора. Удео сваког од њих варира од случаја до случаја.

Учињен је покушај да се утицај ових фактора раздвоји, те је испитивана друга серија супстрата са алкил-групама код којих статистички фактор остаје сталан, термодинамички опада, а стерни расте, што је постигнуто постепеним метиловањем γ -угљениковог атома. Резултати ових експеримената су показали да је доминантан утицај стерног фактора. Снажна еклипсна интеракција у прелазном стању 2-олефина, указује на велику осетљивост реакције на планарни распоред атома у прелазном стању, што је у складу са претпостављеним механизмом.

Даља испитивања су изведена код N-(1-метилциклоалкил)- и N-циклоалкилметиламино-деривата. Констатован је претежан удео *endo*-олефина код обеју серија, што највероватније указује на нехомогеност механизма реакције деалкилације.

СЕКЦИЈА II — ХЕМИЈА И БИОХЕМИЈА ПРИРОДНИХ ПРОИЗВОДА

О ТОТАЛНОЈ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЈ СИНТЕЗИ МАКРОЦИКЛИЧНИХ ЛАКТОНА МАКРОЛИДНИХ АНТИБИОТИКА

МОМЧИЛО МИЉКОВИЋ

*Одсек за биолошку хемију, Медицински центар Милтон С. Херши,
Пенсилванијски државни универзитет, Херши, Пенсилванија, САД*

Стереохемијска сложеност макролидних макроцикличних лактонских прстенова представља велики синтетички проблем. Тек је недавно објављена прва успешна синтеза стереохемијски релативно простог макролидног антибиотика метимицина.

Мада је идеја да угљене хидрате искористимо као полазни материјал за стереоселективну синтезу макролидних макроцикличних лактона очигледно потекла из сличности разних седмената макролидних макроцикличних лактона са рачвастим шећерима, до формулисања једног општег плана за стереоселективну синтезу макроцикличних лактона макролидних антибиотика еритромицинске групе из одговарајућих деривата угљених хидрата, није могло доћи док нисмо пронашли ефикасан начин да контролишемо стереохемију кључних адиционих реакција на разне угљеникове атоме гликопиранозидног система.

Тако смо утврдили да стереохемија адиције метил-литијума на карбонилни угљеник гликопиранозулосних деривата зависи од конфигурације аномерног угљениковог атома, док стереохемија адиције метилмагнезијум-халогенида зависи од комплексирања магнезијума са карбонилним и α -алкоксисисеоником пре него што се изврши адиција на карбонилни угљеник.

Утицај торзионог напона, стерних и поларних интеракција на реактивност појединих угљеникових атома пиранозног прстена у нуклеофилним супституцијама као и на стереохемију адиције на $C=O$ и $C=C$ двогубе везе у гликопиранозном прстену биће дискутовани. Такође ћемо описати стереоселективну синтезу C-9-C-15 сегмента еритронолида А, макроцикличног лактонског прстена еритромицина А.

ДЕХИДРОАМИНО-КИСЕЛИНЕ

ULRICH SCHMIDT

*Институт за органску хемију Универзитета у Бечу,
Беч, Аустрија*

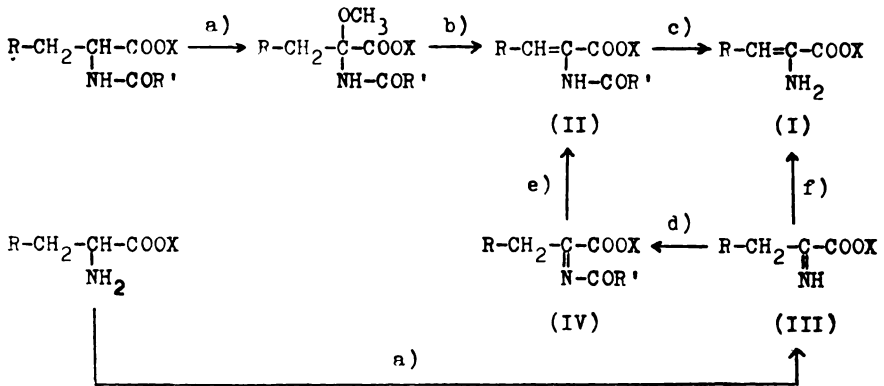
У последње време нађено је да су дехидроамино-киселине карактеристичне компоненте разних гљивичних метаболита. Нпр. доказано је при-

суство дехидроциклодипептида, поред аналогних сумпорних циклодипептида, а изоловано је и више пептида који садрже незасићене аминокиселине, од којих су најинтересантнији антибиотици низин и суптилин. Изгледа да постоји блиска веза између дехидроамино-киселина, α -меркапто- α -амино-киселина и α -метокси- α -амино-киселина. Ове последње су карактеристичне за цефамицине. Постоје индикације да се дехидрогенизација аминокиселина или аминокиселинских компоненти у пептидном низу може вршити у току гљивичног метаболизма, што омогућава широк спектар накнадних трансформација.

У природи дехидроамино-киселине вероватно постају β -елиминационим реакцијама код серина и цистеина, могућно и у пептидном низу. Дехидроамино-киселине детектоване су само у облику α,β -енамино-једињења; таутомерна имино-једињења изгледа да се не налазе у природи, мада је оправдано претпоставити да α -метокси- α -амино-киселине постају баш преко α -имино-киселина.

За лабораторијске синтезе α -ациленамино-киселина препоручују се неколико метода које обухватају β -елиминационе реакције код серинских и цистеинских деривата или реакције дехидроазлактона.

Најједноставнији начин за добивање слободних естара енамино-киселина (I), естара имино-киселина (III) и одговарајућих N-ацил-једињења (II и IV) заснива се на реакцији типа хлоровања-дехидрохлоровања:



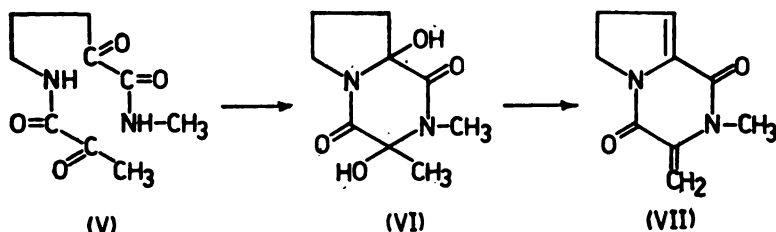
a) хлоровање-дехидрохлоровање у метанолу;

b) сува HCl; c) сува HCl, R' = *t*-Bu;

d) R'COCl + Et₃N; e) DBU; f) кисели катализатор, ако је енамин (I) термодинамички стабилнији од имина (III).

Пептиди који садрже незасићену аминокиселинску компоненту могу се раскинути хидролизом енамино-групе дајући дериват α -кето-киселине и амид. Реакцијом између ова два производа може постати α -хидрокси-пептид и(или), елиминацијом воде, незасићени пептид. Двострука реакција овог типа комбинована са стварањем два прстена илустрована је кондензацијом метил-амида δ -пирувоил-амино- α -оксвалеријанске киселине (V), при чему се добива дихидроксициклодипептид (VI) и, даљом елиминацијом воде, бис-деу... пептид (VII).

Други реакциони пут, од могуће биолошке важности, који води стварању незасићених пептида обухвата аутооксидацију пептида у α -хидроперокси-једињења, а затим редукцију и елиминацију воде. Извршени су модел-експерименти са циклодипептидима.



Адиција сумпор-водоничних једињења на дехидроамино-киселине или дехидроамино-киселинске компоненте у пептидима од значаја је за биолошке системе. Могућа су два правца у *in vitro* огледима. У јако киселом раствору врши се α -адиција после стварања α -карбокатјона. Нуклеофилна β -адиција позната је 35 година и важна је у биосинтези цистеина и лантониона. Узимајући у обзир могућност синтезе цистеина из дехидроаланинских компоненти у пептидном ланцу, испитивали смо адицију меркаптана на дипептиде који садрже дехидроаланин и нашли да се реакција ациламиноакрил-L-пролин-N-метиламида врши са израженом стереоселективношћу. Тако, адиција метил-меркаптана даје D-цистеинил-L-пролин-пептид, са стереоселективношћу од преко 85%.

Најзад, помињено две даљне трансформације дехидропептида. Пептид са дехидроаланинском компонентом може дати имидазолон или циклодипептид, што зависи од тога који се од два суседна амидна азота адира на двогубу везу дехидроаланина. Ове две могућности су реализоване на пептидним моделима.

STEREOKEMIJA I REAKTIVNOST NEZASIĆENIH AMINOŠEĆERA

NEVENKA PRAVDIĆ

Odjel organske kemije i biokemije, Institut „Ruđer Bošković“, Zagreb

Istraživanja u kemiji ugljikohidrata doživjela su u zadnjoj dekadi ogroman napredak, a interes za to područje i dalje je sve više u porastu. Ima mnogo razloga za tu pojavu — neki od njih su činjenice da danas za sve veći broj prirodnih heteropolimera znademo da sadržavaju šećere, i da se baš te šećerne jedinice smatraju nosiocima biološke informacije. Narочito se velika pažnja posvećuje konformacijskoj analizi, jer precizno poznavanje geometrije šećera omogućuje bolje razumijevanje kemijskih i bioloških reakcija.

Nezasićeni šećeri (glikali), koji su predmet naših istraživanja, interesantni su teoretski kao potencijalni intermedijeri u nekim procesima (npr.: nukleozid \rightarrow [nezasićeni šećer] \rightarrow deoksinukleozid), a praktički kao vrlo korisni međuprodukti u mnogim sintetskim zahvatima.

Nezasićeni šećeri koji sadržavaju aminogrupu, 2-acetamidoglikali, sintetizirani su u našem laboratoriju na nekoliko načina. To je potpuno nova klasa spojeva, te je zbog toga bilo potrebno ispitati njihovu reaktivnost. Ustanovljeno je

da do reakcija adicije na dvostruku vezu (kao što je to slučaj kod nesupstituiranih glikala) uglavnom ne dolazi, već su se nezasićeni aminošećeri pokazali dovoljno reaktivnima u procesu glikozidacije, ali uz zadržavanje dvostruke veze. Naime, u prisutnosti kiselog katalizatora nezasićeni aminošećeri reagiraju sa raznim nukleofilima tako da nakon intramolekularnog pregrađivanja, zatim alinog premještaja, konačno dolazi do formiranja nove glikozidne veze. Ovisno o karakteru nukleofilnog agensa nastaju glikozidne veze različitih tipova: esterske, eterske i tioeterske, a također je moguće i ostvarenje C—N veze. Derivati 2-acetamidoglikala nisu naročito stabilni spojevi; međutim, uvođenjem druge *N*-acetil skupine znatno se povećava stabilnost, a nastali 2-acetilacetamido derivati pokazali su se potpuno rezistentnima i kod katalitičkog hidriranja. Nadalje je karakteristika 2-acetilacetamido spojeva da imaju odlična kristalografska svojstva. Za šest spojeva iz te serije, sa dvostrukom vezom u položaju $C_1 = C_2$ ili $C_2 = C_3$, određena je kristalna struktura i konformacija molekula.

Posebnu grupu nezasićenih aminošećera, čine odgovarajući laktone, koje smo sintetizirali u svrhu ispitivanja njihove inhibitorne aktivnosti prema enzimu *N*-acetyl- β -glukozaminidazi. Dosadašnje predodžbe o mehanizmu djelovanja laktone kao inhibitora enzima nisu potpune, a baziraju se na konformacijskoj sličnosti između molekule laktone i hipotetskog prelaznog stanja u enzimskim hidrolizama. Ispitivanjem izomernih laktone, različitih po veličini prstena, iz reda zasićenih i nezasićenih laktone kao i njihovih derivata sa fiksnim laktonekim prstenom, dobiveni su podaci koji dozvoljavaju da se izvedu neki zaključci o ovisnosti inhibitorne aktivnosti o veličini laktonekog prstena.

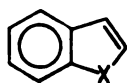
III SEKCIJA — INSTRUMENTALNE I RAČUNARСКЕ МЕТОДЕ У ОРГАНСКОЈ ХЕМИЈИ

USPOREDNI MOLEKULARNO-ORBITALNI STUDIЈ NEKIH BICIKLIČКИH KONJUGIRANИH MOLEKULA

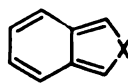
NENAD TRINAJSTIĆ

*Institut „Ruder Bošković“, Zagreb
i Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu*

Studirani su biciklički pozicijski izomeri I i II pomoću različitih računskih metoda unutar teorije molekularnih orbitala. Slijedeće su metode upotreb-



I



II

X = O, NH, S, etc.

ljene (navedene su redom po složenosti): topološka, PPP SCF MO, Dewarova SCF π -MO, metoda „pola elektrona“, CNDO/2 SCF MO, CNDO/s SCF MO, MINDO/2 SCF MO i *ab initio* SCF MO s ograničenim osnovnim skupom funkcija. Dobiveni rezultati su uspoređeni i slijedeća su opažanja postignuta:

(i) topološka metoda daje kvalitativno točno predviđanje stabilnosti studiranih molekula (I > II) u osnovnom stanju. Kvantitativan je rezultat postignut s MINDO/2 metodom.

(ii) SNDO/2 i *ab initio* metoda daju najbolje slaganje s eksperimentalnim dipolnim momentima I i II. Ove dvije metode predviđaju i takav raspored naboja po molekularnom kosturu koji se najbolje korelira s kemijskim pomakom.

(iii) π -elektronske ionizacijske potencijale najtočnije predviđa Dewarova SCF π -MO metoda, a fotoelektronske spektre molekula I i II MINDO/2 metoda. U ovom je slučaju *ab initio* metoda jako podbacila.

(iv) Geometriju molekula I i II vrlo dobro reproduciraju Dewarova SCF π -MO i MINDO/2 metoda. *Ab initio* račun optimizacije geometrije nije proveden, jer je to za sada prevelik problem. *Ab initio* računi su provedeni za idealne geometrije.

(v) PPP metoda točno interpretira UV spektre, a singlet-triplet prijelaze metoda „pola elektrona“. UV spektre također vrlo korektno interpretira CNDO/s metoda, ali zahtjeva znatno više kompjuterskog vremena od PPP metode. Geometrije prvog singletnog i tripletnog stanja su predviđene metodom „pola elektrona“.

Uposredna analiza je pokazala da niti jedna upotrebljena semiempirijska MO metoda *ne može* poslužiti za interpretaciju *svih* svojstava molekula I i II u osnovnom i pobuđenom stanju, a da je najbliža tome cilju MINDO metoda Dewara. Međutim, što se tiče kvalitativnog pristupa dovoljna je topološka metoda, pa elektronski računski stroj nije potreban. *Ab initio* metoda s ograničenim skupom baznih funkcija pokazala se vrlo pogodnom za studij svojstava molekula I i II u osnovnom stanju (izuzevši optimizaciju geometrije, što je pitanje veličine elektronskog računskog stroja, a ne teorijske metode). Što se tiče pobuđenih stanja, ova metoda u sadašnjoj formi nije podobna.

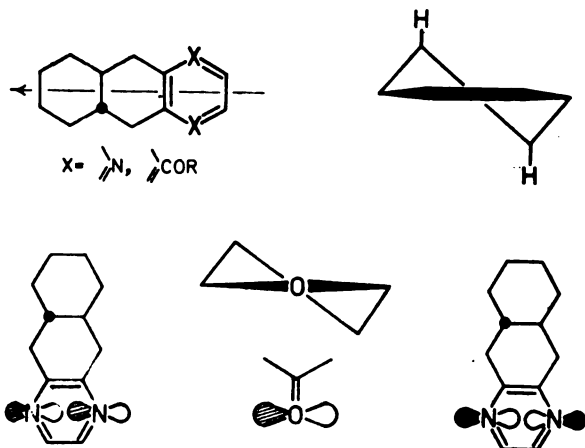
Računi su provedeni na više elektronskih računskih strojeva: CDC 6600 (Austin), CDC 6400 (Ljubljana) i UNIVAC 1110 (Zagreb).

ОПШТИ ПРИЛАЗ КОРЕЛАЦИЈИ ЦИРКУЛАРНОГ ДИХРОИЗМА СА СТРУКТУРОМ

GÜNTHER SNATZKE

*Каједра за структурну хемију, Одсек за хемију
Рурског универзитета у Бохуму, С.Р. Немачка*

Да би се извршила корелација циркуларног дихроизма са апсолутном конфигурацијом потребно је најпре идентификовати хромофору која условљава апсорпцију. Затим се молекула подели на „сфере“, при чему хромофора представља прву сферу. Прстен у који се она може инкорпорирати чини другу сферу, супституенти или прстенови који су за њу везани припадају трећој сфери, итд. Хирална сфера која је најближе хромофори углавном одређује знак и величину циркуларног дихроизма. У случају хиралне прве сфере („инхерентно хиралне хромофоре“) често је могуће добити знак циркуларног дихроизма из простих МО-дијаграма, одређивањем релативног правца вектора електричних и магнетних момената прелаза.



Када је прва сфера ахирална а друга хирална, циркуларни дихроизам углавном одређују торзиони углови око везе између хромофоре и остатка молекула. Неколико измерених примера могуће је екстраполирати на друге

примере исте апсолутне конфигурације. Уколико су пунктуалне групе за делове (хеомофора + друга сфера) и иредуцибилна представљања посматраних прелаза иста, могуће је чак извршити и корелацију између разних хромофора, нпр. упоређивањем карбонилне и пиразинске хромофоре.

Ако је трећа (четврта . . .) сфера најближа хромофори, тада се може применити Ruch-ов алгебарски прилаз: само ако је „ред хиралитета“, како је то дефинисано Ruch, једнак јединици, могуће је поставити опште секторско правило. Чворне равни (или криве чворне површине) одређују се на следећи начин: минимални скуп је „симетријом одређен“ па су равни симетрије хромофоре такође чворне равни за одговарајуће секторско правило. Поред тога, може бити потребно и додати „орбитално одређене“ чворне површине. Нпр. за $p \rightarrow \pi^*$ прелаз код кетона „симетријом одређено секторско правило представља квадрантско правило; ако се томе дода чворна површина између O и C π^* -молекулске орбитале добива се експериментално доказано октантско правило, а узимајући у обзир и делокализацију p -орбитале долази се до још комплекснијих правила. Стога за разне прелазе унутар једне и исте хромофоре могућа су обично разна секторска правила. Као пример наводи се хемитиоацетална хромофора, а приказана је и примена одговарајућих правила за одређивање апсолутне конфигурације на C-20 у стероидној серији.

НАУЧНА САОПШТЕЊА

СЕКЦИЈА Ia — СТРУКТУРА И РЕАКТИВНОСТ ОРГАНСКИХ МОЛЕКУЛА

O—Ia—1. HAMMETTOVA $\rho\sigma$ -KORELACIJA KOD REAKCIJA CIKLIZACIJA NEKIH 5-METIL-5-HEKSENA I 5-METIL-5-HEPTENA

I. MIHEL, E. POLLA, S. BORČIĆ i D. E. SUNKO

*PLIVA, tvornica farmaceutskih i kemijskih proizvoda, Zagreb,
Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb i Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb*

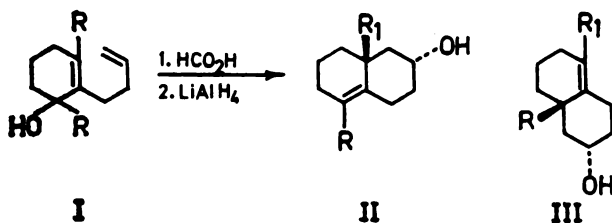
Solvoliza *trans*-1-aril-5-metil-5-heptenil klorida (II) potpomognuta je participacijom π -elektrona dvostruke veze, što rezultira ubrzanjem reakcije od 5,6—16,5 puta u odnosu na zasićeni analog. Promjena k_{Δ} udjela u titrimetrijskoj konstanti u ovisnosti o elektronskoj potražnji reakcijskog centra proučavana je promjenom Hammettove $\rho\sigma$ korelacije. Da bi se dobilo više informacija o raspodjeli naboja u prijelaznom stanju reakcije ispitana je solvolitska reaktivnost 1-aril-5-metil-5-heksenil klorida (I). Dobivene ρ^+ vrijednosti za serije zasićenih spojeva ($\rho^+ = -6,2$) pokazuju da se solvoliza odvija preko aril stabiliziranog karbonium ionskog reakcijskog centra. Kod nezasićenih derivata ($\rho^+ = -4,81$ za I i $\rho^+ = -3,93$ za II) rezultati ukazuju na postojanje dva kompetitivna solvolitska procesa. Udio asistiranog puta raste sa porastom elektrofилности reakcijskog centra. Kinetski podaci ukazuje na neklasičnu delokalizaciju naboja u sporom stupnju asistirane reakcije.

O—Ia—2. CIKLIZACIJE BIOGENETSKOG TIPA PUTEM ALILNOG KATIONA. POTVRDA STUPNJEVITOG MEHANIZMA

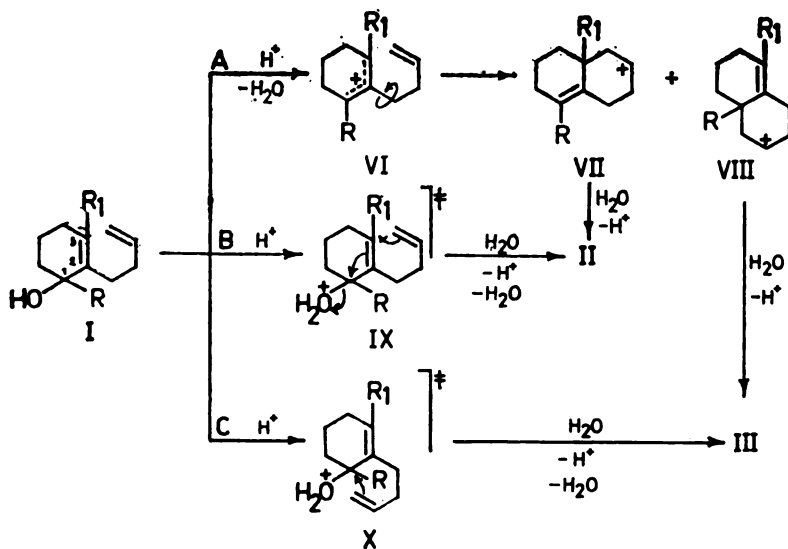
D. E. SUNKO, M. LADIKA i I. BREGOVEC

Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Deuterirani 2-(3-butenil)- Δ^2 -cikloheksenol (Ia, R = D, R₁ = H) i njegov metilni derivat (Ib, R = CD₃, R₁ = CH₃) cikliziraju u mravljoj kiselini i daju bicikličke produkte II i III. Oba dekalola dobivena su u visokim iskorištenjima i jednakim količinama.



Razmatraju se tri prikazana mehanizma reakcije, koja može poslužiti kao model biogenetske ciklizacije skvalen 2,3-oksida u lanosterol.



O—1a—3. SEKUNDARNI DEUTERIJSKI IZOTOPNI EFEKTI KOD REKACIJE CIKLIZACIJE PRI SOLVOLITSKIM UVJETIMA

E. POLLA, S. BORČIĆ i D. E. SUNKO

PLIVA, tvornica farmaceutskih i kemijskih proizvoda, Zagreb,
 Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb i Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

U svrhu ispitivanja mehanizma neenzimatske ciklizacije olefina pod solvolitskim uvjetima, koja je nalik biogenetskom procesu, sintetiziran je niz α -, β - i ξ -deuterijem obilježenih *trans*-1-klor-1-aryl-5-metil-5-heptena. Izmjerene su brzine solvolize i izračunate vrijednosti sekundarnih izotopnih efekata. α -Deuterijski izotopni efekti su kod supstrata koji, po drugim pokazateljima, solvoliziraju pretežno k_{Δ} putem, znatno smanjeni što ukazuje na značajnije premoštenje u prijelaznom stanju reakcije. β -Deuterijski izotopni efekti su kod većine supstrata drastično smanjeni te ukazuju na sudjelovanje susjedne skupine u sporom stupnju ionizacijskog procesa. Inverzni ξ -efekat kod svih supstrata izuzev kod aril = *p*-anisil ukazuje da tokom reakcije solvolize dolazi do $sp^2 \rightarrow sp^3$ rehibridizacije na atomu koji nosi deuterij.

**O—Ia—4. ОДРЕЂИВАЊЕ ИНДУКТИВНИХ (ТАФТ-ОВИХ)
КОНСТАНТИ ЦИКЛОАЛКЕНИЛ-ГРУПА**

Г. НИКОЛИЋ, М. СОКОЛОВ и М. МУШКАТИРОВИЋ

Технолошко-металуришки факултет, Београд

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

**O—Ia—5. КИНЕТИКА СОЛВОЛИЗЕ СУПСТИТУИСАНИХ
2-ФЕНИЛ-2-ЦИКЛОХЕКСИЛЕТИЛ-ТОЗИЛАТА**

В. КРСТИЋ и М. МУШКАТИРОВИЋ

Технолошко-металуришки факултет, Београд

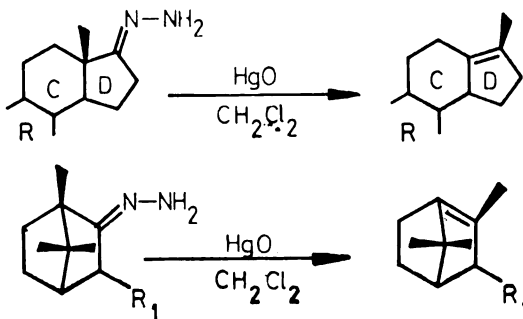
Синтетизована су два фенил-супституисана (p-CH₃ и p-NO₂) деривата 2-фенил-2-циклохексилетил-тозилата и одређена брзина солволизе у сирћетној и мрављој киселини. На основу добијених резултата дискутован је утицај ових супституената на односу kΔ/ks.

**O—Ia—6. НОВА РЕАКЦИЈА ПРЕМЕШТАЊА
КОД СТРОИДА И ТЕРПЕНА**

М. СТЕФАНОВИЋ, Ј. ИЊАЦ, Ј. ТРБОЈЕВИЋ и И. В. МИЋОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Оксидацијом хидразона, који се налазе у вициналном положају до кватернерне метил-групе, жути меркури-оксидом, активним манган-диоксидом или њиховим смешама, у различитим растварачима као што су: метилен-хлорид, хлороформ, угљен-тетрахлорид, тетраhydroфуран, диоксан, етар, пентан, ацетон, етил-ацетат и други, долази до реакције премештања. Тако, када се стероидни 17-хидразони оксидују на поменути начин добивају се производи премештања у скоро квантитативном приносу. На аналог начин, камфански хидразони дају одговарајуће терпене у високом приносу.



Потврда о врсти механизма, било да се ради о јонским или радикалским интермедијерима, није са сигурношћу доказана, али је чињеница да се врши елиминација азота. С обзиром да се реакција може вршити у свим горе наведеним растварачима, може се претпоставити да је механизам и јонског и радикалског карактера, о чему ће се више дискутовати.

О—Ia—7. ПРИМЕНА PATERNO-BÜCHI-ЈЕВЕ РЕАКЦИЈЕ ЗА СИНТЕЗЕ 1 α - И 1 β -ХИДРОКСИ-СТЕРОИДА

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

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

Озрачивањем стероидних (Z)- и (E)-1(10)-циклодецен-5-она помоћу UV-светлости таласне дужине $> 280 \text{ nm}$, врши се трансануларна циклоадиција карбонилне функције на олефинску двогубу везу (Paterno-Büchi-јева реакција) при чему се формира оксетански прстен. У овом раду проучаване су синтетичке могућности ове реакције као опште методе за хидроксиловање 1 α - и 1 β -положаја стероидних молекула холестанске и андростанске серије.

О—Ia—8. ФОТОХЕМИЈА 1,2-ЦИКЛОДОДЕКАНДИОНА

А. М. СТОЈИЉКОВИЋ И Р. М. ТАСОВАЦ

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

При озрачивању 1,2-циклододекандиона живином лампом Q-81 у различитим растварачима (бензол, етанол, изопропанол) добивени су следећи фотопроизводи: 1-хидрокси-бицикло [8.2.0]додекан-12-он (одговарајући циклобутанолон), 1,1'-дихидрокси-2,2'-дикето-дициклододецил (одговарајући пинакол), 2-бутилциклохептанон, циклоундеканон, циклододеканон и циклододекан. Сви производи су идентификовани на основу елементарне анализе и спектралних карактеристика. Добивени резултати показују да при фотолизи 1,2-циклододекандиона долази до интрамолекуларних и интермолекуларних процеса, декарбониловања, изомеризације итд. У раду је предложен највероватнији механизам настајања идентификованих производа и говори се о утицају величине прстена на фотохемијску реактивност 1,2-диона.

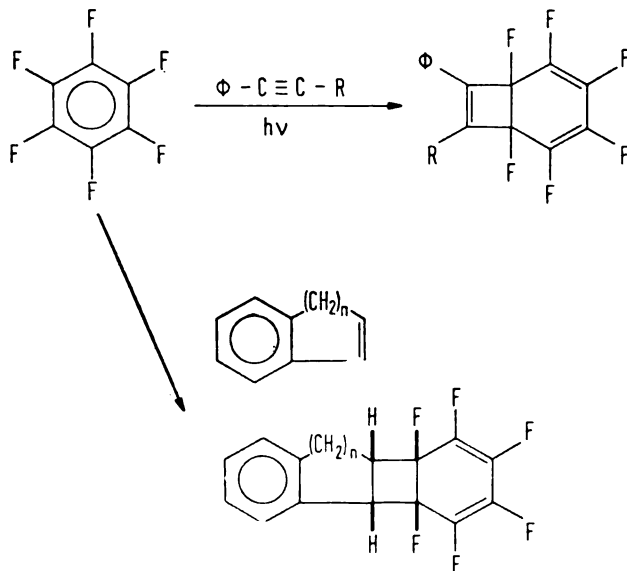
О—Ia—9. CIKLOADICIJSKE REAKCIJE. 2 + 2 FOTOADICIJA ACETILENOV IN CIKLIČNIH ALKENOV NA HEKSAFLUOROBENZEN

B. ŠKET in M. ZUPAN

Oddelek za kemijo in Institut „J. Stefan“, Univerza v Ljubljani

Benzen in substituirani benzeni sodelujejo v različnih tipih cikloadicijskih reakcij z olefini in acetileni. Vendar pa primarno nastalega 2 + 2 cikloadukta še

niso izolirali. V raztopini cikloheksana fenil substituirani acetileni pod fotokemičnimi pogoji hitro reagirajo s heksafluorobenzenom, pri čemer nastanejo biciklo (4, 2, 0) oktatrienovi derivati z visokim izkoristkom. Nasprotno pa pri fotokemični reakciji heksafluorobenzena z indenom ali $\Delta 1$ -dihidronaftalenom nastane primarni 2 + 2 cikloadukt. Adicija je stereospecifična.



O—Ia—10. ЦИКЛИЗАЦИЈЕ НЕСУПСТИТУИСАНИХ И МЕТИЛ-СУПСТИТУИСАНИХ 4-ПЕНТЕН-1-ОЛА И 4-ХЕКСЕН-1-ОЛА ПОМОЋУ ОЛОВО-ТЕТРААЦЕТАТА

М. Љ. МИХАИЛОВИЋ, С. КОНСТАНТИНОВИЋ, Н. ОРБОВИЋ
и Д. МАРИНКОВИЋ

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

Испитиване су реакције несупституисаних и метил-супституисаних 4-пентен-1-ола и 4-хексен-1-ола са олово-тетраацетатом, под разним реакционим условима. Нађено је да се у свим случајевима, као главни процес, врши интрамолекуларска адиција хидроксилног кисеоника на олефински угљеник, при чему постају ацетоксиловани или незасићени циклични етри тетрахидрофуранског и тетрахидропиранског типа. Проучаван је реакциони ток ових хетероциклизација (са механистичког и стереохемијског аспекта) и, у вези с тим, фактори (структура и конфигурација полазног алкохола и реакциони услови) од којих зависи однос петочланог према шесточланом прстену и однос *cis-trans* изомера или диастереоизомера у добивеним цикличним стар-
кима производима.

O—Ia—11. СЕЛЕКТИВНО ИНТЕРМОЛЕКУЛСКО СЛОБОДНО-РАДИКАЛСКО ХЛОРОВАЊЕ

Т. СРНИЋ и Ж. ЧЕКОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Извршена је функционализација неактивираних угљеникових атома, удаљених од функционалне групе, код естара виших масних киселина и естара виших алифатичних алкохола помоћу фенилјодозо-дихлорида. Озрачивањем естара виших алкохола или естара виших масних киселина помоћу лампе од 500 вати у присуству фенилјодозо-дихлорида добивају се смесе одговарајућих халогених деривата. Хлоровање естара виших алкохола и естара виших масних киселина врши се на угљениковим атомима удаљеним од већ постојеће функционалне групе. И поред тога што се врши интермолекулско функционализовање неактивираних метиленске групе у дугачким низовима који садрже 16 до 18 угљеникових атома, ипак се преференцијално хлоровање врши на метиленским групама удаљеним за 8 до 12 угљеникових атома од већ постојеће функционалне групе. Оваква интермолекулска функционализација угљеникових атома удаљених од функционалне групе за више од пет угљеникових атома веома је слична ензиматичним функционализацијама масних киселина и њихових деривата.

O—Ia—12. СТЕРЕОХЕМИЈА ФРАГМЕНТАЦИОНИХ ПРОИЗВОДА КОЈИ ПОСТАЈУ ОКСИДАТИВНОМ ФРАГМЕНТАЦИЈОМ АЛКОХОЛА И ДЕКАРБОКСИЛАЦИЈОМ КИСЕЛИНА

Ј. БОШЊАК, Ж. ЧЕКОВИЋ и М. Љ. МИХАИЛОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Испитивани су стереохемијски односи супституционих производа фрагментације, који постају при оксидативним реакцијама диастереомерних *endo*- и *exo*-норборнан-2-метанола и одговарајућих 3-норборнанкарбонских киселина помоћу оловотетраацетата под различитим експерименталним условима. Доказано је да супституциони производи фрагментације садрже супституент углавном у *exo*-положају, независно од стереохемије полазног једињења. Такође је доказано да се добивају исти односи диастереомерних реакционих производа при оксидативним фрагментацијама алкохола и декарбоксилацијама киселина, што указује да су обухваћене исте интермедијерне радикалске и јонске честице. Стерни ток оксидативне супституције одређују стерни фактори прилаза лиганд-донатора интермедијерном радикалском или јонском угљениковом атому као и термодинамичка контрола постајања реакционих производа.

O—Ia—13. РАЗЛАГАЊЕ АЛКИЛ-ХИПОХЛОРИТА ПОМОЋУ МЕТАЛНИХ ЈОНА

Г. БОКИЋ и Ж. ЧЕКОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд

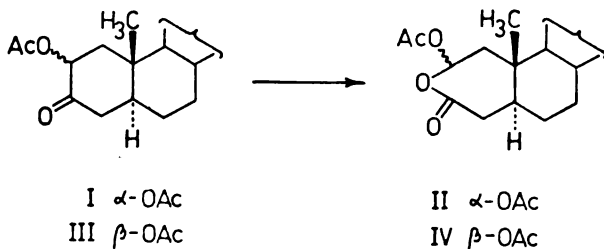
Разлагањем примарних, секундарних и терцијарних алкил-хипохлорита помоћу металних јона који подлежу једноелектронској оксидацији, врши се интрамолекулска функционализација δ -угљениковог атома при чему се добијају 1,4-хлорхидрини. И поред тога што се 1,4-хлорхидрини добивају у релативно високим приносима (60—70%) интрамолекулско премештање водоника у интермедијерном алкокси-радикалу прати и фрагментација, нарочито код терцијарних алкил-хипохлорита, па се добијају и одговарајућа карбонилна једињења. Испитиван је утицај различитих металних јона на однос фрагментације према интрамолекулској реакцији. Доказано је да је фрагментација знатно мање заступљена када се разлагање алкил-хипохлорита врши помоћу металних јона него када се врши фотолитичко разлагање.

O—Ia—14. ОКСИДАЦИЈА ПОЛИЦИКЛИЧНИХ α -АЦЕТОКСИ-КЕТОНА ПОМОЋУ ПЕРКИСЕЛИНА

З. БАРМАТИ, Д. БИЈЕЛИЋ и М. Ј. ГАШИЋ

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

Проучаване су оксидације полицикличних α -ацетокси-кетона пербензоевом и *m*-хлорпербензоевом киселином. Утврђено је да се у овој реакцији врши раскидање везе између суседних атома угљеника на којима се налазе функционалне групе и да се добијају једињења лактолине структуре у високом приносу. Тако, на пример, оксидацијом 2 α -ацетокси-5 α -холестан-3-она (I) помоћу *m*-хлор пербензоеве киселине долази до раскидања C₂—C₃ везе и добива се 2 α -ацетокси-3-окса-А-холо-5 α -холестан-4-он (II) у приносу од 80%. Епимерни ацетокси-кетон (III), под истим реакционим условима, претворен је у одговарајући епимерни дериват (IV). У оба случаја утврђено је да се ова реакција врши са ретенцијом конфигурације на угљениковом атому C₂.



O—Ia—15. ИСПИТИВАЊЕ РЕАКЦИЈЕ КОНДЕНЗАЦИЈЕ НЕСИМЕТРИЧНИХ 1,3-ДИКЕТОНА СА ЦИЈАНОАЦЕТАМИДОМ

М. МИШИЋ-ВУКОВИЋ, Р. ИЛИЋ И М. РАДОЈКОВИЋ-ВЕЛИЧКОВИЋ

Технолошко-металуришки факултет, Београд

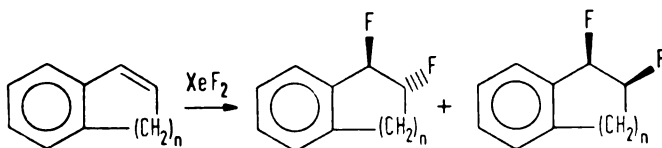
Испитивана је оријентација реакције при кондензацији несиметричних 1,3-дикетона са цијаноацетамидом по модификацији опште методе Guareschi-Thorge. Утврђено је да се у серији синтетизованих 3-цијано-4,6-диалкил-3-окси пиридина (алкил групе метил-, етил-, изопропил- и tert-бутил) налазе у положају 4 пиридиновог језгра. Ово није у сагласности са подацима наведеним у литератури у погледу положаја метил- и фенил- групе у 4,6-супституисаним 3-окси-3-цијанопиридинима добивеним сличним реакцијама. Дискутован је механизам за примењене услове реакције, обзиром да се у литератури као могуће наводе и Michael-ова адисија и Knoevenagel-ова кондензација.

O—Ia—16. FLUORIRANJE S KSENONOVIM DIFLUORIDOM. STEREOKEMIJA ADICIJE NA FENIL SUBSTITUIRANE CIKLOALKENE

M. ZUPAN in B. ŠKET

Oddelek za kemijo in Institut „J. Stefan“, Univerza v Ljubljani

Nedavno smo opazili, da adicija fluorja na fenil substituirane olefine s ksenonovim difluoridom ob prisotnosti vodikovega fluorida hitro poteče, pri čemer nastanejo odgovarajoči 1,2-difluorofeniletani. V naših prizadevanjih, da bi razjasnili stereokemijo adicije fluorja s ksenonovim difluoridom in da bi jo primerjali s stereokemijo adicije molekularnega fluorja, se nam je zdelo primerno fluorirati nekatere cikloolefine: npr. 1-fenilcikloheksan-1, Δ 1-dihidronaftalen, Δ 2-dihidronaftalen. Študij adicije fluorja smo razširili na ciklične sisteme z namenom, da bi eliminirali rotacijo okrog novo nastale enojne vezi, saj intermediarni aciklični β -fluorokarbokation lahko preide v bolj stabilno obliko, odvisno od njegove življenjske dobe in energetske barijere rotacije.



O—Ia—17. МЕХАНИЗАМ РАЗЛАГАЊА АЛКИЛ-ХИДРОПЕРОКСИДА ПОМОЋУ ФЕРО-СУЛФАТ-КУПРИ-АЦЕТАТНОГ РЕАГЕНСА

Љ. ДИМИТРИЈЕВИЋ И Ж. ЧЕКОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Алкокси-радикали постали разлагањем примарних и секундарних алкил-хидропероксида, који садрже више од четири угљеникова атома у алкил-

-ostatku, pomoću fero-jona podležu intramolekulском премештању водоника са δ -угљениковог атома. Оксидација δ -алкил-радикала купри-јоном не обухвата слободни карбонијум јон већ се врши преко алкил-купро интермедијера који подлеже лиганд-трансфер реакцији. Испитивани су такви алкил-хидропероксиди чији је δ -угљеников атом неопентилног типа; оксидацијом неопентил-радикала купри-јоном нису добивени производи који постају неопентилним премештањем алкил-групе, већ алкил-купро интермедијер подлеже интрамолекулкој лиганд-трансфер реакцији затварајући етарски прстен. Разлагањем алкил-хидропероксида који садрже нормални угљеников низ помоћу фero-сулфат-купри-ацетатног реагенса добивају се олефински алкохоли, међутим код γ -дисупституисаних алкил-хидропероксида не постоје структурни услови за елиминацију водоника са суседног удаљенијег угљениковог атома и стварање δ -олефинског алкохола већ се искључиво врши затварање етарског прстена.

O—Ia—18. ORGANSKI PEROKSIDI VIŠJIH ALIFATSKIH ETROV

I. BELIČ, T. KASTELIC-SUHADOLC in R. KAVČIČ*

*Inštitut za biokemijo Medicinske fakultete
in *Oddelek za kemijo Univerze v Ljubljani, Ljubljana*

Študirali smo oksidacijo višjih simetričnih dialkil etrov s $\text{HC}-\text{O}-\text{CH}$ skupino in ugotovili, da nastane pri oksidaciji takih etrov zmes dihidroperoksi-dialkil etra $\text{HOO}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{OOH}$ in dihidroperoksi-dialkil peroksida $\text{HOO}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{OO}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{OOH}$. Etre: di-3-pentil, di-2-pentil in di-4-heptil eter smo oksidirali s kisi-

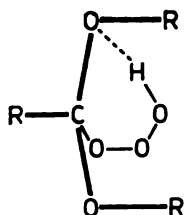
kom v prisotnosti UV svetlobe pri 50 °C. Ugotovili smo, da pri oksidaciji di-3-pentil etra nastaneta 3,3'-dihidroperoksi-3,3'-dipentil eter in 3,3'-dihidroperoksi-3,3'-dipentil peroksid in ne samo 3,3'-dihidroperoksi-3,3'-dipentil eter, kot bi lahko skleпали iz rezultatov, ki so jih dobili Ivanov, Savinova in Mihailova pri oksidaciji diizopropil etra. Pri oksidaciji di-2-pentil etra in di-4-heptil etra nastanejo peroksidi enakega tipa kot pri di-3-pentil etru. Perokside smo izolirali s preparativno TLC in kolonsko kromatografijo na silikagelu. Za identifikacijo peroksidov smo sintetizirali modelne perokside. Pri določevanju strukture smo polge klasičnih metod uporabljali IR, NMR in masno spektrometrijo.

**O—Ia—19. KINETIKA I MEHANIZAM TERMIČKOG
RAZLAGANJA ACETAL HIDROTRIOKSIDA**

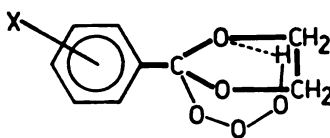
F. KOVAČ i B. PLESNIČAR

Oddelek za kemijo, Univerza v Ljubljani, Ljubljana

Pri ozonizaciji alifatskih i aromatskih acetalata u metilen kloridu kod niskih temperatura dobiveni su intermediati bogati kiseonikom koji su karakterizirani kao hidrotrioksidi (I i II). Utvrđeno je, da su razlaganja ovih spojeva (praćena NMR metodom, -40° do -10° C) reakcije prvog reda.



I



II

NMR, (CDCl₃, δ O-O-O-H 12-14 ppm)

Prisustvo singletnog kiseonika (između ostalih produkata razlaganja) je potvrđeno pomoću reakcija sa akceptorima singletnog kiseonika. Diskutirani su kinetički i aktivacioni parametri razlaganja nekih acetal hidrotrioksida i dat je pokušaj evaluacije polarnih i prosto radikalskih procesa.

**O—Ia—20. ИНТРАМОЛЕКУЛСКЕ ЦИКЛИЗАЦИЈЕ 2-АЛКИЛ-
-ЦИКЛОАЛКАНОЛА КОЈИ САДРЖЕ ОБИЧНЕ ПРСТЕНОВЕ**

М. Љ. МИХАИЛОВИЋ, В. АНДРЕЈЕВИЋ и Ј. МИЛОВАНОВИЋ

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

Проучаване су оксидативне циклизације 2-бутилциклопентанола, 2-бутилциклохексанола и 2-бутилциклохептанола помоћу олово-тетраацетата. Осим одговарајућих цикличних етара тетраhydroфуранског типа, при овим реакцијама настају још и производи оксидације (одговарајући кетони), ацетати полазних алкохола и ациклични производи фрагментације (као резултат отварања прстена). Испитиван је утицај структуре полазних алкохола и реакционих услова на међусобне односе посталних производа. Такође је про-
дискутован и упоређен механизам ових реакција са механизмом оксидације циклоалканола који садрже средње прстенове.

О—Ia—21. ОКСИДАЦИЈЕ 5 α ,8 α - и 5 β ,8 α -ДИХИДРОКСИ-СТЕРОИДА**Љ. ЛОРЕНЦ, М. ДАБОВИЋ и М. Љ. МИХАЙЛОВИЋ***Природно-математички факултет, Београд
и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

У наставку наших радова на фрагментацијама стероидних алкохола, синтетизовани су 5 α ,8 α - и 5 β ,8 α -дихидрокси-стероидни деривати и оксидовани помоћу олово-тетраацетата и меркури-оксида и јода. Очекиване оксидационе фрагментације 5,10- и 8,9-веза требало би да дају као реакционе производе одговарајуће бицикличне системе који се састоје од кондензованог пето- и четрнаесточланог прстена. Нађено је да се уместо ових једињења добивају други производи, чије ће структуре и конфигурације бити дискутоване.

О—Ia—22. ЕПИМЕРИЗАЦИЈА СТЕРОИДНИХ АЛИЛНИХ АЛКОХОЛА И СТРУКТУРНА АНАЛИЗА ЊИХОВИХ ДЕРИВАТА ПОМОЋУ ¹³C NMR СПЕКТРОСКОПИЈЕ**М. ГЛИГОРИЈЕВИЋ, Е. WENKERT и М. Ј. ГАШИЋ***Природно-математички факултет, Београд
и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

Проучавана је реакција трифенил-фосфина, диетил-азодикарбоксилата и карбонских киселина са стероидним алилним алкохолима. Утврђено је да стероидни Δ^1 -3 ξ -алкохоли, независно од конфигурације угљениковог атома C—3, подлежу инверзији конфигурације и дају епимерне естре са низом карбонских киселина. Када се уместо карбонске киселине употреби фенол, такође се врши епимеризација и настају одговарајући фенол-етри. Проучавана је и реакција неких хомоалилних алкохола и дискутован раније предложени механизам. Изложене су и неке значајне карактеристике ¹³C NMR спектра стероидних алилних алкохола и њихових деривата.

О—Ia—23. ПРОУЧАВАЊЕ РЕАКТИВНОСТИ ДИАЗОФЕНИЛМЕТАНА . I. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗАМ РЕАКЦИЈЕ У ДИМЕТИЛФОРМАМИДУ II. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗАМ РЕАКЦИЈЕ СА ЕТАНОЛОМ КАТАЛИЗИОВАНЕ МЕЊАЧИМА ЈОНА**М. РАДОЈКОВИЋ-ВЕЛИЧКОВИЋ, М. МИШИЋ-ВУКОВИЋ
и Б. М. ДИМИТРИЈЕВИЋ***Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Испитивање реакције диазодифенилметана (DDM) са карбонским киселинама у диметилформамиду су показала да је за разлику од реакције у етанолу, брзина далеко мања (до 40 пута) и да се као једини производ реакције појављује одговарајући бензхидрил естар. Ово указује на суштинске разлике

у механизму у ступњу који одређује брзину реакције. Ова метода је погодна за испитивање веома јаких киселина. Испитивање реакције DDM са етанолом у присуству мењача јона показало је да је ова реакција чисто катали-тичка и да се као једини производ појављује бензхидрилетиленар. Испитивана је и дискутована кинетика ове реакције.

О—Ia—24. ОКСИМИ МОНОСАХАРИДА

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

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

Оксими моносахарида могу постојати у цикличним пиранозним и фуранозним модификацијама, а и као прави оксими у ацикличним syn и anti облицима. Структура неких кристалних оксима је позната, међутим структура ових деривата у растворима је углавном непозната, па због тога механизам постајања оксима моносахарида није у потпуности објашњен. У овом раду испитивано је постојање изомерних оксима глукопиранозе под различитим експерименталним условима и изомеризација: ациклични \rightleftharpoons циклични оксим. На основу добивених резултата дискутован је реакциони механизам.

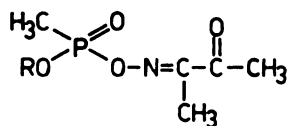
О—Ia—25. СИНТЕЗА И ПРОУЧАВАЊЕ

О-(О-АЛКИЛ-МЕТИЛФОСФОНИЛ)-ДИАЦЕТИЛМОНОКСИМА

Д. МИНИЋ, М. ЋОСИЋ, Д. РАКИН, М. ОРЛОВ и З. БИНЕНФЕЛД

Војнотехнички Институт, Београд, и Босналицек, Сарајево

Синтетизовано је шест О-(О-алкилметилфосфонил)-диацетилмоноксима опште формуле



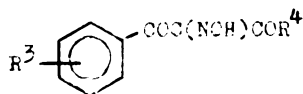
реакцијом О-алкилхлорметилфосфоната са диацетилмоноксимом загревањем у присуству органске базе и у растварачу. Добијена једињења су течности са релативно високом т. кљ., растворљива у органским растварачима, а ограничено у води. Структура је потврђена елементарном анализом IR, NMR и UV спектрима. Проучавана је хемијска реактивност синтетизованих једињења у реакцији са водом и воденим раствором натријум-хидроксида флуорометарском методом.

O—Ia—26. ФРАГМЕНТАЦИЈА 2-ОКСИМИНО-1,3-ДИКЕТОНА У ПРИСУСТВУ ОРГАНОФОСФАТА

Д. Ж. ПАВЛОВИЋ, С. С. САЛЦБЕРГЕР-ИВКОВИЋ и Ж. ЧЕКОВИЋ

Војнојтехнички институт, Београд и Природно-математички факултет, Београд

Испитиване су реакције оргонофосфорних једињења типа $R^1O.R.P(O)F$ и $R^1O.R.P(O)S(CH_2)_n NR^2_2$ са 2-оксимино-1,3-дикетонима:



при чему се врши Вескманн-ова фрагментација и ствара се цијанидни јон. Праћене су брзине фрагментације у различитим пуферским системима у функцији рН и температуре. Кинетика реакције праћена је коришћењем технике мерења насталог цијанидног јона преко потенцијала индикаторске електроде.

O—Ia—27. СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНА РЕДУКЦИЈА И ЕПОКСИДАЦИЈА СТЕРЕОИДНИХ КОНЈУГОВАНИХ КЕТОНА У ЈЕДНОЈ ФАЗИ ПОМОЋУ ДИИЗОБУТИЛ- -АЛУМИНИЈУМХИДРИДА (*DIBAL-H*)

М. СТЕФАНОВИЋ, Б. ШОЛАЈА и И. В. МИЋОВИЋ

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

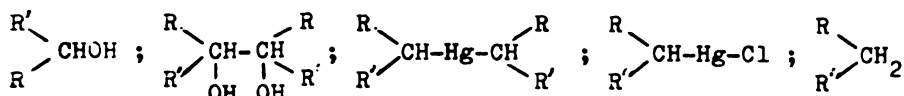
У нашем ранијем раду саопштили смо да се редукцијом стероидних конјугованих кетона (холестерона, прогестерона, тестостерона, андростендиона или 19-нор-етистерона) помоћу *Dibal-H* добивају, поред алилних 3 β -алкохола, и 3 β -хидрокси-4 β ,5 β -епоксиди као споредни производи. Сада су нађени експериментални услови да се ове две реакције, 3 β -редукција кето-групе и 4 β ,5 β -епоксидација двогубе везе, врше у једној фази помоћу *Dibal-H*, и то у скоро квантитативним приносима. Предложен је механизам за ову бифункционалну реакцију.

O—Ia—28. ЕЛЕКТРОЛИЗА КЕТОНА У CLEMMENSEN-OVIM UVJETIMA

Н. LUND i I. ТАВАКОВИЋ

*Department of Chemistry, University of Aarhus, Aarhus, Denmark
i Tehnološki fakultet, Banjaluka*

Elektrolizom nekoliko ketona (acetilacetona, fenilacetona, benzilacetona i cikloheksanona) u 1N-8N HCl dobiveni su slijedeći tipovi produkata:



Izučavan je uticaj koncentracije i temperature na raspodjelu reakcionih produkata. Elektrolize su izvršene na živinoj katodi pri konstantnoj gustoći struje. Pretpostavljena je reakciona shema koja ukazuje na sličnosti sa Clemmensen-ovom redukcijom.

O—Ia—29. ПРОУЧАВАЊЕ НА ЦИКЛИЗАЦИЈАТА НА НЕКОИ МАНИХОВИ БАЗИ

М. ЈАНЧЕВСКА и Б. СТОЈЧЕВА

Хемиски факултет, Скопје

Најдено е дека примарни алифатични амини реагираат со некои арил кетони или сулфонамиди и формалдехид во Манихов-тип на кондензациони реакции, при што се добиваат алкил-трисупституирани хексахидро-1,5-дiazини или N-алкил-трисупституирани хексахидро-1,3,5-триазини. Истотака, уреа и тиоуреа можат да се употребат како аминска компонента во Маниховата реакција и да дадат моносупституирани-2,6-дiazациклохексанони и -циклохексатиони или моносупституирани-2,4,6-триазациклохексанони и -циклохексатиони. Со алифатичен диамин како аминска компонента се добиени моносупституирани-1,3-дiazабицикло- [3.2.1]-октани или моносупституирани-1,3,5-триазабицикло- [3.2.1]-октани.

O—Ia—30. STRUKTURE NEKIH HETEROCIKLIČKIH SPOJEVA

I. MATIJAŠIĆ

Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

Polimerizacija optički aktivnih α -(*p*-supstituiranih-benzensulfonamido)- β -propiotiolaktona dešava se i u otopini i u čvrstom stanju. Brzina polimerizacije ovisi o prirodi *p*-supstituenta na benzenovom prstenu. Određivanjem kristalnih struktura nekih α -supstituiranih- β -propiotiolaktona pokušalo se vidjeti da li *p*-supstituent bitno utječe na geometriju molekule i da li je polimerizaciju u čvrstom stanju moguće objasniti kratkim intermolekularnim kontaktima.

Istraživanje kristalnih struktura

- (S)- α -(*p*-bromobenzensulfonamido)- β -propiotiolakton
- (S)- α -(*p*-toluensulfonamido)- β -propiotiolakton
- (S)- α -(*p*-cijanobenzensulfonamido)- β -propiotiolakton

Sve su strukture riješene direktnim metodama i utočnjene metodom najmanjih kvadrata. Četveročlani heterociklički prsten je izvijen i dihedralni kutevi su 10° , 17° odnosno 20° . Medusobna orijentacija dvaju prstenova u prvoj strukturi se bitno razlikuje nego za druge dvije. Također je utvrđeno postojanje intermolekularne vodikove veze; udaljenosti su 2,918 Å, 3,066 Å odnosno 3,094 Å.

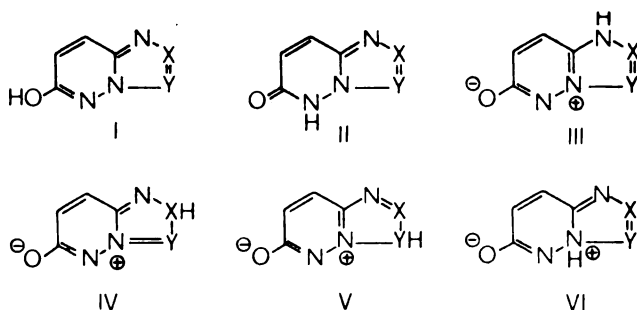
SEKCIJA I^B — STRUKTURA I REAKTIVNOST ORGANISKIH MOLEKULA

O—Ib—1. STRUKTURA HIDROKSI-AZOLOAZINOV DOLOČENA NA OSNOVI ¹³C NMR SPEKTROV

B. STANOVNIK, M. TIŠLER, S. POLANC, R. J. PUGMIRE, J. C. SMITH
in D. M. GRANT

Oddelek za kemijo FNT, Univerza v Ljubljani, Ljubljana
in Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, Utah, USA

6-Hidroksiazoloazini z mostnim dušikom lahko obstajajo v različnih tавто-
mernih oblikah (I—VI).



Posneti so bili ¹³C NMR spektri različnih hidroksiazolopiridazinov, ustre-
znih metoksi in N-metil derivatov ter njihovih anionskih in kationskih oblik. Na
osnovi primerjave teh spektrov je bilo ugotovljeno, da hidroksi spojine obstajajo
v nevtralnem v hidroksi obliki (I). Na osnovi ¹³C kemijskih premikov je bila ugo-
tovljena tudi konformacija hidroksi in metoksi skupine pri 8-hidroksi-6-metil-s-
-triazolo[4,3-b]piridazinu in 8-metoksi-6-metil-s-triazolo[4,3-b]piridazinu.

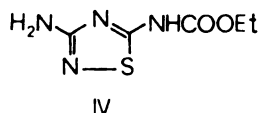
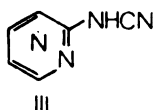
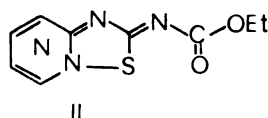
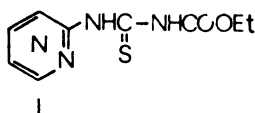
O—Ib—2. 1,2,4-TIADIAZOLOAZINI, NOV RAZRED „NO-BOND RESONANCE“ SISTEMOV

B. KOREN, B. STANOVNIK in M. TIŠLER

Oddelek za kemijo FNT, Univerza v Ljubljani, Ljubljana

N-etoksikarbonil-N'-(2-azinil)-tiosečnine (I) lahko pretvorimo z bromom v
ocetni kislini v ustrezne derivate 1,2,4-tiadiazoloazinov (II). Na ta način so bili
sintetizirani derivati 1,2,4-tiadiazolo [2,3-a] piridina, -[2,3-b] piridazina, [2,3-a]

pirazina in -[2,3-a] pirimidina. Na osnovi NMR in IR spektroskopske evidence smo domnevali, kar je bilo pozneje potrjeno tudi z rentgensko analizo, da ti bicerkljni sistemi predstavljajo nov razred takoimenovanih „no-bond resonance“ sistemov.



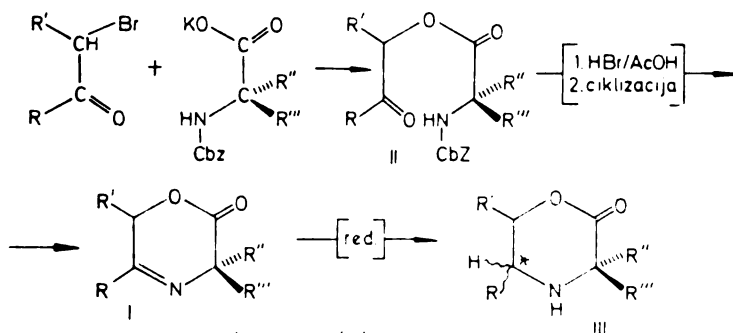
Pri kemijskih transformacijah se cepi lahko petčlenski ali pa šestčlenski obroč, nastanejo derivati tiosečnine (I) in cianoaminoazini (III) ali 3-amino-5-etoksikarbonilamino-1,2,4-tiadiazol (IV), odvisno od bicikličnega sistema in od reakcijskih pogojev. Iz spojine IV je bila sintetizirana vrsta novih tiadiazoloazinov.

O-1b-3. ASIMETRIČNA INDUKCIJA PRILIKOM REDUKCIJE C=N VEZA U DIHIDRO-1,4-OKSAZIN-2-ONIMA

V. ČAPLAR, V. ŠUNJIĆ, F. KAJFEŽ i D. KOLBAH

Odjel za biomedicinska i biokemijska istraživanja, Compagnia di Ricerca Chimica (CRC), S. Giovanni al Natisone (UD), Italija i Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb

Proučavana je 1,3-asimetrična indukcija prilikom redukcije azometinskog veza u dihidro-1,4-oksazin-2-onima I. Naslovni spojevi (I) pripravljeni su ciklizacijom preko odgovarajućih estera II koji su dobiveni redukcijom α -halogenketona s kalijevim solima N-zaštićenih α -amino kiselina.



R = Ph, 4'-Br-Ph, 2',5'-diOCH₃-Ph, Et

R' = H, Me

R'' = H, Me, i-Pr

R''' = Ph, H

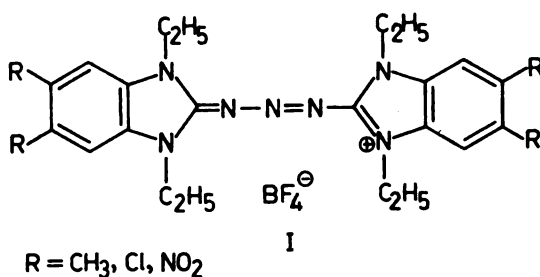
Redukcija dihidro-oksazina I pokušana je natrijevim borhidridom, diboronom te heterogenim katalitičkim hidriranjem uz različite katalizatore. Svi ispitivani reducenti djelovali su i hidrogenolitički na reaktivni dihidro-1,4-oksazionski prsten dajući različite sporedne produkte, te je samo u nekim slučajevima uspjelo izolirati produkte redukcije azometinskog veza. Stupanj stereoselektivnosti redukcije određen je za spoj I $R=C_6H_5$, $R'=R''=H$, $R'''=CH(CH_3)_2$ usporedbom hiroptičkih svojstava diastereomera s neovisno pripremljenim standardima.

O—Ib—4. SINTEZA I ISPITIVANJE STRUKTURE NOVIH BOJA REDA TRIAZATRIMETINCIJANINA

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

Tehnološki fakultet, Zagreb

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



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

O—Ib—5. ANODNE SINTEZE HETEROCIKLA

I. TABAKOVIĆ, M. TRKOVNIK, K. TABAKOVIĆ i D. GALIJAŠ

Tehnološki fakultet, Banjaluka

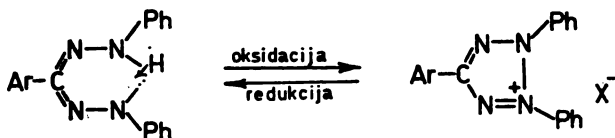
U ovom radu će se ukazati na mogućnost pripreme heterocikla elektrokemijski iniciranim reakcijama intramolekularne ciklizacije. Elektrolizom kod kontroliranog potencijala iz necikličkih supstrata dobivene su različite heterocikličke molekule u dobrom iskorištenju. Sve anodne oksidacije su izvršene u mediju acetonitril-tetraetilamonijev perklorat na platinskoj ili grafitnoj elektrodi. Opisat će se elektrokemijska sinteza slijedećih tipova spojeva: pirazolopiridina, N-oksiksazola, N-oksiazola, N-oksiazidiazola, N-oksitiazola i tiazola.

O—Ib—6. ISPITIVANJE REDOKS SISTEMA: FORMAZAN - TETRAZOLIJEVA SOL

I. TABAKOVIĆ, M. TRKOVNIK, Z. GRUJIĆ i M. DŽEPINA

Tehnološki fakultet, Banjaluka

Najčešće korištena reakcija u kemiji formazana je njihova oksidacija u tetrazolijeve soli. Tetrazolijeve soli, koje se upotrebljavaju kao biološki reagensi, su općenito bezbojni i mogu se *in situ* reducirati u obojene formazane.



Deset različitih tetrazolijevih soli je dobiveno u kvantitativnom iskorištenju iz odgovarajućih formazana elektrolizom kod kontroliranog potencijala. 1,3,5-Trifeniltetrazolium-perklorat je reduciran u ishodni 1,3,5-trifenilformazan u 90%-tnom iskorištenju. Ova interkonverzija je izučavana pomoću nekoliko metoda kao što su: elektroliza kod kontroliranog potencijala, kulometrija kod kontroliranog potencijala, ciklička voltometrija, RDE voltometrija, RRDE voltometrija i kronoamperometrija. Pretpostavljen je mehanizam kojim se objašnjavaju oksidativni i redukativni putevi reakcije.

O—Ib—7. ПРИЧИНИ ЗА НЕЦИКЛИЗАЦИЈА НА НЕКОИ 2,3-ДИАЛКИЛАЦИЛ-ХИНОКСАЛИНИ ПРИ РЕАКЦИЈАТА СО ХИДРАЗИН

И. ЈАНЕВ и М. ЈАНЧЕВСКА

Хемиски факултет, Скопје

Продолжувајќи со испитувањата врз реакциите помеѓу 2,3-диарилацил- и 2,3-диалкилацил-хиноксалините со хидразин, дојдовме до заклучок дека до циклизација на diazo-циклооктатриенски прстен доаѓа само кај 2,3-диарилацил-хиноксалините, додека кај алифатичните 2,3-диалкилацил-хиноксалини не доаѓа до циклизација. Од инфрацрвениот спектар на продуктот на реакцијата помеѓу 2,3-добензилацил-хиноксалин и хидразин, јасно се гледа присуството на NH-вibrации од NH₂-групите на добиениот дихидразон. Истовремено во спектарот отсуствува лентата на валентната vibrација на карбонилната група. Во нашата истражувачка работа ние се обидовме да ги објасниме причините за нециклизација.

О—Ib—8. КИНЕТИКА РЕАКЦИЈЕ ТЕРМИЧКЕ ДЕАЛКИЛАЦИЈЕ 2,4-БИС(α -ФЕНИЛЕТИЛАМИНО)-6-ХЛОРО-S-ТРИАЗИНА

Б. ЈОВАНОВИЋ, М. МУШКАТИРОВИЋ и Ж. ТАДИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Одређена је брзина реакције термичке деалкилације 2,4-bis(α -фенилетиламино)-6-хлоро-s-триазина на четири температуре. На основу кинетичких параметара добијених из ових мерења дискутована је структура прелазног стања.

О—Ib—9. ХЕМИЈА 2,4-ДИОКСОТИАЗОЛИДИНА. СИНТЕЗА ТЕРЦИЈАРНИХ АМИДА

М. ПЕРГАЛ и К. ПОПОВ-ПЕРГАЛ

Природно-математички факултет, Нови Сад

Разрађена је нова метода за добијање терцијарних амида, тј. N-ацилованих 2,4-диоксотиазолидина. Слабо кисели карактер 2,4-диоксотиазолидина је искоришћен за добијање натријумове соли. Ова со реагује у етанолном раствору на собној температури са ацетилхлоридом, бензоил-хлоридом и етил-хлорокарбонатом. Добивени су одговарајући терцијарни амиди и њихова структура је потврђена помоћу спектра и елементарне анализе.

О—Ib—10. ОКСИДАЦИЈЕ СТЕРОИДНИХ ИЗОКСАЗОЛИДИНА

Љ. ЛОРЕНЦ, И. ЈУРАНИЋ и М. Љ. МИХАИЛОВИЋ

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

Оксидацијом изоксазолидинског система уграђеног у циклодеценски прстен секо-стероидног молекула, тј. 5 α ,10 α -иминоокси-5(10 \rightarrow 1 β H)abeo-5 α -холестан-3 β -ол-ацетата, помоћу олово тетраацетата, калијум-перманганата и водоник-пероксида добивају се у свим случајевима одговарајући нитро-деривати и оксидодиазини у различитим међусобним односима. Ови резултати упоређени су са резултатима аналогних оксидација вршених молекуларним кисеоником у присуству UV-светлости таласне дужине 253.7 nm.

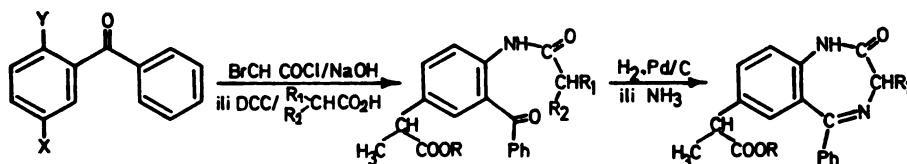
О—Ib—11. SINTEZA HIRALNIH DERIVATA 7-(α -KARBOKSJETIL)-1,4-BENZODIAZEPINA S POTENCIJALNIM ANTIINFLAMATORNIM DJELOVANJEM

М. ŽINIĆ, D. KOLBAN, F. KAJFEŽ и М. MIHALIĆ

*Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb i Odljel za biomedicinska i biokemijska istraživanja CRC,
S. Giovanni al Natisone (UD), Italija*

Neki od danas poznatih analgoantipiretika u svojoj strukturi sadrže kao jedan od farmakofora α -arilpropionsku kiselinu. S druge strane derivati 1,4-ben-

zodiazepina su poznati psihotropni agensi sa slabo izraženim analgetskim djelovanjem. U ovom radu opisana je priprava derivata 1,4-benzodiazepina koji u svojoj strukturi sadrže i propionsku kiselinu kao jedan od farmakofora. Mi očekujemo da priređeni spojevi pokažu antiinflamatorno djelovanje s obzirom na strukturnu sličnost s već poznatim antiinflamatornim agensima.



spoj	X	Y	spoj	R	R ₁	R ₂	spoj	R ₁
1	Cl	NH ₂	7	H	H	Br	12	H
2	Cl	NO ₂	8	CH ₂ Ph	CH ₃	NHCbO	13	CH ₃
3	CH ₂ C(COOEt) ₂	NO ₂	9	CH ₂ Ph	CH(CH ₃) ₂	NHCbO	14	CH(CH ₃) ₂
4	CH ₂ C(COOEt) ₂	NH ₂	10	CH ₂ Ph	Ph	NHCbO	15	Ph
5	CH ₂ CHCOOH	NH ₂	11	CH ₂ Ph	indolil	NHCbO	16	indolil
6	CH ₂ CHCOOCH ₂ Ph	NH ₂						

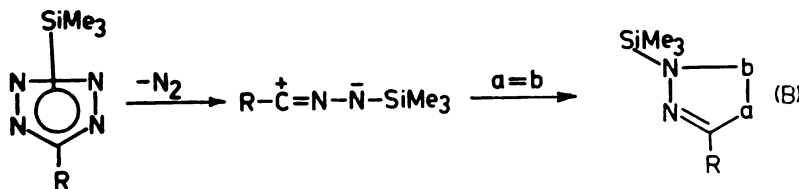
Nizom reakcija je iz spoja 1 pripravljen spoj 6 — polazni materijal za spojeve 7—11 koji su zatim ciklizirani u benzodiazepine 12—16.

O—Ib—12. UPORABA 5-β-D-RIBOFURANOZIL [2H] TETRAZOLA ZA SINTEZO PIRAZOLOVIH IN Δ²-PIRAZOLINOVIH DERIVATOV Z 1,3-DIPOLARNO CIKLOADICIJO

J. KOBE, N. LESKOVŠEK in M. HOHNJEC

Kemjski inštitut Borisa Kidriča, Ljubljana in Tovarna zdravil Krka, Novo Mesto

Pri reakciji sililiranega 5-(2,3,5-tri-O-benzoli-β-D-ribofuranozil) (2H) tetrazola z alkeni in alkini smo dobili ustrezne pirazole in Δ²-pirazoline (B), analoge naravnega antibiotika pirazomicina. Strukturo deblokiranih novih C-nukleozidov smo določili s pomočjo nmr in masnih spektrov.



R = 2,3,5-tri-O-benzoil-β-D-ribofuranozil

a = b: >C=C<, -C≡C-

O—Ib—13. SINTEZA N-SUPSTITUIRANIH AMIDA 2- OKSOPIROLIDINA

S. ĐOKIĆ, B. GAŠPERT, B. ŠIMUNIĆ i M. TOMIĆ
PLIVA, tvornica farmaceutskih i kemijskih proizvoda, Zagreb

i A. G. MAASBÖL
Karl O. Helm Chemie, Hamburg

Opisana je sinteza N-supstituiranih amida 2-oksopirolidina. Polazeći od amino kiseline ili peptida u reakciji s kloridom 4-klor maslačne kiseline dobiveni su N-(4-klorbutiril) derivati amino kiseline odnosno peptida. Tako dobiveni spojevi zatim su prevedeni u odgovarajuće amide, koji cikliziraju u baznom mediju dajući N-supstituirane amide 2-oksopirolidina. Priredeni spojevi interesantni su obzirom na svoje farmakološko djelovanje.

O—Ib—14. UPOTREBA TETRAHIDROPIRANIL-ESTARA I DRUGIH ESTARA-ACILALA α -BROMOVANIH KISELINA U REAKCIJI REFORMATSKOG

M. BOGAVAČ, L. ARSENIJEVIĆ i V. ARSENIJEVIĆ

Farmaceutički fakultet, Beograd

Tetrahidropirani-estri su upotrebljavani za zaštitu karboksilne grupe u sintezama ketona, keto-kiseline i još u nekim sintezama. Njihova upotreba je relativno retka, verovatno zbog toga što se ponekad teško regeneriše karboksilna grupa. Mi smo našli da se ovi estri vrlo лако i brzo razlažu destilacijom sa vodenom parom čak i u neutralnoj sredini, što nam je omogućilo da ih primenimo za izuzetno jednostavnu sintezu β -oksi-kiseline u reakciji Reformatskog. Postupak je sledeći: α -bromovana kiselina se u toku nekoliko minuta kvantitativno prevede u estar-acilal dejstvom dihidropirana ili drugih komercijalnih vinil etara. Reakcija Reformatskog na aldehide i ketone (alifatične ili aromatične) se zatim izvodi na uobičajeni način. β -Oksi-kiseline se izoluju posle tretiranja sa razblaženom kiselinom ili destilacijom sa vodenom parom. Prinosi su oko 80—85%, a добиjene oksi-kiseline su potpuno čiste.

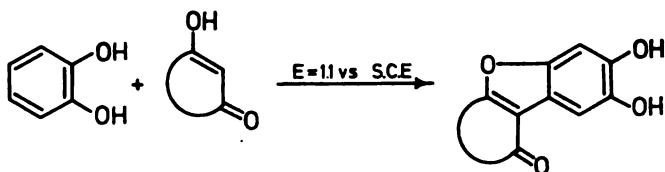
O—Ib—15. SINTEZE SA ELEKTROKEMIJSKI GENERIRANIM NASCENTNIM KINONIMA

I. TABAKOVIĆ, M. TRKOVNIK, Z. GRUJIĆ i I. GAON

Tehnološki fakultet, Banjaluka

S obzirom na biosintetski značaj o-kinona, a također i korištenja ovih intermedijera u organskoj sintezi, izučavana je anodna oksidacija katekola u prisustvu 4-hidroksikumarina, 4,7-dihidroksikumarina, dimedona i indandiona kao nukleofila. U radu će se diskutirati novi elektrokemijski metod za sintezu derivata 11,12-

-dihidroksikumestana i dihidroksibenzofurana, koji su dobiveni sa veoma dobrim iskorištenjem (90—95%), prema prikazanoj shemi:



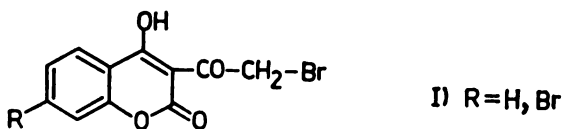
U skladu sa elektroanalitičkim, kinetičkim i preparativnim rezultatima diskutiraće se mehanizam reakcije.

O—Ib—16. REAKCIJE 3-(ω -BROMACETIL)-4-HIDROSIKUMARINA

M. TRKOVIK, N. ŽIVKOVIĆ, M. KULEŠ i D. JOVANDIĆ

Tehnološki fakultet, Banjaluka

3-(ω -Bromacetil)-4-hidroksikumarin i 3-(ω -bromacetil)-4-hidroksi-7-bromkumarin (I), koji nastaju bromiranjem 3-acetil-4-hidroksikumarina, reagiraju sa aromatskim kiselinama uz trietilamin pri čemu nastaju β -keto-estri. Sa heterocikličkim aminima nastaju α -amino-ketoni, oksidacijom sa DMSO odgovarajući gliksali dok sa kalijevim tiocijanatom i tioureom dobiveni su 2-oksi- i 2-aminotiazoli 4-hidroksikumarina.



Ib—17. SINTEZA HETEROCIKLIČKIH SPOJEVA ZA 3-CINAMOIL-4-HIDROSIKUMARINA

M. TRKOVIK, I. TABAKOVIĆ, Z. GRUJIĆ, Z. STUNIĆ i A. BANJAC

Tehnološki fakultet, Banjaluka

3-Cinamoil-4-hidroksikumarin (1) reakcijom sa fenilhidrazinom, *p*-nitrofenilhidrazinom, hidrazinom i metilhidrazinom daje odgovarajuće pirazolinske derivate. Acetiliranjem 1,5-difenil-3-(4-hidroksikumarinil)- Δ^2 -pirazolina (2) dobio je *o*-acetilderivat koji je oksidacijom sa olovnim tetracetatom preveden u pirazolski derivat. Oksidacija spoja (1) izvršena je takođe elektrokemijskom oksidacijom kod kontroliranog potencijala, pri čemu je dobio dimerni 4,4'-bis[3-(4-hidroksikumarinil)-5-fenilpirazolil-(1)]-bifenil u vrlo dobrom iskorištenju. Mehanizam ove reakcije biće diskutiran.

Reakcijom 3-cinamoil-4-hidroksikumarina sa hidroksilaminom izolirana su dva produkta i to: 1-[3-(4-hidroksikumarinil)]-3-hidroksilamino-3-fenil-1-propanonoksim (3) i 3-(4-hidroksikumarinil)-5-feniloksazol (4) u omjeru 5 : 1. Refluk-siranjem u octenoj kiselini izvršena je konverzija (3)—(4).

Bromiranjem spoja (1) izvršena je adicija na olefinski vez a dobiveni dibromid je cikliziran u vodeno-etanolnoj otopini kalijevog hidroksida u 3,4-kondenzirani- γ -pironski derivat kumarina.

O—Ib—18. SINTEZE NEKIH NOVIH PIRAZOLA I PIRIDINOPIRAZOLA NA BAZI 3-ACETIL-4-HIDROKSIKUMARINA

M. TRKOVNIK, I. TABAKOVIĆ, D. KITAN, B. BOBAREVIĆ i H. DŽANIĆ

Tehnološki fakultet, Banjaluka

3-Acetil-4-hidroksikumarin u etanolu sa hidrazinom i supstituiranim hidrazinima daje odgovarajuće hidrazone. Međutim, ako se reakcija s hidrazinom provodi u mediju glacijalne octene kiseline nastaje bis-hidrazon. 3-Acetil-4-hidroksikumarin reakcijom s fenilhidrazinima, semikarbazidom i tiosemikarbazidom, u mediju glacijalne octene kiseline, daje cikličke 3,4-kondenzirane pirazole kumarina. Isti produkti su dobiveni ako se hidrazoni 3-acetil-4-hidroksikumarina refluksiraju u octenoj kiselini. Sintetizirani su i novi piridinopirazoli reakcijom 3-acetil-4-hidroksikumarina s 3-amino-1-fenil-pirazolonom-5, uz katalitičko djelovanje piperidina.

O—Ib—19. SINTEZA NEKIH FURO- I PIROLOBENZOPIRANA

M. TRKOVNIK, R. ĐUDIĆ i A. DELJAC

Tehnološki fakultet, Banjaluka

Iz 3-hidroksi- i 4-hidroksikumarina preko O-alil-derivata i Claisen-ovog premještanja sintetizirani su furokumarini. Reakcijom 3-(ω -bromacetil)-4-hidroksikumarina sa organskom bazom dobije se 4H-furo(3,2-c) (1)-benzopiran-3-(4H), 4-dion. Dobiveni furokumarini daju sa aminima odgovarajuće kondenzirane pirolo-derivate α -benzopirana.

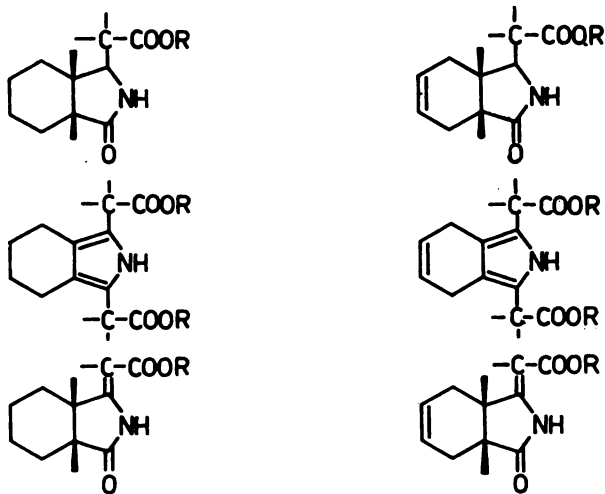
O—Ib—20. SINTEZA NEKIH POTPUHO ILI PARCIJALNO HIDRIRANIH IZOINDOLA

Л. АРСЕНИЈЕВИЋ, С. ЂЕТКОВИЋ, М. БОГАВАЦ и В. АРСЕНИЈЕВИЋ

Фармацеуџски факултет, Београд

Ако се *cis* циклохексан (или *cis* Δ^4 -циклохексен)-1,2-дикарбоксимид као и естар *cis* 2-цијаноциклохексан (или *cis* Δ^4 -циклохексен) карбонске киселине изложене дејству α -броместара и цинка (реакција Реформатског) настају у

зависности од услова реакције деривати потпуно или делимично хидрираног изоиндола. Добијена једињења се могу поделити у три групе према карактеристикама хетероцикличног прстена:

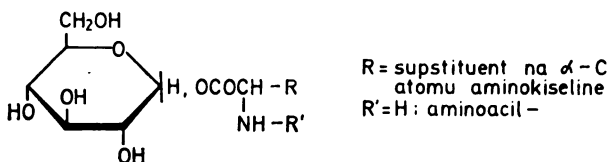


O—II—1. SINTEZE I REAKTIVNOST D-GLUKOZIL ESTERA AMINOKISELINA I PEPTIDA

Š. VALENTEKOVIĆ i D. KEGLEVIĆ

Institut „Ruder Bošković“, Zagreb

1-Esteri D-glukopiranoze sa aminokiselinama odnosno peptidima — nova klasa 1-O-acil-glikozida — sintetizirani su kao model spojevi potencijalnih intermedijera u nekim enzimskim reakcijama (glikozidaza-supstrat).



Stvaranje glukozil esterske veze omogućeno je nukleofilnim atakom ciklopoluacetalne hidroksil grupe zaštićenog šećera sa aktiviranom karboksil grupom *N*-protektirane aminokiseline odnosno peptida u prisustvu imidazola. Produkti reakcije su anomerne smjese potpuno zaštićenih 1-estera D-glukopiranoze koje su odijeljene i karakterizirane. Razrađene su metode djelomične i potpune deprotekcije zaštitnih grupa i slobodni D-glukozil esteri izolirani su kao trifluoracetat ili oksalat soli. Reaktivnost produkata razlikuje se obzirom na aminokiselinski sastav i međusobni položaj funkcionalnih grupa; to naročito dolazi do izražaja kod izomernih 1-O-(L- β -aspartil)- i 1-O-(L- α -aspartil)-D-glukopiranoza. Ustanovljeno je da D-glukozil esteri podliježu slijedećim tipovima reakcija: (a) transesterifikaciji (intra i intermolekularnoj) i (b) aminolizi.

Ad (a) Migracija aglikona sa HO-1 na HO-2 grupu D-glukopiranoze dokazana je kod nekih α -anomera [npr.: 1-O-(L- α -aspartil)- α -D-glukopiranoza — 2-O-(L- α -aspartil)-D-glukopiranoza]. Naprotiv, katalitičko hidriranje potpuno zaštićenog β -anomera 1-O-(L- α -aspartil)-D-glukopiranoze u 2-metoksietanolu rezultira u intermolekularnoj transesterifikaciji: 1-(2-metoksietil)-L-asparaginska kiselina i glukoza su glavni produkti reakcije.

Ad (b) D-Glukozil esteri peptida koji u lancu sadrže jednu aromatsku aminokiselinu lako podliježu reakciji intramolekularne aminolize uz cijepanje glikozidne veze i ciklizaciju u piperazindione. Ta reakcija je neznatna kod D-glukozil estera alifatskih peptida. Ustanovljeno je da ravnoteža između slobodnog D-glukozil estera i odgovarajućeg piperazindiona ovisi o prirodi i sekvenci aminokiselina u aglikonu i o anomernoj konfiguraciji šećerne komponente.

О—II—2. НОВИ „ЛИГНАНИ“ ИЗОЛОВАНИ ИЗ *ARTEMISIA ABSINTHIUM L.*

М. СТЕФАНОВИЋ, М. БЕРМАНОВИЋ и С. МЛАДЕНОВИЋ

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

Хроматографијом на стубу силика-гела из пречишћеног хлороформског екстракта *Artemisia absinthium L.*, изолована су три „лигнана“ лириорезинол С диметилетар, лириорезинол А диметилетар и лириорезинол В диметилетар који досада нису изоловани из ове биљне врсте. Изоловане супстанце, Лириорезинол С, А и В диметлетри, представљају стереоизомере 3,7-диоксибицикло-[3,3,0]-октана са две 3',4',5'-тирметоксифенил групе. Четврто изоловано кристално једињење, тт 77°—78 °С, је досада непознати лигнан који такође има кондензовани бистетрахидрофурански скелет несиметрично супституисан са 3',4'-метилендиокси-6'-метоксифенил и 3'',4'',5''-триметоксифенил групом у С—2 и С—6 положајима при чему су оба супституента у екваторијалним оријентацијама. Структура и конфигурација установљени су елементарном анализом и проучавањем NMR, IR, UV и масених спектра.

О—II—3. PRIPRAVA N⁴-SUPSTITUIRANIH DERIVATA TETRACIKLINA

М. ЇАКАРА, С. ЂОКИЋ и З. ТАМБУРАШЕВ

PLIVA, tvornica farmaceutskih i kemijskih proizvoda, Zagreb

Studirana je reakcija 4-dedimetilamino-4-aminotetraciklina sa arilsulfokloridima u slabo lužnatom mediju. Dobiveni spojevi biološki su ispitani te se na osnovi tih rezultata diskutira o odnosu strukture i antibakterijskog djelovanja.

О—II—4. KINETIKA KISELINSKO KATALIZIRANE HIDROLIZE ERITROMICIN OKSIMA I ERITROMICILAMINA

Т. ЛАЗАРЕВСКИ, Г. РАДОБОЛЈА, З. ТАМБУРАШЕВ и С. ЂОКИЋ

PLIVA, tvornica farmaceutskih i kemijskih proizvoda, Zagreb

Ispitivana je brzina kiselo katalizirane hidrolize eritromicin oksima i eritromicilamina u vodenim i metanolnim otopinama. Izračunate su konstante brzine hidrolize kod triju različitih temperatura (17, 26 i 36 °C) i energije aktivacije. Na osnovu dobivenih rezultata diskutira se o mehanizmu hidrolize i stabilnosti ovih spojeva u usporedbi s eritromicinom.

О—II—5. ХИСТОНИ ТИМУСА ПАЦОВА У ПРОЦЕСУ ИНВОЛУЦИЈЕ

J. J. БОЈАНОВИЋ и А. М. ДРАЖИЋ

Медицински факултет, Београд

Испитивани су хистони нуклеуса тимуса пацова у активној фази (старосна група од 45 дана) и тимуса у фази инволуције (старосне групе од 60, 105 и 120 дана). Претходним испитивањима нађен смањен садржај укупних хистона у маси укупних нуклеарних беланчевина, окарактерисан је променом односа садржаја појединих хистонских врста. У овом саопштењу извршена је карактеризација хистона тимуса пацова у процесу инволуције одређивањем аминокиселинског састава и молекулских тежина појединих фракција. Одређивање молекулских тежина извршено је одређивање покретљивости фракција у полиакриламидном гелу. Код хистона активног тимуса могле су се одредити молекулске тежине пет фракција и то: F1, F, F2b, F2a2 и F2a1. У инволуираном тимусу јавиле су се разлике у покретљивости појединих фракција, па су молекулске тежине могле бити одређене F1 фракцији и двема групама фракција, јер су се фракције F3 и F2b кретале приближно у истој зони, а F2a2 и F2a1 такође су биле претстављене једном зоном. Нађене промене у покретљивости фракција хистона дискутоване су у светлу промена запажених и измењеној синтетичкој активности нуклеуса, односно разликама у заступљености појединих хистонских врста у инволуираном тимусу. Одређивањем састава аминокиселина хистона тимуса у процесу инволуције добијени су резултати који указују на промене у саставу хистона. Повећан садржај базних аминокиселина је у сагласности са нашим ранијим испитивањима и говори о присуству нуклеохистона мање биолошке активности.

О—II—6. НУКЛЕАРНЕ БЕЛАНЧЕВИНЕ ЦЕРЕБЕЛУМА ПАЦОВА РАЗЛИЧИТОГ ЖИВОТНОГ ДОБА

J. J. БОЈАНОВИЋ, Б. ГРУЈИЋ-ИЊАЦ и З. Р. ВУЈОВИЋ

Медицински факултет, Београд и Природно-математички факултет, Београд

Испитиване су нуклеарне беланчевине церебелума пацова у раном постнаталном периоду (старосне групе од 10, 15, 20 и 30 дана), у младих одраслих (старосна група од 45 дана) и одраслих полно зрелих пацова (старосна група од 75 дана). Нађене промене у укупним нуклеарним беланчевинама, као и промене њихових појединих врста, показале су да стоје у зависности од узраста животиње. Промене садржаја нехистонских беланчевина којима се приписује позитиван утицај на контролу функције гена, и разлике у њиховој заступљености у маси укупних беланчевина, говоре о разликама у присуству високо-специфичних места у молекулу нуклеохистона. Овоме у прилог иду и промене садржаја RNK нуклеуса церебелума пацова посматраних старосних група. Праћењем садржаја хистона у маси укупних нуклеарних беланчевина као и појединих хистонских врста добијена је слика промене синтетичке активности нуклеуса у посматраним животним добима. С обзиром на улогу хистона у регулацији транскрипције, повећан садржај укупних хистона, а нарочито аргинином богатих хистона у нуклеусима церебелума одраслог организма у

односу на рани развој, може говорити о умањеној биолошкој активности нуклеохистона одраслог организма. Карактеризација хистона церебелума пацова различитих животних доба извршена је испитивањем састава аминокиселина и молекулских тежина појединих њихових фракција.

О—II—7. ОДРЕЂИВАЊЕ БАКРА У СЕРУМУ КРВИ ПОМОЋУ 1,2-НАФТОХИНОН-4-СУЛФОКИСЕЛИНЕ-(2-ТИОСЕМИКАРБАЗОНА)

М. ЈАРЕДИЋ, Ј. ВУЧЕТИЋ, С. ЈОВИЋ и Г. РИСТОВСКИ

Природно-математички факултет, Београд

Испитивани су комплекси двовалентног бакра и новог реагенса 1,2-нафтохинон-4-сулфокиселине-(2-тиосемикарбазона). Идентификовани су комплекси типа CuL и CuL_2 . Ови комплекси су обојени љубичасто и апсорбују на 550 nm. Први комплекс је практично недисосован у области рН 2,5—4. Други комплекс се ствара изнад рН 4. Остали катјони који су поред бакра присутни у серуму се не комплексирају са овим реагенсом до рН 4. Због тога се овај реагенс може употребити за брзо одређивање бакра у серуму помоћу спектрофотометријских метода. Апсорбанца не зависи од рН вредности раствора од 2,5 до 4. Постоји линеарна зависност апсорбанце од концентрације бакра до 6 μg у 5 ml. Најмања количина бакра која се може одредити у 5 ml раствора износи 0,2 μg . Грешке одређивања не прелазе $\pm 0,5 \%$. Реагенс је временски врло стабилан. Такође се не разграђује у киселој и алкалној средини од рН 0 до 12.

О—II—8. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ РЕАКЦИЈЕ БАРИЈУМА СА НЕКИМ РЕАГЕНСИМА ДЕРИВАТИМА 2,7-BIS-(АЗОБЕНЗОЛ)-ХРОМОТРОПНЕ КИСЕЛИНЕ

Н. ПЕРИШИЋ-ЈАЊИЋ, А. МУК и Н. МАРЈАНОВИЋ

*Технолошки факултет, Нови Сад
и Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, Београд — Винча*

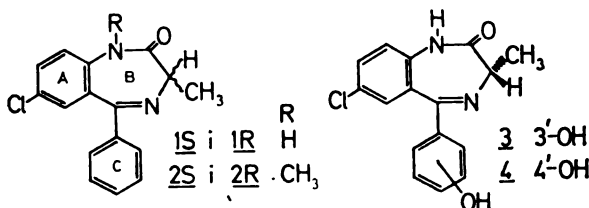
Испитивани су типови комплекса које баријум гради са реагенсима дериватима 2,7-bis-(азобензол)-хромotropне киселине и услови под којима настају. Баријум са реагенсима из ове групе гради различите типове комплекса. Тип комплекса зависи првенствено од особина реагенса тј. од супституената које реагенси имају у бензоловим прстеновима. Испитана је стабилност комплекса и утицај органског растварача на стабилност.

**O—II—9. REGIO I STEREOSELEKTIVNOST *IN VITRO*
AROMATSKIH OKSIGENACIJA ENANTIOMERNIH
7-KLOR-1,3-DIHIDRO-3-METIL-5-FENIL-
[2H]-1,4-BENZODIAZEPIN-2-ONA**

T. KOVAČ, F. KAJFEŽ, N. BLAŽEVIĆ i M. HANNOUN

Odjel za biomedicinska i biokemijska istraživanja, Compagnia di Ricerca Chimica (CRC), S. Giovanni al Natissone (UD), Italija i Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb

Nađeno je da su biološka N(1)-demetilacija i C(3)-hidroksilacija dva enantiomera 1,4-benzodiazepin-2-ona (*1* i *2*) nestereoselektivni procesi. Do hidroksilacije aromatskog dijela molekule dolazi međutim samo kod (*S*)-enantiomera i to regio-selektivno u 3'- i 4'- položaju 5-fenilne skupine. Izolirani su produkti ovih *in vitro* biotransformacija (*3* i *4*) i njihova struktura je jednoznačno potvrđena poredeći



njihove UV, CD i spektre masa s onima od autentičnih uzoraka. Pripremljeni su i brojni izomeri, teoretski mogući produkti hidroksilacije aromatskog prstena *A* u *1* i *2* NIH-mehanizmom, ali niti jedan od ovih spojeva nije izoliran kao produkt *in vitro* biotransformacije.

**O—II—10. PARALELNO ISPITIVANJE REAKTIVNOSTI NATIVNOG
I DELIMICHO DEGRADOVANOG KEROGENA PREMA BROMU KAO
BAZA ZA INTERPRETACIJU STRUKTURE**

П. А. ПФЕНТ и Д. ВИТОВИЋ

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

Основна замисao овог рада јесте да се дође до нових сазнања о структури керогена алексиначког шкриљца паралелним испитивањем реактивности према бромом нативног керогена и керогена који је делимично деградован алкалним раствором калијум-перманганата. Керогенски концентрат алексиначког шкриљца са садржајем од 27,5% корогена деградован је у два ступња са по 0,4 g KMnO₄/g керогена. Нађено је да чврсти производ првог деградационог ступња узвуде 1,8 пута више брома од нативног керогена и да је порасло учешће супституционих реакција у односу на оксидационе, које првладају код нативног керогена. Производ друге деградације узвуде 1,4 пута више брома од нативног керогена, при чему је учешће супституционих реакција такође повећано. На основу IR-спектара утврђено је да се по првој деградацији повећао садржај алифатичног СН 1,2 пута а после друге деградације 1,4 пута у односу на нативни кероген. На основу резултата треба прет-

поставити да се део алексиначког керогена састоји од лако приступачних ароматичних структура које се брзо деградују алкалним раствором калијум-перманганата и са којима бром реагује оксидационо и супституционо. У питању могу бити фенолне структуре и кондензовани ароматични и хетероароматични системи који су супституисани алкохолним или етарским структурама.

О—II—11. ПРЕФЕРЕНЦИЈАЛНО ГРАЂЕЊЕ ИНКЛУЗИОНИХ ЈЕДИЊЕЊА ДЕЗОКСИХОЛНЕ КИСЕЛИНЕ СА АРОМАТИЧНИМ УГЉОВОДОНИЦИМА

Ј. ХРАНИСАВЉЕВИЋ, Р. КРИШТО и Д. МИЉКОВИЋ

Природно-математички факултет, Нови Сад

Проучавана је способност дезоксихолне киселине за грађење инклузионих једињења са угљоводонцима. При томе је утврђено да се из модел смесе алифатичних и ароматичних угљоводоника са истим бројем С атома врло преференцијално инклучују ароматичне компоненте. Проучаване су и модел смесе алкил бензола са неједнаком дужином низа и различитим степеном рачвања. Утврђена је преференцијалност инклучовања алкил бензола са дужим нормалним низовима. На основу испитивања горе поменутих модел система извршени су и експерименти преференцијалног инклучовања ароматичних једињења помоћу дезоксихолне киселине из виших фракција нафте. На основу UV-спектрофотометрије потврђена је способност дезоксихолне киселине за преференцијалним инклучовањем ароматичних угљоводоника у односу на алифатичне и алицикличне.

О—II—12. ИСПИТИВАЊЕ МЕТАБОЛИТА У УРИНУ КОД ЉУДИ ЛЕЧЕНИХ АНТАБУСОМ

М. ПЕРГАЉ и М. КЛЕЧИНА-ПОПОВИЋ

Природно-математички факултет, Нови Сад]]

Из урина алкохоличара, који су лечени Антабусом, методом хроматографије на танком слоју и хроматографијом на колони изоловане су супстанце, које су потенцијални метаболити Антабуса. Из упареног урина екстракцијом помоћу угљен-тетрахлорида, хлороформа и етил-ацетата изолован је тиокарбамид, који иначе настаје као метаболит угљен-дисулфида код људи изложених дејству CS_2 . Супстанце екстраховане угљен-тетрахлоридом су пропуштане кроз колону од силицијум-диоксида, елуиране елуотропним низом од угљен-тетрахлорида до метанола, при чему је изолован чист Антабус и још две супстанце са позитивним јод-азидним тестом (IAT). Њихова структура није још утврђена. Супстанце екстраховане хлороформом хроматографисане су на исти начин и ту су потврђени тиазолинкарбонска киселина и 2-меркапто-5-тиазолинон (у траговима), који су присутни у људском организму као метаболити CS_2 . Поред тога изоловане су и три супстанце са позитивним IAT и бензоева киселина. Супстанце екстраховане етил-ацетатом хроматографисане су на исти начин и ту је изолован 1-метилхидантоин и две супстанце са позитивним IAT.

О—II—13. КАРАКТЕРИСТИКЕ ДИНАМИКЕ АКТИВНОСТИ *Thiobacillus sp.* НА МИНЕРАЛНОЈ ПОДЛОЗИ СА ТИОСУЛФАТОМ

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

Природном-математички факултет, Београд

Праћена је динамика активности хемолитоаутотрофног микроорганизма *Thiobacillus sp.* на минералној подлози са тиосулфатом, на основу промена хемијских параметара (рН, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , S), које су последица бактеријске активности. Помоћу квантитативних односа између разложеног тиосулфатног и насталог сулфатног јона, предложен је пут бактеријске оксидације тиосулфатног јона.

О—II—14. УГЉОВОДОНИЦИ У ДОМАЋИМ БИЉНИМ УЉИМА

М. БАСТИЋ, Љ. БАСТИЋ и Ј. А. ЈОВАНОВИЋ

*Технолошко-металуришки факултет, Београд
и Југословенски институт за технологију меса, Београд*

Фракција угљоводоника изолована је из неосапуњивог дела уља домаћих врста маслине, сунцокрета, репице, соје и бундеве помоћу хроматографије на танком слоју. Њихов садржај креће се од 9% неосапуњивог дела, односно 0,12% уља (код соје), до 39% неосапуњивог дела, односно 0,59% уља (код маслине). Гасно хроматографском анализом на колонама са стационарним фазама OV-1(3%) и OV-17(3%) одређен је квантитативан садржај свих присутних n-парафина. Извршена је и идентификација неких рачвастих угљоводоника. Сојино уље, за разлику од свих осталих уља, садржи практично само n-парафине (чине преко 90% угљоводоничне фракције) прилично равномерно распоређене концентрације. Репица, маслина и бундева имају изузетно висок садржај n-унтриаконтана ($n-C_{31}H_{64}$). Сунцокрет садржи највише n-нонакосана ($n-C_{29}H_{60}$), а соја n-октакосана ($n-C_{28}H_{58}$). Заједничко је за сва уља релативно висок садржај n-унтриаконтана. Садржаји n-парафина у свим уљима приказани су табеларно као проценти укупне количине n-парафина.

О—II—15. СТРОЛИ У УЉУ БУНДЕВСКЕ КОШТИЦЕ

Љ. БАСТИЋ, М. БАСТИЋ и Ј. А. ЈОВАНОВИЋ

*Југословенски институт за технологију меса, Београд
и Технолошко-металуришки факултет, Београд*

У току наших ранијих испитивања издвојена су из неосапуњивог дела два стерола која су идентификована као $\Delta^{7,22}$ -стигмастадиен-3 β -ол и $\Delta^{7,22,25}$ -стигмататриен-3 β -ол. Sucrow је, међутим, из бундеве издвојио и $\Delta^{7,24(28)}$ -стигмастадиен-3 β -ол, а Jeong и сар. су утврдили у уљу из кинеске бундеве присуство 9 стерола од којих само један нису идентификовали. У југословенском уљу из бундеvsке кошнице гаснохроматографском анализом, уз упо-

требу колоне OV-17(3%), утврђено је сада присуство 7 стерола, који су идентификовани и чији је квантитативан садржај одређен. Стеролна фракција је даље подвргнута анализи помоћу GC—MS комбинације уз употребу капиларне колоне. У раду се приказују добивени резултати као и њихова дискусија.

О—II—16. ТРЕТИРАЊЕ PAN ВЛАКАНА СУМПОРДИОКСИДОМ КОД ПРИПРЕМАЊА УГЉЕНИЧНИХ ВЛАКАНА

В. РАШКОВИЋ, И. ДЕЖАРОВ и С. МАРИНКОВИЋ

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

Стабилизација структуре PAN влакана пре њихове карбонизације је неопходна код припремања угљеничних влакана са високим механичким својствима. Оваква стабилизација се обично постиже нискотемпературском оксидацијом. Овај рад, који се односи на третирање SO_2 као начин стабилизације, даје резултате испитивања температурске зависности процеса који се одигравају при том третирању. На $225\text{ }^\circ\text{C}$ долази до егзотермне реакције и почиње скупљање влакана што указује на циклизацију. DTA резултати сугеришу да је износ циклизације много већи него при оксидацији. Рендгенска дифракција показује да при истој температури долази до нарушавања структуре PAN и формирања степенастог полимера, што се дешава једновремено са порастом пречника влакана. ИС спектроскопија указује на формирање —C—S—C— група у структури влакана. Секундарни модул и издужење при кидању указују на попречно везивање молекулских ланаца, при чему S атоми вероватно чине мостове. Резултати елементарне анализе показују да влакна третирана SO_2 1 h на $290\text{ }^\circ\text{C}$ садрже 1 S атом на око 7 C атома и 1 H атом на око 2 C атома. Угљенична влакна произведена од PAN влакана третираних SO_2 имају знатно више механичке особине него што су особине угљеничких влакана произведених од оксидисаних PAN влакана.

О—II—17. ПРИЛОГ ПРОУЧАВАЊУ МАСНИХ КИСЕЛИНА КРВНОГ СЕРУМА ОСОБА ОБОЛЕЛИХ ОД ИНФАРКТА МИОКАРДА

К. ЂОРЂЕВИЋ и Б. ГРУЈИЋ-ИЊАЦ

Медицински факултет, Ниш и Природно-математички факултет, Београд

Испитиване су масне киселине у крвном серуму особа оболелих од инфаркта миокарда кружном хроматографијом на хартији. У току испитивања добивени су хроматограми с различитим бројем фракција. На основу променљивог броја фракција масних киселина хроматограме смо сврстали у три групе (а, б, с). У току испитивања запажено је до највећи број хроматограма масних киселина крвног серума оболелих особа припада групи с, и да су увећане релативне вредности засићених масних киселина, које могу бити врло важан чинилац у стварању тромба, као једног од изазивача инфаркта миокарда.

О—II—18. ПРИЛОГ ПРОУЧАВАЊУ ПРОТЕИНСКИХ ФРАКЦИЈА КРВНОГ СЕРУМА ОСОБА ОБОЛЕЛИХ ОД ИНФАРКТА МИОКАРДА

К. ЂОРЂЕВИЋ и Б. ГРУЈИЋ-ИЊАЦ

Медицински факултет, Ниш и Природно-математички факултет, Београд

Испитиване су беланчевине крвног серума особа оболелих од инфаркта миокарда, које су растављене електрофорезом у скробном гелу по методи Smithies-а. Елфелограми беланчевина крвног серума особа оболелих припадали су 9 % истом хаптоглобинском типу (генотип 2—1). Ова чињеница указује на могућност да се можда ради о наследним особинама. Запажене су велике промене у електрофоретском распореду фракција беланчевина крвног серума узетог при пријему болесника (пре терапије). Ове промене јављају се код посталбуминске, хаптоглобинске и гама фракције. Релативне вредности ових фракција су знатно увећане и исте се са променом терапије приближавају вредностима истих фракција беланчевина крвног серума клинички здравих особа.

О—II—19. ПРОУЧАВАЊЕ РЕАКЦИЈЕ ДИМЕТИЛАМИНА СА 1,6 : 2,3-ДИАНХИДРО-4-ДЕЗОКСИ-β-D-РИБОХЕКСОПИРАНОЗОМ

Д. МИЉКОВИЋ, Н. ВУКОЈЕВИЋ, К. КУХАЈДА И М. ТЕРЗИН

*Природно-математички факултет, Нови Сад
и Институт за хемију, Нови Сад*

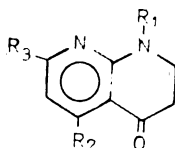
1,6 : 2,3-Дианхидро-4-дезоксид-β-D-рибохексапираноза је синтетизована из више фаза полазећи од 1,6-анхидро-β-D-глукопиранозе по модификованој методи М. Сегуа и Ј. Расака. Проучавана је реакција отварања епоксидног прстена 1,6 : 2,3-дианхидро-4-дезоксид-β-D-рибохексапиранозе са амонијаком и диметиламином. Добивени су одговарајући 2-хидрокси-3-амино- и 2-хидрокси-3-диметиламино-анхидро-шећери који представљају погодне интермедијере за планирану синтезу D-дезозамина. Упркос озбиљним стерним сметњама које потичу од 1,6-анхидро-моста, волуминозни диметиламин отвара 2,3-епоксидни прстен диаксијално према познатом Fürst-Plattner-овом правилу.

О—II—20. PRIPRAVA I ANTIBAKTERIJSKO DJELOVANJE NEKIH SUPSTITUIRANIH 1-ARIL-PIRIDO[2,3-d]-4[1H]-PIRIMIDONA

М. HORVAT, S. ČAJAVEC, M. JAKOVINA, M. PEJČIĆ i D. KORUNČEV

PLIVA, tvornica farmaceutskih i kemijskih proizvoda, Zagreb

Приредено је неколико нових супституираних пиридо[2,3-d] пиримидина опће формуле:



u kojoj su: R_1 = fenil, p-klorfenil, p-acetamidofenil, m-trifluorometilfenil
 R_2 = metil, metoksimetil
 R_3 = metoksimetil, metil

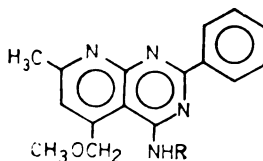
Kondenzacijom 4,6-supstituiranih 2-klor-3-cijano-piridina s odgovarajućim aromatskim aminima pripremljeni su 2-anilido-3-cijano derivati. Ti su spojevi reakcijom s vodikovim peroksidom u lužnatom mediju prevedeni u 2-anilido-nikotinamide, koji su zatim ciklizacijom s trietil-orto formiatom prevedeni u odgovarajuće 1-aril-pirido[2,3-d]-4[1H]-pirimidone. Antibakterijska svojstva gore navedenih spojeva ispitana su na nekoliko sojeva bakterija.

O—II—21. PRIPRAVA NEKIH DERIVATA 2-FENIL-4-AMINO-5-METOKSIMETIL-7-METIL PIRIDO[2,3-d] PIRIMIDINA I NJIHOVO ANTIBAKTERIJSKO DJELOVANJE

M. HORVAT, S. ČAJAVEC, M. PEJČIĆ, M. JAKOVINA i D. KORUNČEV

PLIVA, tvornica farmaceutskih i kemijskih proizvoda, Zagreb

U nastavku radova na pripremi i istraživanju antibakterijskog djelovanja derivata pirido[2,3-d] pirimidina priredeno je nekoliko do sada neopisanih derivata 2-fenil-4-amino-5-metoksimetil-7-metil pirido[2,3-d] pirimidina opće formule:



u kojoj je $R = H$, fenil, p-klorfenil, p-hidroksifenil,
 m-(trifluorometil)-fenil, p-acetaminofenil.

Kondenzacijom 2-amino-3-cijano-4-metoksimetil-6-metilpiridina s benzoil kloridom priredeni su mono-benzoil amino i di-benzoil amino derivati. Ti su spojevi reakcijom s vodikovim peroksidom u lužnatom mediju prevedeni u odgovarajući pirido[2,3-d]-4[3H]-pirimidon. Kloriranjem 2-fenil-5-metoksimetil-7-metil pirido[2,3-d]-4[3H] pirimidona sa smjesom PCl_5 — $POCl_3$ dobiven je odgovarajući 4-klor derivat. Reakcijom s odgovarajućim aromatskim aminima priredeni su neki derivati 2-fenil-4-amino-5-metoksimetil-7-metil pirido[2,3-d] pirimidina.

O—II—22. ISPITIVANJE RECEPTORSKOG VEZANJA HORMONA ŠTITNJAČE

Š. SPAVENTI i M. TARLE

Klinika za nuklearnu medicinu i onkologiju, Klinička bolnica „Dr. M. Stojanović“, Zagreb

Hormoni štitnjače učestvuju u reguliranju metabolizma i stupaju u interakcije s NAD^+ / $NADH$ sustavom putem redox procesa. Smatra se da se fiziološka aktivnost T_4 , T_3 i r- T_3 hormona temelji, bar djelomično, na stvaranju tripletnih

stanja tih vrsta. Formiranje diradikala uzrokovano je interakcijama hormona s biološkim akceptorima elektrona. Testirali smo ove hipoteze promatranjem utjecaja nekih anorganskih kationa na vezanje ^{125}I -antigena (AG) sa specifičnim antitjelima (AB) u odgovarajućim radioimunološkim esejima. Opažen je znatan utjecaj $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ i $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ redox parova na stvaranje AG—AB kompleksa, što se tumači podesnošću standardnih potencijala ovih parova za redox reakcije s tiroidnim hormonima i biološkim akceptorima elektrona. U skladu s našim pretpostavkama, nekoliko drugih redox parova ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ i Zn^{2+}/Zn) nisu pokazali bilo kakav efekat u pogledu receptorskog vezanja. Rezultati ovih istraživanja predstavljaju prilog ispitivanju mehanizma djelovanja tiroidnih hormona, no isto tako otvaraju i neke nove mogućnosti u dijagnostici oboljenja štitnjače.

СЕКЦИЈА III — ИНСТРУМЕНТАЛНЕ И РАЧУНСКЕ МЕТОДЕ У ОРГАНСКОЈ ХЕМИЈИ

O—III—1. ¹H NMR СПЕКТРИ НЕКИХ БИЦИКЛИЧНИХ ЈЕДИЊЕЊА

Д. ЈЕРЕМИЋ, С. МИЛОСАВЉЕВИЋ, М. Љ. МИХАИЛОВИЋ
и Ј. МИЛОВАНОВИЋ

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

У вези проучавања реакција неких алкохола са чврстим скелетом и конформационо покретљивом С—ОН везом извршена је синтеза следећих једињења: *ендо-α*-метилнорборн-5-ен-2-метанола, *ендо-α*-метилнорборн-2-метанола и *ендо-α*-метилбицикло-[2.2.2]-окт-5-ен-2-метанола. Сви алкохоли су раздвојени препаративном гасном хроматографијом у по два диастерео-изомерна рацемска пара ($2S, \alpha S + 2R, \alpha R$ и $2S, \alpha R + 2R, \alpha S$). На основу разлика у хемијском померању протона из прстена [H(1) и *ендо*-H(3)] код диастерео-мерних алкохола, изазваних различитим магнетним анизотропним утицајима α -супституената (ОН и Ме), као и на основу вредности вициналне константе интеракције између карбинолног (α) и *егзо*-2-протона у NMR спектрима алкохола и њихових циклизационих етарских производа, одређене су релативне конфигурације и најповољније конформације (СНОНМе) испитиваних једињења. У исто време, код алкохола с норборнским и норборнанским скелетом извршена је стереохемијска анализа применом Eu(fod)₃ као реагенса за хемијско померање. Конформација ОН групе, одређена на основу усаглашавања израчунатих вредности Eu-индукованих померања са експерименталним вредностима (за различите конформације) помоћу методе најмањих квадрата, у сагласности је са наведеним резултатима.

O—III—2. КРИСТАЛНА И МОЛЕКУЛСКА СТРУКТУРА 5(10— β H)abeo-5 α -ХОЛЕСТ-10(19)-ЕН-3 β ,5-ДИОЛ-3-*p*-БРОМБЕНЗОАТА

И. КРСТАНОВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, З. МАКСИМОВИЋ и М. Љ. МИХАИЛОВИЋ

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

Кристална и молекулска структура наведеног једињења (C₃₄H₄₉O₃Br) одређена је рендгенском дифракцијом на основу тродимензионалних експерименталних података добивених на аутоматском рендгенском дифрактометру Syntex P1. Кристали су ромбични са следећом јединичном ћелијом: $a =$

= 10,506 (5) Å, b = 11,25 (1) Å, c = 26,99 (2) Å; простorna grupa $P2_12_12_1$ a $Z = 4$. Struktura je rešena metodom teškog atoma i svi pozicioni i termički parametri atoma u rešetci poboljšani su metodom najmanjih kvadrata do R faktora od 7,3%.

O—III—3. КРИСТАЛНА И МОЛЕКУЛСКА СТРУКТУРА МЕТИЛ-ЕСТРА 3α -АЦЕТОКСИ Δ^{19} -12-КЕТО-ХОЛАДИЕНСКЕ КИСЕЛИНЕ

**И. КРСТАНОВИЋ, М. ЂЕРМАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ
и Љ. КАРАНОВИЋ**

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

У току наших истраживања синтетичких путева за добивање кортизона и других 11-оксидованих кортико-стероида, одређена је кристална и молекулска структура наведеног једињења ($C_{27}H_{38}O_6$), који представља један од кључних интермедијера у овим синтезама. Кристали су ромбични са просторном групом $P2_12_12_1$ и следећим константама јединичне ћелије: a = 7,854 (2) Å, b = 11,103 (2) Å, c = 27,97 (7) Å и $Z = 4$. Тродимензионални експериментални подаци прикупљени су на аутоматском рентгенском гониометру Syntex P1. Структура је решена директним методама, а сви позicionи и термички параметри поболjšани су методом најмањих квадрата до R фактора од 7,4%.

O—III—4. RAZISKAVE RAZGRADNIH REAKCIJ IN STRUKTUR ORGANSKIH IONOV Z DVEMA NABOJEMA

M. MEDVED, J. H. BEYNON* in R. G. COOKS**

Institut „J. Stefan“, Univerza v Ljubljani

** Department of Chemistry, University of Wales, University College of Swansea (U.K.)*

*** Department of Chemistry, Purdue University, W. Lafayette, Ind. 47907 (U.S.A.)*

Spektrometrijo kinetične energije ionov - tehniko, ki omogoča natančno merjenje kinetičnih energij ionov v masnem spektrometru - smo uporabili pri raziskavah značilnih razgradnih reakcij ionov z dvema nabojeva, ki nastanejo pri ionizaciji nekaterih nasičenih cikličnih aminov in nekaterih enostavnih heterocikličnih spojin. Posneli smo spektre kinetične energije ionov s spreminjanjem napetosti na električnem sektorju med E in 2E, da bi lahko opazovali vse razgradnje z ločitvijo nabojev, ki potekajo monomolekularno. Da bi inducirali tudi razgradne reakcije ionov z dvema nabojeva, ki potekajo ob predhodni izmenjavi naboja, smo posneli energijske spektre tudi s trkovnim plinom v področju brez polja med ionskim izvorom in električnim sektorjem. Na osnovi razdalj med nabojeva, ki smo jih izračunali iz izmerjenih sproščenih energij, predpostavljamo strukture nekaterih reaktivnih ionov z dvema nabojeva. Ioni M^{++} in $(M-1)^{++}$ cikličnih aminov se razgrajujejo iz ionskih struktur z ravno verigo, ustrezni ioni $(M-2)^{++}$ $(M-4)^{++}$ ter ioni M^{++} heteroadromatskih spojin pa reagirajo večinoma iz obročne konfiguracije. Reaktivni piridinovi ioni imajo strukturo ravne verige in so izjema v skupini spojin, ki jih obravnavamo. Na strukturne podobnosti in razlike neka-

terih sorodnih ionov z dvema nabojema sklepamo ne samo na osnovi razdalj med nabojema, ampak tudi glede na prisotnost ali odsotnost razgradne reakcije, ki vsebuje kot vmesno stopnjo izmenjavo naboja s trkovnim plinom; ta reakcija lahko spremlja razgradnje z ločitvijo nabojev.

O—III—5. RAZGRADNE REAKCIJE METASTABILNIH IONOV STILBENA IN SORODNIH SPOJIN V MASNEM SPEKTROMETRU

S. FLIS, M. MEDVED, V. KRAMER, B. KRALJ in J. MARSEL

Institut „J. Stefan“ in Oddelek za kemijo, Univerza v Ljubljani

V prejšnjih masno spektrometričnih študijah stilbena in njegovih derivatov, pri katerih smo pri določanju načina razgradnje uporabili tudi nekaj zaznamovanih spojin, se je pokazalo, da v večini primerov razgradnje M^+ nastane skupen ion z maso 165. Ta ion ima elementarno sestavo $C_{13}H_9$, in se pojavlja tudi v masnih spektrih fluorena, difenilmetana, 9, 10-dihidrofenantrena, benzofenonoksima in nekaterih drugih spojin. Iz rezultatov, ki bazirajo na merjenju intenzitete metastabilnih vrhov pri reakcijah $165^+ \rightarrow 139^+$ in $165^+ \rightarrow 115^+$ in smo jih dobili pri primerjavi razgradnje metastabilnih ionov fluorena in stilbena, lahko sklepamo, da imajo ioni z maso 165 različne strukture. Pri nadaljevanju teh raziskav smo študirali energijske spektre inov (IKES), da bi dobili še dodatne podatke o strukturi iona z maso 165. Problem obravnavamo predvsem na osnovi energije, ki se sprosti pri razgradnji metastabilnih ionov z maso 165 pri *cis*- in *trans*-stilbenu, fluorenu, difeniletenu, *trans*- α -metilstilbenu in benzofenonoksimu. Preliminarni rezultati kažejo, da so pri razgradnji tega iona, ki nastane pri omenjenih spojinah, energetske razmere zelo podobne. Navajamo nekaj rezultatov, ki smo jih dobili iz spektrov kinetične energije ionov obravnavanih spojin.

O—III—6. МАСЕНИ СПЕКТРИ НЕКИХ ГЛИЦЕРИНАЦЕТАЛА

Д. ЈЕРЕМИЋ, В. ВАЈС и С. МИЛОСАВЉЕВИЋ

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

У вези проучавања спектра неких глицеринацетала синтетизована је смеша изомерних *cis*- и *trans*-2-етил-5-хидрокси-1,3-диоксана и *cis*- и *trans*-2-етил-4-хидроксиметил-1,3-диоксолана. Изомери су раздвојени препаративном гасном хроматографијом и окарактерисани помоћу 1H NMR спектра. Поред тога, извршено је и ацетиловање сваког изомера. На основу масених спектра испитиваних једињења и одговарајућих монодеутеро-, дидеутеро- и тетрадеутеро-деривата, као и на основу елементарног састава фрагмената одређеног прецизним мерењем маса, изведени су закључци о путевима фрагментације стереоизомерних глицеринацетала и њихових ацетата.

O—III—7. STUDIJ AROMATIČNOSTI KONJUGIRANIH IONA I RADIKALA

I. GUTMAN, M. MILUN i N. TRINAJSTIĆ

*Institut „Ruder Bošković, Zagreb,
i PLIVA, tvornica kemijskih i farmaceutskih proizvoda, Zagreb*

Topološka rezonancijska energija, TRE, upotrebljena je za studij stabilnosti konjugiranih iona i radikala, kako monocikličkih (anulena) tako i policikličkih molekula sa ili bez heteroatoma. Dani su i analitički izrazi za TRE anulena. Postojeći eksperimentalni pokazatelji u potpunosti potvrđuju dobivene rezultate tako da se TRE metoda može sa pouzdanjem upotrebiti za studij „neklasičnih“ konjugiranih struktura.

O—III—8. NEKA TOPOLOŠKA SVOJSTVA BENZENOIDNIH SUSTAVA

I. GUTMAN

Institut „Ruder Bošković“, Zagreb

U radu se ukazuje na izvjesna kombinatorna svojstva benzenoidnih sustava (b.s.). Neka je $r(G, k)$ broj izbora k međusobno rezonantnih prstenova u b.s. G (za detalje vidjeti: H. Hosoya i T. Yamaguchi, *Tetrahedron Letters* 4659 (1975)). Po definiciji je $r(G, 0) = 1$. Tada dokazujemo slijedeće rezultate:

— Za kata-kondenzirane b.s. važi: $r(G, 0) + r(G, 1) + r(G, 2) + \dots =$ broj Kekulé-ovih struktura spoja G .

— Svakom nerazgranatom kata-kondenziranom b.s. G može se pridružiti aciklički graf $T = T(G)$, takav da je $r(G, k) =$ broj izbora k međusobno nesusjednih grana u T . Time se izračunavanje $r(G, k)$ svodi na nalaženje karakterističnog polinoma grafa T .

— Ovaj rezultat primjenili smo za određivanje rezonancijske energije b.s.

O—III—9. NOVI PRISTUP RAČUNANJU ENERGIJE REZONANCIJE

I. GUTMAN, M. MILUN i N. TRINAJSTIĆ

*Institut „Ruder Bošković“, Zagreb, i PLIVA, tvornica farmaceutskih
i kemijskih proizvoda Zagreb*

Ukratko je prikazana topološka rezonancijska energija, TRE, čije su osnovne karakteristike: a) primjenljivost na proizvoljne konjugirane sustave; b) sigurnost da sadrži samo cikličke doprinose π -elektronskoj energiji molekule; c) neupotrebljavanje parametara pri njenom izvođenju i računanju. TRE je dana izrazom:

$$TRE = \sum_{j=1}^N g_j (x_j - x_j^{nec})$$

u kojem x_j predstavlja j -te rješenje karakterističnog polinoma (ili energiju j -ote molekularne orbitale) a x_j^{nec} j -to rješenje neckličkog polinoma TRE tražimo) a x_j^{nec} j -oto rješenje neckličkog poli-

noma čije koeficijente dobijemo prebrojavanjem necikličkih strukturnih detalja u molekuli. g_j predstavlja broj zaposjednuća u određenoj (j -otoj) molekularnoj orbitali. TRE je ispitana na velikom broju primjera i dobiveni rezultati pokazuju jako dobro slaganje s eksperimentalnim iskustvom.

O—III—10. ЦИРКУЛАРНИ ДИХРОИЗАМ И ОПТИЧКА РОТАЦИОНА ДИСПЕРЗИЈА ПОЛИЦИКЛИЧНИХ δ -ЛАКТОНА

З. ЂАРМАТИ и **М. Ј. ГАШИЋ**

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

Последњих година учињен је значајан напредак у покушајима да се знак Cotton-овог ефекта доведе у везу са хиралитетом лактонског прстена. Избор одговарајућих, структурно сродних δ -лактона и њихових деривата, међутим, био је доста ограничен тако да добивени резултати не омогућују потпуно разумевање посматраног феномена. У овом раду проучаван је циркуларни дихроизам и оптичка ротациона дисперзија раније синтетизованих епимерних α -супституисаних δ -лактона стероидне и терпеноидне серије и испитиван утицај конфигурације супституента и конформације лактонског прстена на знак Cotton-овог ефекта.

O—III—11. MJERENJE LOG P VRIJEDNOSTI FENOLA I AROMATSKIH AMINA PRIMJENOM VISOKOTLAČNE TEKUĆINSKE KROMATOGRFIJE

L. N. FERGUSON, M. TARLE*, **W. WOLF, E. J. LIEN** i **D. MAYSINGER****

*Dept. of Chemistry, California State University, Los Angeles
i School of Pharmacy, University of Southern California, Los Angeles*

Primjena adsorpcijske visokotlačne tekućinske kromatografije u direktnom određivanju partitionih koeficijenata fenola i aromatskih amina pokazala je znatne prednosti u odnosu na klasične analitičke metode. Iz volumena zadržavanja jodiranih estradiola i dietilstilbestrola, izomernih nitroanolina i 2-supstituiranih 5-nitroanilina na silika gel koloni računata su R_L , R_L' i R_{BL} konstante. Visok koeficijent korelacije dobiven između eksperimentalnih i računatih vrijednosti ukazuje na značaj primjenjene tehnike. Jednostavnim matematičkim izrazima računaju se log P vrijednosti primjenom R_L i R_{BL} konstanta. Brojčani iznosi π vrijednosti za atom joda u supstituiranim estradiolima diskutirat će se na osnovi kontribucije steričkih efekata tim konstantama. Opisana tehnika se može smatrati doprinosom u ispitivanju odnosa između kemijske strukture i reaktivnosti biološki aktivnih supstrata.

Sadašnje adrese:

* *Zavod za nuklearnu medicinu, Klinička bolnica „Dr. M. Stojanović“, Zagreb.*

** *Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu.*

ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ О ОРГАНСКОЈ ХЕМИЈИ

ИНДЕКС АУТОРА*

- Андрејевић, В. 55, 66, 68
Арсенијевић, Л. 66, 68
- Бали, Х. (Balli, Н.) 62
Бањац, А. 67
Басић, Љ. 76, 76
Басић, М. 76, 76
Бејнон, Ј. Х., (Веупон, Ј. Н.) 82
Белич, И. 54
Бијелић, Д. 52
Бинсенфелд, З. 57
Блажевић, Н. 74
Бобаревић, Б. 68
Богавец, М. 66, 68
Богдановић, Б. 34
Бојановић, Ј. Ј. 72, 72
Борчић, С. 46, 47
Бошњак, Ј. 51
Бреговец, И. 46
- Вајс, В. 83
Валентековић, Ш. 70
Венкерт, Е., (Wenkert, Е.) 56
Виторовић, Д. 74
Волф, В., (Wolf, W.) 85
Врвић, М. М. 76
Вујовић, Б. М. 76
Вујовић, З. Р. 72
Вукојевић, Н. 78
Вучетић, Ј. 73, 76
- Галијаш, Д. 62
Гаон, И. И. 66
Гашић, М. Ј. 52, 56, 85
Гашперт, Б. 66
Глигоријевић, М. 56
Грант, Д. М. (Grant, D. М.) 60
Грујић, З. 63, 66, 67
Грујић-Ињац, Б. 72, 77, 78
Гутман, И. 84, 84, 84
- Дабовић, М. 56
Дежаров, И. 77
Дељац, А. 68
- Димитријевић, Ђ. М. 56
Димитријевић, Љ. 53
Димитријевић, Р. 57
Дражић, А. М. 72
- Ђармати, З. 52, 85
Ђермановић, М. 71, 82
Ђокић, Г. 52
Ђокић, С. 66, 71, 71
Ђорђевић, К. 77, 78
Ђуђић, Р. 68
- Живковић, Н. 67
Жинић, М. 64
- Зупан, М. 49, 53
- Илић, Р. 53
Ињац, Ј. 48
- Јаковина, М. 78, 79
Јанев, И. 63
Јанчевска, М. 59, 63
Јаредић, М. 73
Јермић, Д. 81, 83
Јовандић, Д. 67
Јовановић, Б. 64
Јовановић, Ј. А. 76, 76
Јовановић-Колар, Ј. 62
Јовић, С. 73
Јурањић, И. 64
- Кавчић, Р. 54
Кајфеж, Ф. 61, 64, 74
Карановић, Љ. 82
Кастелиц-Суходолц, Т. 54
Кеглевић, Д. 70
Китан, Д. 68
Клечина-Поповић, М. 75
Кобе, Ј. 65
Ковач, Т. 74
Ковач, Ф. 55
Колбах, Д. 61, 64
Константиновић, С. 50

* Полуцрним бројкама означена су пленарна и секцијска предавања; курсивом је означен аутор који излаже рад.

- Коприванац, Н. 62
 Корен, Б. 60
 Корунчев, Д. 78, 79
 Краљ, Б. 83
 Крамер, В. 83
 Кришто, Р. 75
 Крстановић, И. 81, 82
 Крстић, В. 48
 Кукс, Р. Г., (Cooks, R. G.) 82
 Кулеш, М. 67
 Кухајда, К. 78
- Ладика, М. 46
 Лазаревски, Т. 71
 Лесковшек, Н. 65
 Лин, Е. Ј., (Lien, E. J.) 85
 Лоренц, Љ. 49, 56, 64, 81
 Лунд, Х., (Lund, H.) 58
- Масбел, А. Г., (Maasböl, A. G.) 66
 Мејсингер, Д., (Maysinger, D.) 85
 Максимовић, З. 81
 Маринковић, Д. 50
 Маринковић, С. 77
 Марјановић, Н. 73
 Марсел, Ј. 83
 Матијашевић, И. 59
 Медвед, М. 82, 83
 Миловановић, Ј. 55, 81
 Милосављевић, С. 81, 83
 Милун, М. 84, 84
 Миљковић, Д. 75, 78
 Миљковић, М. 39
 Миљковић-Стојановић, Ј. 57
 Минић, Д. 57
 Мишовић, И. В. 48, 58
 Михаиловић, М. Љ. 49, 50, 51, 55, 56,
 64, 81, 81
 Михалић, М. 64
 Михел, И. 46
 Мишић-Вуковић, М. 53, 56
 Младеновић, С. 71
 Мук, А. 73
 Мушкатиновић, М. 48, 48, 64
- Незировић, С. 62
 Николић, Г. 48
- Овчинников, Ю. А. 31
 Орбовић, Н. 50
 Орлов, М. 57
- Павловић, В. 49
 Павловић, Д. Ж. 58
 Пагмајер, Р. Ј., (Pugmire, R. J.) 60
 Пејчић, М. 78, 79
 Пергал, М. 64, 75
 Перишић-Јањић, Н. 73
 Плесничар, Б. 36, 55
 Поланц, С. 60
 Пола, Е., (Polla, E.) 46, 47
- Попов-Пергал, К. 64
 Правдић, Н. 41
 Прелог, В. 29
 Пфент, П. А. 74
- Радобоља, Г. 71
 Радојковић-Величковић, М. 53, 56
 Ракин, Д. 57
 Рашковић, В. 77
 Ристовски, Г. 73
- Салцбергер-Ивковић, С. С. 58
 Смит, Ј. Г., (Smith, J. G.) 60
 Снацке, Г., (Snatzke, G.) 44
 Соколов, М. 48
 Спавенти, Ш. 79
 Срњић, Т. 51
 Становник, Б. 60, 60
 Стефановић, М. 29, 48, 58, 71, 82
 Стојиљковић, А. М. 49
 Стојчева, Б. 59
 Стунјић, З. 67
 Сунко, Д. Е. 31, 46, 46, 47
- Табаковић, И. 58, 62, 63, 66, 67, 68
 Табаковић, К. 62
 Тадић, Ж. Д. 38, 64
 Тамбурашевић, З. 71, 71
 Тарле, М., 79, 85
 Тасовац, Р. М. 49
 Терзин, М. 78
 Тишлер, М. 33, 60, 60
 Томић, М. 66
 Трбојевић, Ј. 48
 Тринајстић, Н. 43, 84, 84
 Трковник, М. 62, 63, 66, 67, 67, 68, 68
 Трост, Б. М. (Trost, V. M.) 32
- Ђетковић, С. 68
 Ђосић, М. 57
- Фергусон, Л. Н., (Ferguson, L. N.) 85
 Флис, С. 83
- Ханун, М. (Hannoun, M.) 74
 Хорват, М. 78, 79
 Хохњец, М. 65
 Хранисављевић, Ј. 75
 Хранисављевић-Јаковљевић, М. 57
- Чајавец, С. 78, 79
 Чакара, М. 71
 Чаплар, В. 61
 Чековић, Ж. 51, 51, 52, 53, 58
- Џаја-Ернег. В. 57
 Џанић, Х. 68
 Џешина, М. 63
- Шимунчић, Б. 66
 Шкет, Б. 49, 53
 Шмит, У., (Schmidt, U.) 39
 Шолаја, Б. 58
 Шуњић, В. 61

**YUGOSLAV SYMPOSIUM ON ORGANIC
CHEMISTRY**

ABSTRACTS

PLENARY LECTURES

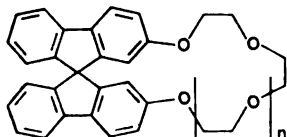
CHIRAL IONOPHORES

VLADIMIR PRELOG

*Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule,
Zürich, Schweiz*

Definition of ionophores and their role in chemistry and biology. Natural and artificial lipophilic membranes and ionophores. Natural specific ionophores: macrotetrolides and other polyethers, depsipeptides and peptides. Synthetic ionophores: mono- and bicyclic polyethers („crowns“) and analogous compounds. Natural chiral ionophores: desvalinoboromycin. Cram's synthetic chiral chromophores.

Synthesis, absolute configuration and properties of macrocyclic polyethers of type I and II containing 9,9'-spirobifluorene as the chiral component. X-Ray structure of ionophores of type II.

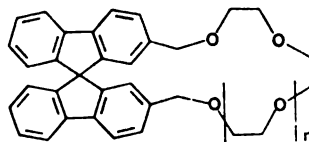


n = 1

n = 2

n = 3

I



n = 1

n = 2

n = 3

II

Electrochemical methods for the study of specificity and stereospecificity of ionophores by means of fluid lipophilic membranes. Relationship between the structure of ionophores and their properties. Strategy for further work.

SESQUITERPENIC LACTONES OF SOME YUGOSLAV PLANT SPECIES

MILUTIN STEFANOVIĆ

*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade,
and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

The sesquiterpenic lactones, secondary products in the plants (> 1%), are considered biogenetically related to farnesyl pyrophosphate, although the bio-

genetic pathway including biooxidation of this precursor has not been strictly confirmed yet. Although these compounds are of considerable interest in chemical, chemotaxonomic and physiological respect, their role in plant metabolism is still uncertain. Concerning the carbon skeleton, sesquiterpenic lactones form the following classes: 1. Santanolides; 2. Guaianolides; 3. Pseudoguaianolides; 4. Germacranolides; 5. Eremophilanolides; 6. Xanthanolides; and, the class recently discovered in our Institute, 7. Cadinanolides.

In the course of our systematic chemotaxonomic investigation of Yugoslav Flora we examined in detail the following species of *Artemisia* (fam. *Compositae*) on sesquiterpenic lactone content: *A. abrotanum*, *A. annua*, *A. absinthium*, *A. campestris*, *A. dracunculus*, *A. herba-alba*, *A. martima*, *A. vulgaris*, *A. scoparia*, *A. pontica* and *Ambrosia artemisifolia*. In addition to these plants, the species *Laserpitium siler* L. (fam. *Umbelliferae*) was also examined.

The lactones were isolated by chromatography of the purified chloroform extracts, and their structures were determined using mainly spectral evidence (NMR, MS, IR, UV, CD). The structures of the new type of cadinanolide lactones were confirmed by X-ray analysis, and a sequence of different reactions carried out with these molecules also supported the structures proposed.

The infraspecific variations of sesquiterpenic lactones found in Yugoslav species of *Artemisia*, established by comparing our results with those reported in the literature, in some cases have taxonomic values, and, eventually, can be used as a valuable parameter in trying to find a clue for difficult problems of evolution, in connection with plant population. The new cadinanolides, originating from *A. annua*, fit well into that aim, although the species examined were neither endemic nor sub-species. Such investigations designed to correlate morphological, cytological and chemical characteristics of a given plant in one entirety are still merely tentative and often lead to divergent opinions: from negation of any particular role of the secondary principles in plants, to exaggeration of their role as the only criterion for taxonomic evaluation.

The plant we studied next shows that clearly. It is a species *Laserpitium siler* L. (fam. *Umbelliferae*), from which we isolated sesquiterpenic lactones of the guaianolide series, including all lactones known so far and a new one, differing by the acidic rest at C-8. Recently, Czechoslovak scientists Herout, Samek *et al.* examined Bulgarian and Slovenian species of this plant and concluded that the β , β -dimethylacrylic acid residue at C-8 could be found only in Bulgarian species (montanolide, silerolide), while the angelic acid residue was typical for Slovenian species (isomontanolide, acetylisomontanolide). Since we isolated, as stated above, all these lactones from *one* species of this plant (collected on the Tara mountain, W. Serbia), together with a new lactone, tarolide, containing two angelic acid residues, such a conclusion of the Czechoslovak authors will probably have to be revised.

Nevertheless, in spite of different environmental and development conditions, the fact remains that the genus *Laserpitium* is an exclusive source of rare 11-hydroxy guaianolides, that germacranolides, eusdemanolides and guaianolides appear in the genus *Artemisia*, and that the genus *Ambrosia* contains, in addition, pseudoguaianolides. Therefore, these principles can occasionally be used for the characterization of taxonomic species.

In addition to sesquiterpenic lactones, in the course of our studies we have isolated and established the structure of a number of other, secondary plant constituents.

ХИМИЯ МЕМБРАНО-АКТИВНЫХ ПЕПТИДОВ

Ю. А. ОВЧИННИКОВ

*Институт биоорганической химии
им. М. М. Шемякина АН СССР, Москва, СССР*

В течение последних 10 лет возник и стремительно развился новый раздел химии пептидов, объектами которого явились мембрано-активные комплексоны. Вещества той группы обладают способностью связывать ионы металлов в растворах в результате стереоконтролируемого взаимодействия с несколькими карбонильными группами пептидного остова: ион при этом удерживается в молекулярной полости комплексона за счет сильных ион-дипольных связей. Образующиеся комплексы обладают высокой степенью липофильности и легко внедряются в липидные зоны искусственных и биологических мембран. Указанное свойство лежит в основе способности пептидов-комплексониндуцировать ионную проницаемость мембран, из-за чего они получили название ионофоров.

По принципу действия ионофоры разделяются на два основных класса: вещества-переносчики и вещества, образующие ион-проницаемые пары или „каналы“. Среди ионофоров-переносчиков центральное место занимают депептидные антибиотики группы валиномицина и эниматина В, а наиболее изученными представителями ионофоров „канального“ типа являются грамицидины А, В и С.

В докладе рассматриваются химия, физико-химические и биологические свойства перечисленных мембрано-активных пептидов. Особое внимание уделяется проблеме их пространственной структуры и ее связи с молекулярным механизмом биологического действия.

На основе полученных результатов обсуждаются общие вопросы связывания ионов щелочных металлов в биологических системах.

HYDROGEN ISOTOPES IN STUDIES OF ORGANIC REACTION MECHANISMS

DIONIS E. SUNKO

*Laboratory of Organic Chemistry, Faculty of Natural Sciences
and Mathematics, University of Zagreb, Zagreb*

The discovery that atomic mass through the quantization of molecular motion, can affect chemical properties has found increasing application in organic reaction mechanism studies. Since hydrogen shows the highest isotope mass ratio it is the most convenient element for such studies which have involved a uniquely successful interplay between experiment and theory. Based on the Born-Oppenheimer approximation within the framework of the absolute rate theory a formalism has been worked out where rate constant ratios are expressed in terms of force constants changes between the reactant and the activated complex. These in turn can be associated with geometries of the respective states.

The present discussion will be limited to a presentation of some recent results of isotope effect studies in carbonium-ion type processes. Among the so called secondary deuterium isotope effects, the β -effects seem to be of a complex nature. Here hyperconjugative, inductive, steric, anchimeric, and solvent effects

have to be taken into account. From the conformational dependence of these effects the predominance of the hyperconjugative interactions was established. The quantitative evaluation of β -effects in terms of transition state geometries has been hampered by difficulties encountered in separating hyperconjugation from other intervening effects and by the lack of a satisfactory correlation with the dihedral angle between the C—H(D) bond and the vacant p-orbital at the cationic center.

By assuming that the angular dependence obeys the „ $\cos^2\theta$ rule“, as is the case with vicinal nmr coupling constants, a new empirical correlation has been developed which estimates the dihedral angle as a function of the magnitude of experimentally determined effects. From this angular dependence deductions can be made regarding the geometry of the solvolytic transition states. For all cited examples where the secondary substrate reacted by the same mechanism as the tertiary α -methyl derivative, good agreement between observed and calculated isotope effects was found. This also suggests that the differences in solvation effects between secondary and tertiary substrates seem to be rather small. If so, then the broad range of observed CH_3/H rate ratios could be attributed to differences in hyperconjugative stabilization of the respective secondary cations.

In addition, an evaluation of effects due to hydrogen and/or carbon participation became possible. It seems that semiempirical methods such as MINDO/2 reproduce experimental results better than STO-3G minimal basis set *ab initio* calculations.

Better knowledge of all the factors involved is required before an exact quantitative relationship could be worked out but we think that the described method might as an approximation be useful not only for conformational studies but also for determining anchimeric and/or nucleophilic participation in solvolytic reactions of secondary substrates.

This work was supported by the National Institutes of Health, Bethesda, Md., U.S.A. through Grant No. 02-011-1 (PL 480) and the Research Council of Croatia, Zagreb.

NEW APPROACHES AND STRATEGIES IN ORGANIC SYNTHESIS

BARRY M. TROST

Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin 53706, U.S.A.

Two major aspects of organic synthesis involves (1) creation of the molecular framework and (2) adjusting oxidation level. In order to improve both of these areas requires the development of new methods that control stereochemistry, in both a relative and absolute sense, and chemospecificity. New developments in both areas will be discussed. The use of cyclobutyl derivatives as synthetic intermediates will be elaborated. In particular, new approaches to secoalkylation have been developed and led to an approach to the verrucarins, a class of anti-tumor agents. A new approach to bridged bicyclo [3.1. n] derivatives having versatile functionality emerged from cyclobutene chemistry. Cyclobutene chemistry also led to a new annulating reagent for creation of six membered rings. The latter involves a new principle in controlling the regiochemistry of cycloaddition reactions.

The use of sulfur to chemospecifically adjust the oxidation level of carbon is elaborated. A new approach to 1,2-diketones and regiospecific formation of

diosphenols is detailed. Particular attention to new approaches for ring cleavages is outlined. Most spectacular is the ability to adjust the oxidation level of carbon α , β , and γ to a carbonyl group concomittant with ring cleavage.

The use of transition metal templates as synthetic control agents forms the final part of the lecture. In particular, chemospecific and stereospecific creation of molecular architecture is discussed. Application of these new methods in steroid and alkaloid chemistry will be discussed.

NITROGEN TRANSFER IN ORGANIC COMPOUNDS

MIHA TIŠLER

*Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences
and Technology, University of Ljubljana, Ljubljana*

Nitrogen transfer between organic compounds is of particular interest in biochemical processes, such as the synthesis of amino acids by transamination. In organic synthesis the different chemical methods of nitrogen transfer between organic molecules play quite an important role. For such purposes certain organic compounds containing two or more nitrogens, such as diazo or azido compounds can be used, the nitrogen(s) being thus transferred to another organic molecule acting as receptor. For a successful interaction the receptor molecule should contain a corresponding reactive group, such as methylene, amino, mercapto, amide, thiamide or unsaturated and similar groups. In addition to the methods of direct nitrogen transfer between organic molecules, other methods which involve ring cleavage of heterocycles and constitute a possibility of functionalization of organic molecules, will be discussed. Several possibilities of nitrogen transfer via isomerization of heterocycles, including diazo-triazolo and azido-tetrazolo isomerizations will be presented. Finally, the reactivity of heterocyclic triazenes and tetrazenes as potential molecules for nitrogen transfer will be discussed.

SECTION LECTURES

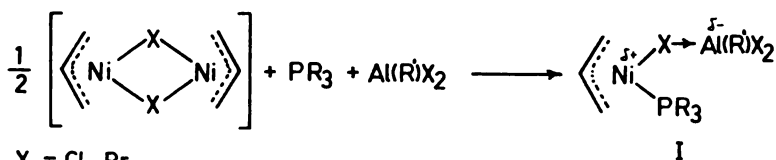
SECTION Ia — STRUCTURE AND REACTIVITY OF ORGANIC MOLECULES

SYNTHESIS OF OPTICALLY ACTIVE OLEFINS USING HOMOGENEOUS NICKEL CATALYSTS

BORISLAV BOGDANOVIĆ

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, B. R. Deutschland

π -Allylnickel halides, tertiary phosphines and Lewis acids, e.g. alkylaluminum halides, react to form complexes of type I, which are highly active homo-



X = Cl, Br

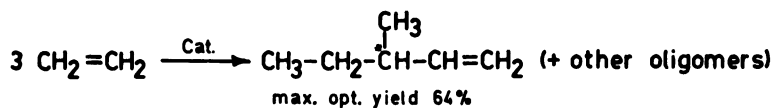
R = organyl group

R' = alkyl group or X

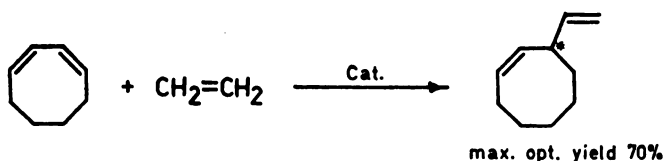
geneous catalysts for dimerization, codimerization, oligomerization, isomerization and cyclization of olefinic substrates. The course of these nickel-catalyzed reactions is extremely sensitive to changes in the phosphine structure, and is also dependent on the nature of the complex anion of the catalyst. The study of the phosphine influence revealed it to be dependent on steric rather than on the electronic properties of the phosphine ligand. Steric interaction between the substrate and the phosphine in the catalytically active complex is further demonstrated by asymmetric induction in experiments in which optically active phosphines are used as ligands. The development of such catalysts led to systems capable of inducing asymmetry in the course of catalytic C—C bond formation reactions with optical yields of up to 80%.

The dependence of the optical yield on the structure of the optically active phosphines used, nature of the complex anion of the catalyst and on reaction temperature has been studied on several examples of asymmetric synthesis of optically active olefins, which are presented below.

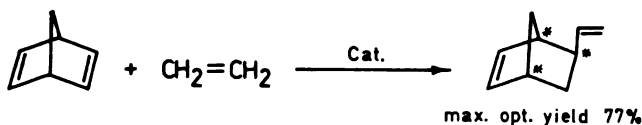
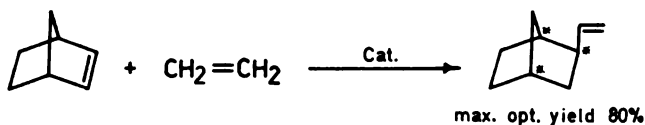
Asymmetric synthesis of 3-methyl-1-pentene through trimerization of ethylene:



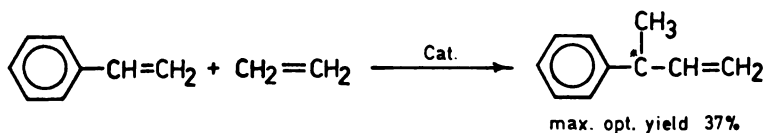
Codimerization of cyclooctadiene-1,3 with ethylene leading to optically active 3-vinylcyclooctene:



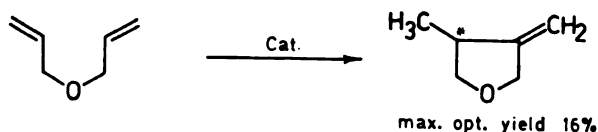
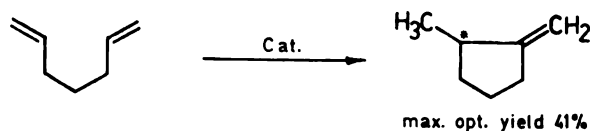
Codimerization of norbornene or norbornadiene with ethylene leading to optically active *exo*-2-vinylnorbornane and *exo*-5-vinylnorbornene, respectively:



Codimerization of styrene with ethylene with formation of optically active 3-phenylbutene-1:



Cyclization of heptadiene-1,3 or diallylether to optically active 1-methyl-2-methylenecyclopentane and 3-methyl-4-methylene-tetrahydrofuran, respectively:



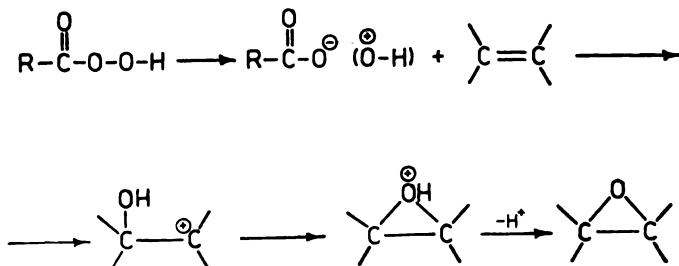
Phosphines comprising optically active menthyl groups, e.g. dimethylalkylphosphines, proved to be superior for inducing asymmetry to other optically active phosphines investigated. On some examples the optical yields of olefins have been investigated using both epimers of a diastereoisomeric optically active phosphine. In most cases studied optical yields increase with decreasing reaction temperature. In conclusion, an attempt to interpret asymmetric catalysis in terms of a model of the optically active catalyst will be given.

SOME UNSOLVED PROBLEMS REGARDING THE MECHANISM OF EPOXIDATION OF CARBON-CARBON MULTIPLE BONDS WITH PEROXY ACIDS

BOŽO PLESNIČAR

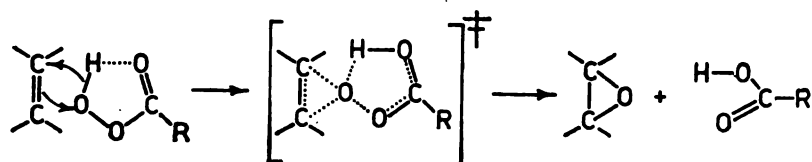
Department of Chemistry, University of Ljubljana, Ljubljana

The reaction of olefins with peroxy acids to produce epoxides (oxiranes) has been known for almost 70 years (Prileschajew) but there is still no general agreement as to the mechanism of this reaction. Basically, three mechanisms have been proposed. Waters suggested initial attack of a hydroxyl cation, OH^+ (not necessarily as a free ion), on the olefin to give a hydroxy carbonium ion, which undergoes a nucleophilic ring closure to the oxiranium ion. Subsequent deprotonation of the latter gives the epoxide (Scheme 1).



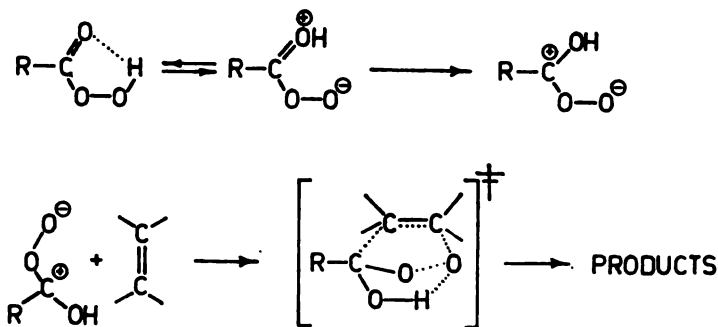
Scheme 1

The so called „butterfly“ mechanism, first proposed by Bartlett, involves a cyclic transition state formed in a 1,1-addition reaction (Scheme 2).



Scheme 2

Kwart and Hoffman suggest still another possibility of the epoxidation mechanism involving 1,3-dipolar addition of a hydroxycarbonyl oxide (derived from the intramolecularly hydrogen bonded peroxy acid molecule) to the olefinic dipolarophile (Scheme 3).



Scheme 3

The proposed mechanisms will be discussed in terms of more recent experimental data (structure of peroxy acids; kinetic and activation parameters; interactions of peroxy acids with systems containing basic centers, and the effect of such interactions on reaction rates; stereochemistry, strain effects; secondary deuterium isotope effects) and molecular orbital calculations. The present evidence does not allow to differentiate unambiguously between the proposed mechanisms but the majority of data seem to favor the 1,1-addition mechanism with a transition state which need not be symmetric; the formation of the two C—O bonds might not be entirely simultaneous in epoxidation of unsymmetrical olefins (variation of Bartlett's mechanism). An attempt will be made to define the geometry of the transition state (ethylene) taking into account the planar conformation of the peroxy-carboxyl group, which was previously believed to be skewed.

The same mechanistic dilemmas are encountered also in the oxidation of acetylenes with peroxy acids. Evidence for the existence of oxirenes, in these reactions, will be surveyed briefly.

INVESTIGATION OF THE THERMAL DEALKYLATION
OF ALKYLAMINO DERIVATIVES OF *s*-TRIAZINES

ŽIVORAD D. TADIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade

As known, the herbicides of the 2-chloro-4,6-bis-alkylamino-*s*-triazine group undergo *in vivo* two different successive or simultaneous transformations, i.e. the substitution of chlorine by the hydroxyl group and dealkylation of the alkylamino group, to which the herbicidal effect of these compounds is attributed.

Considering the structure of *s*-triazine derivatives it was attempted to carry out the thermal dealkylation of these compounds, in analogy to the reactions of Chugaev, Cope and others, by pyrolytic β -*cis* eliminations. Systematic studies were performed in order to establish the anticipated intramolecular elimination mechanism E_i involving a six-membered cyclic transition state.

The effect of an alkyl group structure on the orientation of the dealkylation reaction was investigated in cases where two or more olefins could be obtained from the same derivative. The first series of substrates represents a gradual increase of the steric requirements of the β -carbon atom. For the primary alkyl derivatives, it was found that the presence of the β -hydrogen atom was essential for the reaction, and that the hyperconjugative stabilization in the transition state had a major effect upon the extent and orientation of the reaction. In the absence of the β -hydrogen atom the amount of olefins formed was very small, which suggests a different mechanism involving methyl group migration. In the series of secondary alkyl derivatives, the effect of statistical, hyperconjugative and steric factors was established. The contribution of each of these factors varies from case to case.

In an attempt to separate the effect of these factors, a second series of substrates, with alkyl groups having a constant statistical, decreasing thermodynamic and increasing steric factor (achieved by the gradual methylation of the γ -carbon atom), was investigated. The results of these experiments showed the dominant influence of the steric factors. The strong eclipsing interaction in the transition state of 2-olefins indicates the great sensitivity of the reaction to the planar arrangement of atoms in the transition state, this being in agreement with the mechanism anticipated.

Further studies were performed with N-(1-methylcycloalkyl)- and N-cycloalkylmethylamino derivatives. The dominant contribution of *endo*-olefins was found in both series, which indicates that the dealkylation reaction mechanism in this case is probably not homogeneous.

SECTION II — CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY OF NATURAL PRODUCTS

AN APPROACH FOR STEREOSELECTIVE SYNTHESIS OF MACROCYCLIC LACTONE OF MACROLIDE ANTIBIOTICS

MOMČILO MILJKOVIĆ

*Department of Biological Chemistry, The Milton S. Hershey Medical Center,
The Pennsylvania State University, Hershey, PA. 17033, U.S.A.*

The stereochemical complexity of macrolide macrocyclic lactone rings represents a great synthetic challenge. Only recently, the first successful total synthesis of stereochemically relatively „simple“ macrolide antibiotic methymycin, has been reported.

Although the idea to utilize carbohydrates as starting material for stereoselective synthesis of macrolide macrocyclic lactones evidently stemmed from the resemblance of various segments of macrolide macrocyclic lactones to branched-chain carbohydrates, development of a general approach for stereoselective synthesis of macrocyclic lactones of the erythromycin group from appropriate sugar derivatives was not possible until we found an effective way to control the stereochemical course of some key addition reactions to various carbon atoms of a glycopyranoside system.

Thus, we observed that the stereochemistry of the methyl lithium addition to a carbonyl carbon of a glycopyranosulose derivative depends upon the configuration of the anomeric carbon atom, whereas the stereochemical course of the addition of methylmagnesium halide depends upon the complexing of magnesium with the carbonyl and the α -alkoxy oxygens prior to the addition to the carbonyl carbon.

The significance of torsional strain, nonbonding steric, and polar interactions in controlling the reactivity of individual carbon atoms of a pyranoside ring toward the nucleophilic displacement, as well as the stereochemistry of the addition to C=O and C=C double bonds of a glycopyranoside ring will be discussed, and the stereoselective synthesis of the C—9 through C—15 segment of erythromolide A, the macrocyclic lactone ring of erythromycin A, will be described.

DEHYDROAMINO ACIDS

ULRICH SCHMIDT

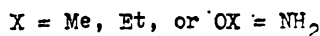
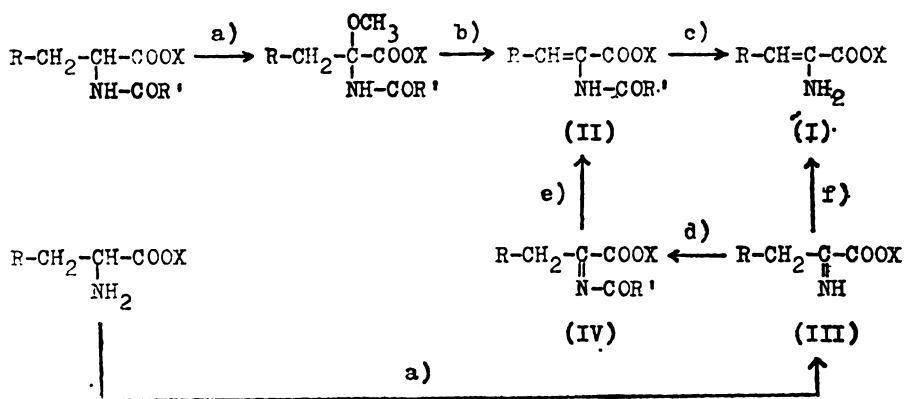
Organisch-chemisches Institut der Universität Wien, Wien, Österreich

In recent years dehydroamino acids have been shown to be characteristic units of various mould metabolites. For example, dehydrocycloclipeptides have been found besides the analogous sulfur containing cycloclipeptides, and several peptides containing unsaturated amino acids have been isolated, the most interesting of which are the antibiotics nisin and subtilin. Close relationship between dehydroamino acids, α -mercapto- α -amino acids and α -methoxy- α -amino acids seems to exist. The latter acids have been found as characteristic features of the cephamycines. Indications have been obtained that dehydrogenation of amino acids or amino acid units within the peptide chain may occur in the metabolism of mould, offering a broad spectrum of subsequent transformations.

In nature dehydroamino acids are probably formed by β -elimination reactions of serine and cysteine, maybe within the peptide chain. Only dehydroamino acids in the form of α , β -enamino compounds have been detected; the tautomeric imino compounds do not seem to exist in nature, but it is convincing to imagine the α -methoxy- α -amino acids having been formed via the α -imino acids.

For syntheses of α -acylenamino acids in the laboratory several methods are recommended using β -elimination reactions of serine and cysteine derivatives or reactions of dehydroazlactones.

The simplest way for preparing free enamino acid esters (I), imino acid esters (III) and the corresponding N-acyl compounds (II and IV) is based on chlorination-dehydrochlorination reactions:

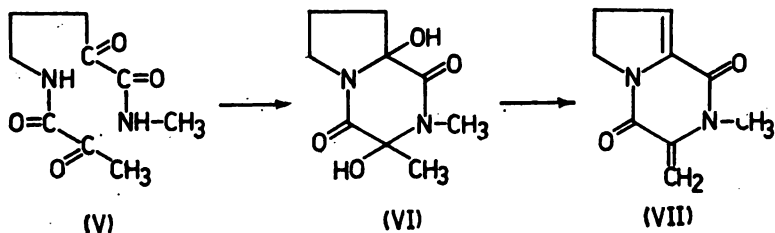


a) chlorination-dehydrochlorination in methanol;

b) dry HCl; c) dry HCl, R' = *t*-Bu;

d) $\text{SOCl}_2 + \text{Et}_3\text{N}$; e) DBU; f) acid catalyst, if the enamine (I) is thermodynamically more stable than the imine (III).

Peptides containing an unsaturated amino acid unit can be cleaved by hydrolysis of the enamino group forming an α -ketoacid derivative and an amide. However, these two compounds can inter-react affording an α -hydroxy peptide and, by splitting off water, an unsaturated peptide. A twofold reaction of this type combined with the formation of two rings is represented by the condensation of δ -pyruvoyl amino- α -oxovaleric acid methylamide (V), leading to the dihydroxycyclodipeptide (VI) and, by splitting off water, the bis-dehydrodipeptide (VII)



Another way to unsaturated peptides, of possible biological importance, is based on autooxidation of peptides to α -hydroperoxy compounds, reduction and elimination of water. Model experiments with cyclodipeptides have been performed.

The addition of sulfur hydrogen compounds to dehydroamino acids or dehydroamino acid units in peptides is of importance in biological systems. *In vitro* two directions can be observed. In strong acid solution α -addition occurs after formation of an α -carbocation. The nucleophilic β -addition has been known for 35 years and is important in the biosynthesis of cysteine and lanthionine. Bearing in mind the possibility of cysteine synthesis from dehydroalanine units within a peptide chain, we investigated the mercaptan addition to dipeptides containing dehydroalanine and found a remarkable stereoselectivity in the reaction of acyl-amino-acryl-L-proline-N-methylamide. The addition of methyl mercaptan yields the D-cysteinyl-L-proline peptide with a stereoselectivity of more than 85%.

Finally two further transformations of dehydropeptides should be mentioned briefly. A peptide with a dehydroalanine unit can form an imidazolone or a cyclodipeptide, depending on which of the two contiguous amide nitrogens is added to the double bond of the dehydroalanine. These two possibilities have been realised with model peptides.

STEREOCHEMISTRY AND REACTIVITY OF UNSATURATED AMINO SUGARS

NEVENKA PRAVDIĆ

Department of Organic Chemistry and Biochemistry, „Ruder Bošković“ Institute, Zagreb

Research on the chemistry of carbohydrates has undergone an enormous progress during the last decade, and interest for this field is continuing to increase. There are many reasons for this phenomenon — some of them are the facts that the recent knowledge on the composition of natural heteropolymers has established sugars as constituents of many of these compounds, and, moreover that it has been suggested that sugar units can act as carriers of biological information. Conforma-

tional analysis of sugars is the subject of special importance for the understanding of the chemical as well as the biological reactions of sugars.

Unsaturated sugars (glycals), which are the object of our research, are interesting from the theoretical point of view as potential intermediates in certain processes (*e.g.*: nucleoside \rightarrow [unsaturated sugar] \rightarrow deoxynucleoside), and practically as very useful reactive components for many syntheses.

Unsaturated sugars containing an amino group, 2-acetamidoglycals, have been synthesized in our Laboratory in several ways. It is a completely new class of compounds, and therefore, it was necessary to examine their reactivity and utilization. The addition on the double bond (as is the case with unsubstituted glycals) did not take place, but it was found that 2-acetamidoglycals under the influence of an acidic catalyst, when attacked by a nucleophile, were effective in the formation of glycosidic bonds; in each case glycosidation was preceded by an intramolecular rearrangement followed by a facile allylic shift. Depending on the nature of nucleophilic agent, glycosidic bonds of various types were formed: ester, ether, and thioether; the formation of a new C—N linkage is also possible. 2-Acetamidoglycals are not very stable compounds; however, the stability is greatly improved by the introduction of the second *N*-acetyl group, and 2-acetylacetamido derivatives thus obtained are even completely resistant to catalytic hydrogenation. An interesting characteristics of 2-acetylacetamido derivatives are their excellent crystallographic properties. For six compounds from this series, with the double bond in the position $C_1 = C_2$ or $C_2 = C_3$, crystal structure and molecular conformation have been determined.

A particular group of unsaturated amino sugars, the corresponding lactones, were synthesized in our Laboratory with the aim to investigate their inhibitory activity towards the enzyme *N*-acetyl- β -glucosaminidase. The present conception on the mechanism of the action of aldonolactones as enzyme inhibitors is still incomplete, and it is generally based on the conformational similarity between the lactone and the hypothetical transition state in an enzyme-catalyzed hydrolysis. Isomeric lactones (with the difference in the ring-size) from the series of saturated and unsaturated lactones, as well as their derivatives having the fixed lactone rings, were examined as enzyme inhibitors. The results obtained contribute to a better understanding of the dependence of the inhibitory activity on the lactone ring-size.

SECTION III — INSTRUMENTAL AND COMPUTATIONAL METHODS IN ORGANIC CHEMISTRY

COMPARATIVE MOLECULAR ORBITAL STUDY OF SOME BICYCLIC CONJUGATED MOLECULES

NENAD TRINAJSTIĆ

The „Ruder Bošković“ Institute, Zagreb, and Chemistry Department, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, University of Zagreb, Zagreb

Bicyclic positional isomers I and II are studied by means of various computational methods within the framework of the molecular orbital theory.



X = O, NH, S, etc.

The following methods are used (they are ordered according to their complexity): topological, PPP SCF MO, Dewar's SCF π -MO, „half-electron“ SCF MO, CNDO/2 CCF MO, CNDO/s SCF MO, MINDO/2 SCF MO and *ab initio* SCF MO with limited basis set. The results obtained are compared and several general conclusions are reached:

(i) the topological method predicts qualitatively the correct stability order (I > II) of studied molecules. Quantitative results are obtained by the MINDO/2 method.

(ii) CNDO/2 and *ab initio* methods have produced the best agreement with experimental dipole moments of I and II. These methods have also predicted the atom charge densities which correlate best with the chemical shifts.

(iii) π -electron ionization potentials are predicted nicely by Dewar's SCF π -MO method, while the photoelectron spectra of I and II are well interpreted by the MINDO/2 method. Here, very poor results are obtained by the *ab initio* method.

(iv) The molecular geometry is well reproduced by Dewar's SCF π -MO and MINDO/2 methods. The optimization of geometry by using *ab initio* approach was not attempted because of the size of the studied molecules. *Ab initio* calculations were carried out for ideal geometries of I and II.

(v) UV spectra are correctly interpreted by the PPP method while the singlet-triplet transitions by the „half-electron“ method. CNDO/s has also shown to be

very useful in this case, but it requires much more computing time than PPP. Geometries of the first singlet and triplet states are predicted by the „half-electron“ method.

This comparative analysis has shown that *no* one of the employed semi-empirical MO methods can be used for the interpretation of *all* properties of molecules I and II in the ground and excited states. However, the closest to this target is the MINDO method of Dewar. The topological method has shown to be sufficient only if qualitative predictions are needed concerning the ground state properties. The topological approach is attractive for practising chemists because it is the „pencil and paper“ method and the electronic computing device is not needed. The *ab initio* method with the limited basis set has shown to be very useful for predicting the properties of molecules I and II in the ground state (except geometries, but this is more a question of the computer size than the deficiency of the theoretical method). However, the calculations of excited states could not be carried out with this method at the present level of development.

Calculations were performed on several computers: CDC 6600 (Austin), CDC 6400 (Ljubljana) and UNIVAC 1110 (Zagreb).

GENERAL APPROACH FOR THE CORRELATION BETWEEN CIRCULAR DICHROISM AND STRUCTURE

GÜNTHER SNATZKE

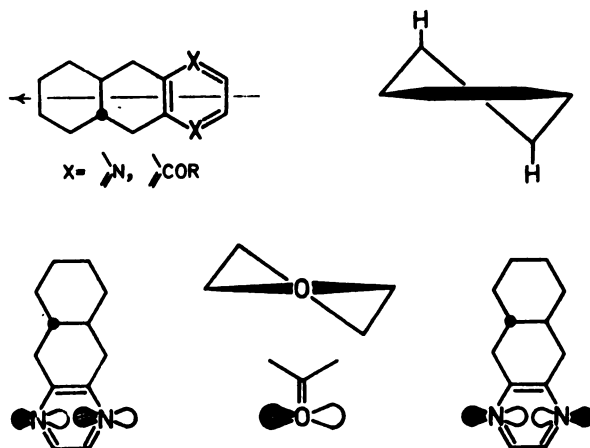
Lehrstuhl für Strukturchemie, Ruhruniversität Bochum, B. R. Deutschland

In order to correlate the Circular Dichroism (CD) with the absolute configuration one first has to identify the chromophore which gives rise to the absorption. From there on the molecule is divided into „spheres“, the chromophore being itself the first one. A ring into which it may be incorporated forms the second sphere, substituents or rings connected with it build up the third sphere, *a.s.o.* That chiral sphere which is closest to the chromophore determines mainly the sign and magnitude of the CD. In case of a chiral first sphere („inherently chiral chromophore“) it is often possible to obtain the sign of the CD from simple MO-pictures by determining from them the relative direction of the electric and the magnetic transition moment vectors.

In case of an achiral first but chiral second sphere there are mainly the torsion angles around the bond connecting the chromophore with the rest of the molecule which determine the CD; from a few measured examples it is possible to extrapolate to others of the same absolute configuration. As long as the point groups for the moieties (chromophore + second sphere) and the irreducible representations of the transitions in question are the same one may even correlate thus different chromophores, as is shown by a comparison between the carbonyl and the pyrazine chromophore.

If the third (fourth . . .) sphere is the closest one to the chromophore then we can apply RUCHs algebraic treatment: only of the „chirality order“ as defined by RUCH is 1 it is possible to build up a general sector rule. The nodal planes (or curved nodal surfaces) are found in the following way: the minimal set is „symmetry-determined“: symmetry planes of the chromophore are also nodal planes for the respective sector rule. In addition to these we may have to add „orbital-determined“ nodal faces. E.g. for the $n \rightarrow \pi^*$ transition of a ketone the „symmetry-determined“ sector rule is a quadrant rule; only the addition of the nodal surface

between the O and the C of the π^* -MO leads to the experimentally proved octant rule, and taking into account delocalization of the n -orbital leads to even more complex rules. For different transitions within one and the same chromophore different sector rules will thus be found in general. As an example the hemithioacetal chromophore is discussed and the application of the respective rules to the determination of the absolute configuration at C-20 in the steroid series is demonstrated.



ABSTRACTS OF PAPERS

SECTION Ia — STRUCTURE AND REACTIVITY OF ORGANIC MOLECULES

O—Ia—1. HAMMETT'S $\rho\sigma$ -CORRELATION FOR SOLVOLYTIC CYCLIZATION OF SOME 5-METHYL-5-HEXENES AND 5-METHYL-5-HEPTENES

I. MIHEL, E. POLLA, S. BORČIĆ and D. E. SUNKO

*PLIVA, Pharmaceutical and Chemical Works, Zagreb,
Faculty of Pharmacy, Zagreb, and Faculty of Science, Zagreb*

Solvolysis of both, 1-chloro-1-aryl-5-methyl-5-hexene (I) and *trans*-1-chloro-1-aryl-5-methyl-5-heptene (II) (except for aryl = *p*-anisyl) is accelerated compared to analogues with the saturated aliphatic chain, which indicates the participation of the double bond's π -electrons. The Hammett correlation was used to evaluate the k_{Δ} part of the titrimetric rate constants with respect to the electron demand of the carbonium ion center. The observed ρ^+ value for both series of compounds with the saturated aliphatic chain ($\rho^+ = -6.2$) shows that their solvolysis proceeds through the aryl stabilized transition state. The ρ^+ constants ($\rho^+ = -4.81$ for I and $\rho^+ = -3.93$ for II) obtained with the two series of compounds containing a double bond in the side chain indicate that their solvolysis proceeds by way of two competitive routes: the aryl assisted (k_c) and the neighbouring group assisted (k_{Δ}). The k_{Δ} route becomes more important with increasing electron demand of the carbonium ion center: Rate data indicate a charge delocalization in the slow step of the anchimerically assisted reactions.

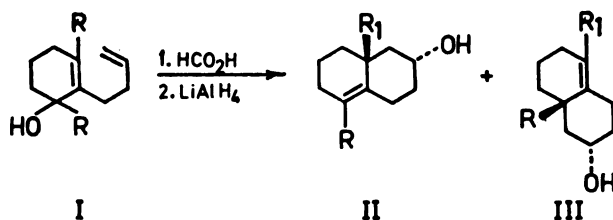
O—Ia—2. ALLYL CATION PROMOTED BIOGENETIC-LIKE CYCLIZATIONS. EVIDENCE FOR THE STEPWISE MECHANISM.

D. E. SUNKO, M. LADIKA and I. BREGOVEC

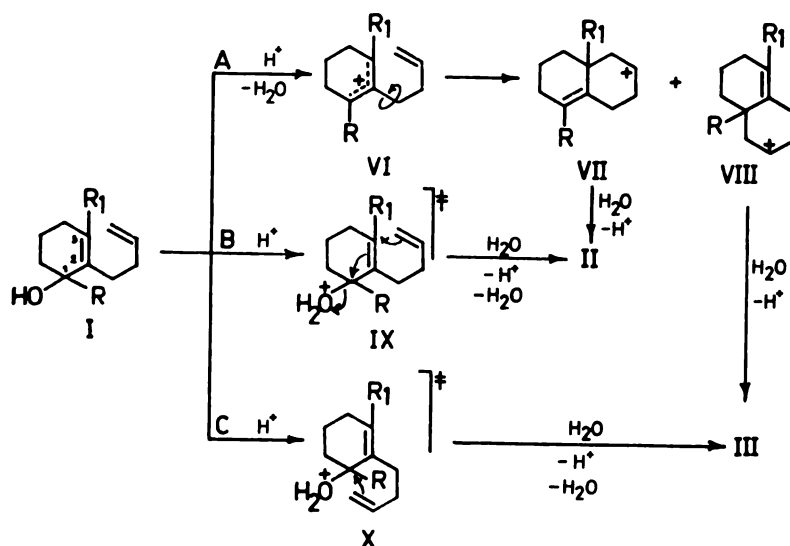
Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Zagreb

Deuterium labelled 2-(3-butenyl)- Δ^2 -cyclohexenol (*Ia*, R = D, R₁ = H) and its methyl derivative (*Ib*, R = CD₃, R₁ = CH₃) cyclize in formic acid to give

bicyclic products II and III. Both decalols were obtained in high yields and in equal amounts.



For this reaction which can serve as a simplified model for the biogenetic cyclization of squalene 2,3-oxide to lanosterol three mechanisms shown in the Scheme, are proposed and discussed.



O-1a-3. SECONDARY DEUTERIUM ISOTOPE EFFECTS IN THE SOLVOLYTIC CYCLIZATION OF THE 5-HEPTENYL SYSTEM

E. POLLA, S. BORČIĆ and D. E. SUNKO

PLIVA, Pharmaceutical and Chemical Works, Zagreb,
Faculty of Pharmacy and Biochemistry, Zagreb, and Faculty of Science, Zagreb

In order to investigate the mechanism of nonenzymic, biogenetic like olefinic cyclizations under solvolytic conditions a series of α -, β - and ξ -deuterium labeled *trans*-1-chloro-1-aryl-5-methyl-5-heptenes was prepared. Solvolysis rates were measured and the values of secondary deuterium isotope effects were calculated. It was found that α -deuterium isotope effects in the solvolysis of those substrates

which react preferentially via the k_{Δ} route were reduced, indicating very pronounced bridging in the transition state. β -Deuterium isotope effects for most of the examined substrates were drastically reduced in accord with the nucleophilic participation of the olefinic double bond in the rate determining step. The inverse ξ -effects observed in the solvolysis of all examined substrates with the exception of aryl = *p*-anisyl indicate that the ionization is concerted with a partial rehybridization from sp^3 to sp^2 at the deuterium labeled carbon atom.

O—Ia—4. DETERMINATION OF INDUCTIVE (TAFT'S) CONSTANTS FOR CYCLOALKENYL GROUPS

G. NIKOLIĆ, M. SOKOLOV and M. MUŠKATIROVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

The Taft's polar constants of isomeric cyclohexenyl and isomeric cyclopentenyl groups have been determined by base and acid catalyzed hydrolysis of the ethyl esters of cycloalkenecarboxylic acid at 25 °C in 70% (v/v) acetone-water. The values obtained are discussed.

O—Ia—5. THE KINETICS OF THE SOLVOLYSIS OF SUBSTITUTED 2-CYCLOHEXYL-2-PHENYLETHYL TOSYLATES

V. KRSTIĆ and M. MUŠKATIROVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

Two phenyl substituted (*p*-CH₃ and *p*-NO₂) derivatives of 2-cyclohexyl-2-phenylethyl tosylates were synthesised and the rates of the solvolysis in acetic acid and formic acid were studied. From the results obtained, the effect of these substituents on the ratio k_{Δ}/k_s is discussed.

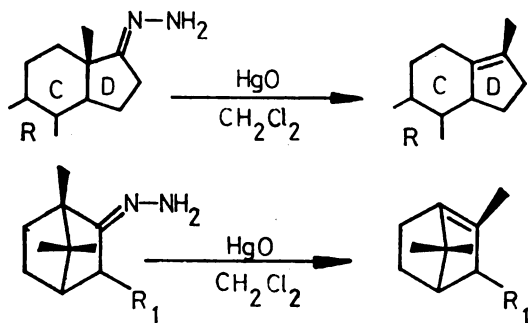
O—Ia—6. A NOVEL REARRANGEMENT REACTION IN STEROIDS AND TERPENES

M. STEFANOVIĆ, J. INJAC, J. TRBOJEVIĆ and I. V. MIČOVIĆ

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

When the hydrazone group is adjacent to a quaternary centre, the products of skeletal rearrangement could be obtained by oxidizing the corresponding hydrazones with yellow mercuric oxide or active manganese dioxide (or mixture of both) in a variety of solvents, such as methylene chloride, chloroform, carbon tetrachloride, tetrahydrofuran, dioxane, ether, pentane, acetone, ethyl acetate and others. Thus, by applying this novel reaction to steroidal 17-hydrazones, rearranged

steroids have been obtained in excellent yield. In the same way, camphane hydrazones afforded rearranged terpenes in high yield.



The evidence for discrete radical or ionic intermediates, in this reaction of hydrazones, has not yet been ascertained. The possible reaction mechanism(s), according to the character of the solvent system used, will be discussed.

O—Ia—7. APPLICATION OF THE PATERNO-BÜCHI REACTION IN SYNTHESSES OF 1 α - and 1 β -HYDROXY STEROIDS

LJ. LORENC, V. PAVLOVIĆ and M. LJ. MIHAILOVIĆ

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

Irradiation of steroidal (*Z*)- and (*E*)-1(10)-cyclodecen-5-ones in solution at > 280 nm leads to a transannular Paterno-Büchi reaction (i.e. cycloaddition of the carbonyl chromophore to the olefinic double bond) with formation of an oxetane ring. In the present work the synthetic possibilities of this reaction as a general method for 1 α - and 1 β -hydroxylation of cholestane and androstane derivatives have been investigated.

O—Ia—8. PHOTOCHEMISTRY OF 1,2-CYCLODODECANEDIONE

A. M. STOJILJKOVIĆ and R. M. TASOVAC

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

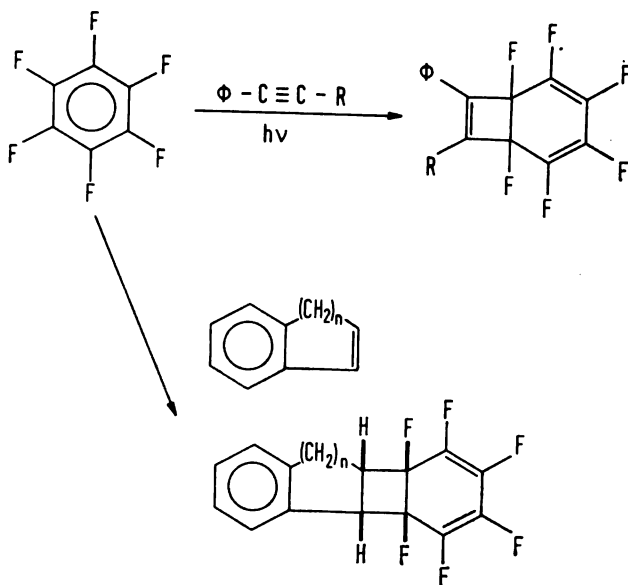
On irradiation of 1,2-cyclododecanedione with mercury lamp Q-81 in different solvents (benzene, ethanol, isopropanol) the following photoproducts have been obtained: 1-hydroxy-bicyclo[8.2.0]dodecane-12-one (the corresponding cyclobutanolone), 1,1'-dihydroxy-2,2'-diketo-dicyclododecyl (the corresponding pinacol), 2-butylcycloheptanone, cycloundecanone, cyclodecanone and cyclodecane. The results obtained indicate that the photolysis of 1,2-cyclododecanedione gives rise to intramolecular and intermolecular processes, decarbonylation, isomerisation, etc. The most probable mechanism leading to the observed photoproducts is proposed and the effect of the ring size on the photochemical reactivity of 1,2-diones is discussed.

O—Ia—9. CYCLOADDITION REACTIONS. 2+2 PHOTOADDITION OF ACETYLENES AND CYCLIC ALKENES TO HEXAFLUOROBENZENE

B. ŠKET and M. ZUPAN

Department of Chemistry and „J. Stefan“ Institute, University of Ljubljana

Benzene and substituted benzenes undergo several types of cycloaddition reactions with olefins and acetylenes. However, the primary formed 2+2 cycloadduct has never been isolated. We now report that in cyclohexane solution phenyl substituted acetylenes readily react with hexafluorebenzene under photochemical conditions to form bicyclo (4, 2, 0) octatriene derivatives in a high yield. On the other hand, photochemical reaction of hexafluorobenzene with indene or Δ^1 -dihydronaphtalene resulted in the formation of primary 2+2 cycloadduct. The addition is stereospecific.



O—Ia—10. CYCLIZATIONS OF UNSUBSTITUTED AND METHYL SUBSTITUTED 4-PENTEN-1-OLS AND 4-HEXEN-1-OLS BY MEANS OF LEAD TETRAACETATE

M. LJ. MIHAILOVIĆ, S. KONSTANTINović, N. ORBOVIĆ
and D. MARINKOVIĆ

*Faculty of Science, Belgrade, Faculty of Science, Kragujevac,
and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

The reactions (under various conditions) of unsubstituted and methyl substituted 4-penten-1-ols and 4-hexen-1-ols with lead tetraacetate have been investigated. It was found that in all cases the major process consists of intramolecular addition of the hydroxyl oxygen to the olefinic carbon with formation of acetoxyated or unsaturated cyclic ethers of the tetrahydrofuran and tetrahydropyran type. The

reaction course of these heterocyclizations has been studied (from the mechanistic and stereochemical aspect), and also the factors (structure and configuration of the starting alcohol, and reaction conditions) which are responsible for the observed ratio of five-membered to six-membered ring and the ratio of *cis-trans* isomers or diastereoisomers in the cyclic ether products obtained.

O—Ia—11. SELECTIVE INTERMOLECULAR FREE RADICAL CHLORINATIONS

T. SRNIĆ and Ž. ČEKOVIĆ

Faculty of Science Belgrade

Functionalization of the remote nonactivated carbon atoms in the esters of fatty acids and esters of long chain aliphatic alcohols by means of phenyliodoso dichloride has been achieved. By irradiation of esters of long chain alcohols or esters of long chain fatty acids with 500 watt lamp in the presence of phenyliodoso dichloride affords the mixture of the corresponding halogen compounds. Chlorination of esters of long chain alcohols and esters of fatty acids on the carbon atoms remote from the present functional group takes place. Beside the fact that intermolecular functionalization of nonactivated methylene groups in the long chains possessing 16 to 18 carbon atoms takes place, the preferential chlorination of methylene groups remote from the present functional group from 8 to 12 carbon atoms has been achieved. This intermolecular functionalization of the remote nonactivated carbon atoms is close to the enzymatic functionalization of fatty acids and their derivatives.

O—Ia—12. STEREOCHEMISTRY OF THE FRAGMENTATION FORMED BY OXIDATIVE FRAGMENTATION OF ALCOHOLS AND DECARBOXYLATION OF ACIDS

J. BOŠNJAK, Ž. ČEKOVIĆ and M. LJ. MIHAILOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade

The ratio of substitution products formed in the oxidative fragmentation of the diastereomeric *endo*- and *exo*-norbornane-2-methanols and in related oxidations of the 2-norbornanecarboxylic acids by means of lead tetraacetate under different experimental conditions has been investigated. The substitution products of the fragmentation reaction are predominantly *exo*-diastereomers irrespective of the stereochemistry of the starting compounds. The same ratio of diastereomeric reaction products formed in the oxidative fragmentation of alcohols and decarboxylation of acids indicates that the same or similar intermediary radical or ionic species are involved. The steric course of the oxidative substitution is determined by the steric approach of ligand transfer species to the intermediary radical or ionic carbon atom, and by thermodynamic control of product formation.

**O—Ia—13. METAL IONS PROMOTED DECOMPOSITION
OF ALKYL HYPOCHLORITE**

G. ĐOKIĆ and Ž. ČEKOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade

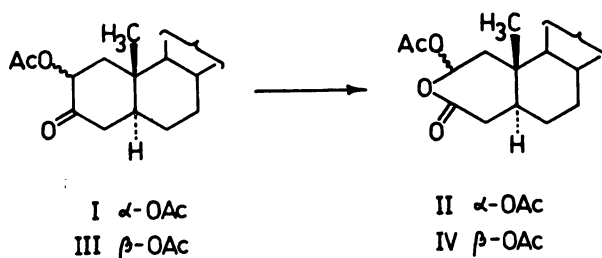
Decomposition of the primary, secondary and tertiary alkyl hypochlorite by means of metallic ions, which undergo the one-electron oxidation, intramolecular functionalization of the δ -carbon atom has been achieved and 1,4-chlorhydines have been obtained. Even 1,4-chlorhydines were obtained in relatively high yields (60—70%) by intramolecular hydrogen migration in the intermediary alkoxy radical; fragmentation, especially at tertiary alkyl hypochlorites, also takes place affording the corresponding carbonyl compounds. The influence of different metallic ions on the ratio of the fragmentation and intramolecular hydrogen migration has been investigated. In the decomposition of alkyl hypochlorites by means of metallic ions the fragmentation of alkoxy radicals is less favoured than in the photolytic decompositions.

**O—Ia—14. OXIDATION OF POLYCYCLIC
 α -ACETOXY KETONES WITH PERACIDS**

Z. ĐARMATI, D. BIJEIĆ and M. J. GAŠIĆ

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

The reaction of polycyclic α -acetoxy ketones with perbenzoic acid and *m*-chloroperbenzoic acid was investigated. The only reaction products isolated in high yield are compounds with lactolic structures, which are formed by carbon-carbon bond scission and oxygen insertion. Thus, when 2 α -acetoxy-5 α -cholestan-3-one (I) was treated with *m*-chloroperbenzoic acid, cleavage of the C₂—C₃ bond occurs and 2 α -acetoxy-3-oxa-A-homo-5 α -cholestan-4-one (II) is formed in 80% yield. Under the same reaction conditions, acetoxy ketone III yields the epimeric derivative IV. In both cases retention of configuration at carbon C₂ was observed.



O—Ia—15. STUDY THE CONDENSATION REACTION OF NON-SYMMETRICAL 1,3-DIKETONES WITH CYANOACETAMIDE

M. MIŠIĆ-VUKOVIĆ, R. ILIĆ and M. RADOJKOVIĆ-VELIČKOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

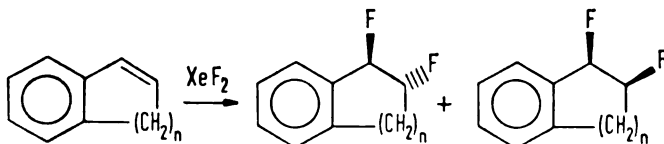
The orientation in the condensation reaction of non-symmetrical 1,3-diketones with cyanoacetamide by the modification of the general method of Guaresci-Thorpe was investigated. It was established that in the series of synthesized 3-cyano-4,6-dialkyl-2-oxypyridins (alkyl groups methyl- ethyl-, isopropyl and *tert*-butyl), the bulkier alkyl groups isopropyl and *tert*-butyl occupy the 4 position of the pyridine nucleus. This is not in agreement with the literature data on the position of methyl- and phenyl- groups, in 4,6-disubstituted 3-cyano-2-oxypyridines obtained by a similar reaction. The mechanism of the present reaction is discussed, since both Michael addition and Knoevenagel condensation were suggested as possible.

O—Ia—16. FLUORINATION WITH XENON DIFLUORIDE. STEREOCHEMISTRY OF FLUORINE ADDITION TO PHENYL SUBSTITUTED CYCLOALKENES

M. ZUPAN and B. ŠKET

Department of Chemistry and „J. Stefan“ Institute, University of Ljubljana

Recently we have observed that xenon difluoride readily adds fluorine to phenyl substituted olefins in the presence of hydrogen fluoride to give the corresponding 1,2-difluorophenylethanes. In the course of our efforts to elucidate the stereochemistry of the fluorine addition with xenon difluoride and to compare it to molecular fluorine addition we found it reasonable to fluorinate some cycloolefins: e.g. 1-phenylcyclohexene-1, Δ^1 -dihydronaphtalene and Δ^2 -dihydronaphtalene. We extended the studies of the fluorine addition to cycloolefins to eliminate a complexity consisting in acyclic systems, namely that any intermediate acyclic β -fluorocarbenium ion can undergo the conversion to more stable form, what depends on its lifetime and on the energy barrier above the newly formed single bond.



**O—Ia—17. MECHANISM OF ALKYL HYDROPEROXIDES
DECOMPOSITION BY MEANS OF FERROUS
SULFATE - CUPRIC ACETATE REAGENT**

LJ. DIMITRIJEVIĆ and Ž. ČEKOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade

Alkoxy radicals generated by decomposition of the primary and secondary alkyl hydroperoxide, possessing more than four carbon atoms in an alkyl chain, with ferrous ion undergo to the intramolecular hydrogen migration from δ -carbon atom. The oxidation of δ -alkyl radical by cupric ion involves alkyl-cuprous intermediate which undergoes the ligand transfer reaction rather than to involve the free carbonium ion. Alkyl hydroperoxides with neopentyl type of the δ -carbon atom were investigated; products of the neopentyl rearrangement were not obtained in the oxidation of the neopentyl radical by cupric ion, but cyclic ethers ring closure only occurs as a product of intramolecular ligand transfer reaction in the alkyl-cuprous intermediate. By decomposition of the alkyl hydroperoxide, having a normal carbon chain, by ferrous sulfate — cupric acetate reagent olefinic alcohols have been obtained. However when γ -substituted alkyl hydroperoxides were used the structural conditions do not permit elimination of hydrogen from neighboring more remote carbon atom and formation of δ -olefinic alcohols, but cyclic ethers ring closure exclusively takes place.

**O—Ia—18. ORGANIC PEROXIDES
OF HIGHER ALIPHATIC ETHERS**

I. BELIČ, T. KASTELIC-SUHADOLC and R. KAVČIČ*

*Institute for Biochemistry, Medical Faculty, University of Ljubljana
and *Department of Chemistry, University of Ljubljana, Ljubljana*

We studied the oxidation of higher symmetrical dialkyl ethers with

$$\begin{array}{c} | \\ \text{HC} - \text{O} - \text{CH} \\ | \qquad | \end{array}$$
 group and we found that oxidation of these ethers yields a mixture

of dixydroperoxy-dialkyl ether
$$\text{HOO} - \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R} \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R} \end{array} - \text{OOH}$$
 and dihydroperoxy-

-dialkyl peroxide
$$\text{HOO} - \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R} \end{array} - \text{OO} - \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R} \end{array} - \text{OOH}$$
. Ethers: di-3-pentyl, di-2-pentyl and

di-4-heptyl were oxidized by oxygen in the presence of UV light at 50 °C. We found that oxidation of di-3-pentyl ether gives 3,3'-dihydroperoxy-3,3'-dipentyl ether and 3,3'-dihydroperoxy-3,3'-dipentyl peroxide and not only 3,3'-dihydroperoxy-3,3'-dipentyl ether as would be expected from the results of Ivanov, Savinova and Mikhailova when diisopropyl ether was oxidized. The oxidation of di-2-pentyl ether and di-4-heptyl ether gives peroxides of the same type as di-3-pentyl

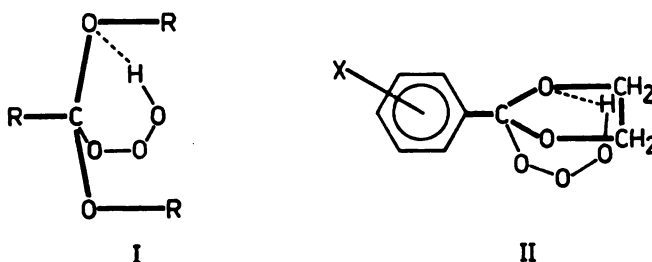
ether. Peroxides were isolated by preparative TLC and column chromatography on silica gel. For identification of peroxides model peroxides were synthesized. For structure determination beside classical methods also IR, NMR and mass spectrometry were used.

O—Ia—19. KINETICS AND MECHANISM OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF ACETAL HYDROTRIOXIDES

F. KOVAČ and B. PLESNIČAR

Department of Chemistry, University of Ljubljana, Ljubljana

Low-temperature ozonization of aliphatic and aromatic acetals in methylene chloride leads to oxygen rich intermediates which have been characterized as hydrotrioxides (I and II). Decomposition of these unstable compounds has been followed by NMR (-40° to -10° C) and has been found to obey first order kinetics.



NMR, (CDCl₃, δ O-O-O-H 12-14 ppm)

The decompositions afford (among other products) singlet oxygen which has been detected by typical singlet oxygen acceptors. Kinetic and activation parameters of the decomposition of some representative acetal hydrotrioxides will be discussed and an attempt will be made to evaluate the contribution of polar and free radical processes involved.

O—Ia—20. INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF 2-ALKYL-CYCLOALKANOLS CONTAINING COMMON RINGS

M. LJ. MIHAILOVIĆ, V. ANDREJEVIĆ and J. MILOVANOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, and Faculty of Science, [ragujevac

Oxidative cyclization of 2-butylcyclopentanol, 2-butylcyclohexanol and 2-butylcycloheptanol by means of lead tetraacetate has been investigated. It was found that besides the corresponding cyclic ethers of the tetrahydrofuran type, other products, such as the corresponding ketones, acetates of the starting alcohols and acyclic fragmentation products (resulting from ring opening) were also formed.

The effect of structure of the starting alcohols and of reaction conditions on product distribution was studied. The mechanism of these oxidations is discussed and compared with the mechanism of the lead tetraacetate oxidation of cycloalkanols containing medium rings.

**O—Ia—21. OXIDATIONS OF 5 β , 8 α - AND
5 β , 8 α -DIHYDROXY STEROIDS**

LJ. LORENC, **M. DABOVIĆ** and M. LJ. MIHAILOVIĆ

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

Oxidations of the steroidal 5 α , 8 α - and 5 β , 8 α -dihydroxy derivatives with lead tetracetate and mercuric oxide-iodine have been investigated. The expected oxidative fragmentation of the 5,10-bond and subsequent fragmentation of the 8,9-bond would lead to the corresponding bicyclic systems containing fused 5- and 14-membered rings. It was found that instead of these compounds, other products are formed. The structures and configurations of the products isolated will be discussed.

**O—Ia—22. EPIMERIZATION OF STEROIDAL ALLYL ALCOHOLS AND
STRUCTURAL ANALYSIS OF THEIR DERIVATIVES
BY ^{13}C NMR SPECTROSCOPY**

M. GLIGORIJEVIĆ, E. WENKERT and M. J. GAŠIĆ

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

The reaction of steroidal allyl alcohols with triphenyl phosphine, diethyl azodicarboxylate and a carboxylic acid was investigated. It was found that steroidal Δ^4 -3 ξ -ols yield esters with inverted configuration at the carbinyl carbon, regardless of the configuration of the starting alcohol. When phenol instead of a carboxylic acid was used, phenyl ethers with inverted configuration were formed. The reaction was further investigated with a homoallylic alcohol and the reaction mechanism discussed in relation to earlier published data. Certain characteristics of ^{13}C NMR spectra of steroidal allyl alcohol derivatives are also presented.

**O—Ia—23. THE STUDY OF THE REACTIVITY
OF DIAZODIPHENYLMETHANE. I. KINETICS AND MECHANISM
OF THE REACTION OF CARBOXYLIC ACIDS
IN DIMETHYLFORMAMIDE. II. KINETICS AND
MECHANISM OF THE REACTION WITH ETHANOL
CATALYSED BY ION EXCHANGERS**

M. RADOJKOVIĆ-VELIČKOVIĆ, M. MIŠIĆ-VUKOVIĆ
and Đ. M. DIMITRIJEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

Investigation of the reaction of DDM (diazodiphenylmethane) with carboxylic acids in dimethylformamide showed that compared with the reaction with

ethanol, the rate is much lower (up to 40 times) and that the sole reaction product is the corresponding benzhydryl ester. This points out the substantial differences in the mechanism of the rate determining step. This method is convenient for the study of very strong acid substrates. The reaction of DDM with ethanol in the presence of ion-exchangers was also investigated. This showed that the reaction was a purely catalytic one and that the sole product was benzhydrylethyl ether. The kinetics of this reaction was investigated and discussed.

O—Ia—24. MONOSACCHARIDE OXIMES

M. HRANISAVLJEVIĆ-JAKOVLJEVIĆ, V. DŽAJA-ERCEG,
J. MILJKOVIĆ-STOJANOVIĆ and R. DIMITRIJEVIĆ

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

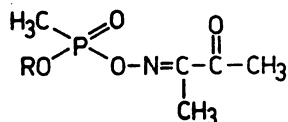
Monosaccharide oximes can exist in cyclic pyranose and furanose modifications as well as true acyclic oximes of which *syn* and *anti* forms are possible. The structure of some crystalline oximes are known, those of species in solution are not, hence the mechanism of their formation could not be determined with certainty. This work is concerned with the formation of isomeric glucopyranose oximes under various experimental conditions and with the isomerisation: acyclic oxime \rightleftharpoons cyclic oxime. On the basis of the results obtained the reaction mechanism is discussed.

O—Ia—25. SYNTHESIS AND STUDY OF O-(O-ALKYLMETHYL PHOSPHONYL) — DIACETYLMONOXYMES

D. MINIĆ, M. ĆOSIĆ, D. RAKIN, M. ORLOV and Z. BINENFELD

Military Technical Institute, Belgrade, and „Bosnalijek“, Sarajevo

The following six O-(O-alkylmethylphosphonyl)-diacetylmonoxyme compounds with general formula



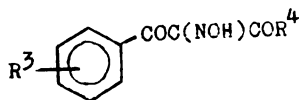
were synthesized by reaction of O-alkylchloromethylphosphonate with diacetylmonoxymes by heating in the presence of an organic base and the solvent. The obtained compounds are liquid with relatively high boiling point soluble in organic solvents, but sparingly soluble in water. The structure of the prepared compounds was confirmed by elemental analysis and by IR, NMR and UV spectra. Their chemical reactivity was studied by the fluorometric method using reaction with water and aqueous sodium hydroxide.

**O—Ia—26. FRAGMENTATION OF 2-OXIMINO-1,3-DIKETONES
BY MEANS OF ORGANOPHOSPHATES**

D. Ž. PAVLOVIĆ, S. S. SALCBERGER-IVKOVIĆ and Ž. ČEKOVIĆ

Military Technical Institute and Faculty of Science, Belgrade

The reaction of organophosphorus compounds of type $R^1O.R.P(O)F$ and $R^1O.R.P.(O)S(CH_2)_n R^2_n$ with 2-oximino-1,3-diketones:



has been investigated. The Beckmann fragmentation and generation of cyanide ion takes place. The rate of fragmentation in the presence of different buffer systems in the function of pH and temperature has been followed. The reaction was followed by measurements of the generated cyanide ion by means of a potential indicator electrode.

**O—Ia—27. ONE-STEP STEREOSELECTIVE REDUCTION
AND EPOXIDATION OF STEROIDAL CONJUGATED KETONES
WITH DIISOBUTYLALUMINIUM HYDRIDE (DIBAL-H).**

M. STEFANOVIĆ, B. ŠOLAJA and I. V. MIČOVIĆ

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

In our previous work it was reported that reduction of α , β -unsaturated steroidal ketones (cholestenone, progesterone, testosterone, androstenedione and 19-nor-ethisterone) with diisobutylaluminium hydride (Dibal-H) affords allylic 3β -alcohols, as main products, and the corresponding 3β -hydroxy- $4\beta,5\beta$ -epoxides, as by-products. We now present experimental conditions which enable both these reactions, i.e. the 3β -reduction of the carbonyl function and the $4\beta,5\beta$ -epoxidation of the double bond to proceed in one step and in nearly quantitative yield. The mechanism of this bifunctional reaction is discussed.

**O—Ia—28. ELECTROLYSIS OF KETONES UNDER
CLEMMENSEN CONDITIONS**

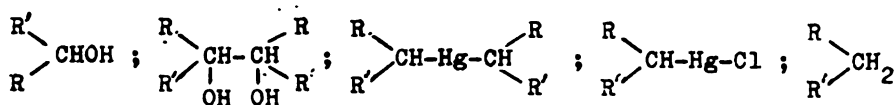
H. LUND

*Department of Chemistry, University of Aarhus, Aarhus, Denmark
and*

I. TABAKOVIĆ

Faculty of Technology, Banjaluka

Electrolysis of several ketones (acetylacetone, phenylacetone, benzylacetone, cyclohexanone) in 1N to 8N hydrochloric acid yields the products of the type:



The effect of the acid concentration and temperature on the distribution of products was studied. The electrolyses were performed at a mercury cathode using constant current electrolysis. A scheme is suggested and similarities with the Clemmensen reduction are pointed out.

O—Ia—29. INVESTIGATION OF CYCLIZATION OF SOME MANNICH BASES

M. JANČEVSKA and B. STOJČEVA

Faculty of Chemistry, Skopje

It has been found that primary aliphatic amines react with some aryl ketones or sulfonamides and formaldehyde in Mannich-type condensation reactions, affording alkyl trisubstituted hexahydro-1,5-diazines or N-alkyl trisubstituted hexahydro-1,3,5-triazines. Urea and thiourea could also be employed as the amine component in the Mannich reaction to give monosubstituted-2,6-diazacyclohexanones and -cyclohexathiones or monosubstituted-2,4,6-triazacyclohexanones and cyclohexathiones. With aliphatic diamines as the amine component, monosubstituted-1,3-diazabicyclo-[3.2.1]-octanes or monosubstituted-1,3,5-triazabicyclo-[3.2.1]-octanes have been obtained.

O—Ia—30. STRUCTURES OF SOME HETEROCYCLIC COMPOUNDS

I. MATIJAŠIĆ

Faculty of Science, Zagreb

The polymerization of the optically active α -(*p*-substituted-benzenesulphonamido)- β -propiothirolactones were carried out both in bulk and in solution. The rate of polymerization is dependent on the nature of *p*-substituent on the benzene ring. In order to see if the geometry of the molecules is significantly different for various substituents and to see if maybe the intermolecular contacts can explain the bulk polymerization the determinations of the crystal and molecular structure of some α -substituted- β -propiothirolactones were carried out.

Crystal structure investigation

- (S)- α -(*p*-bromobenzenesulphonamido)- β -propiothirolactone
- (S)- α -(*p*-toluenesulphonamido)- β -propiothirolactone
- (S)- α -(*p*-cyanobenzenesulphonamido)- β -propiothirolactone

All the structures were solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares methods.

The four-membered heterocyclic ring is puckered and the dihedral angles are 10, 17 and 20° respectively. The orientation of the two rings in the first structure is quite different than in the other two. An important feature of molecular packing is the intermolecular hydrogen bonding. The distances are a) 2.918 Å, b) 3.006 Å and c) 3.094 Å.

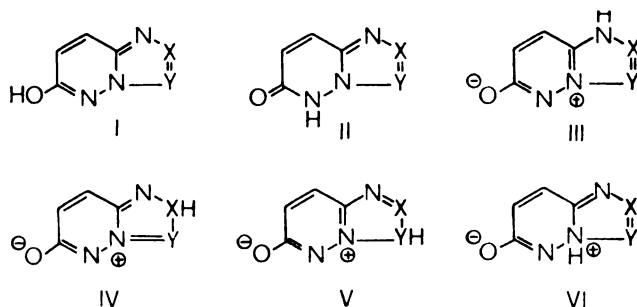
SECTION Ib — STRUCTURE AND REACTIVITY OF ORGANIC MOLECULES

O—Ib—1. STRUCTURE OF HYDROXY-AZOLOAZINES DETERMINED BY CARBON-13 NMR TECHNIQUE

B. STANOVNIK, M. TIŠLER, S. POLANC, R. J. PUGMIRE,
J. C. SMITH, and D. M. GRANT

*Department of Chemistry, University of Ljubljana, Ljubljana,
and Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, Utah, USA*

6-Hydroxyazolopyridazines with a bridgehead nitrogen could exist in different tautomeric forms (I—VI)



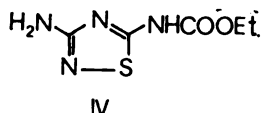
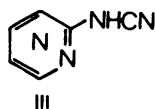
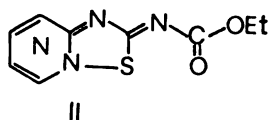
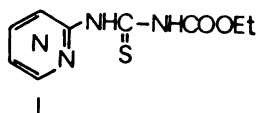
Carbon-13 NMR data of several hydroxy-azolopyridazines, corresponding methoxy and N-methyl derivatives, their anionic and cationic species have been obtained. It has been demonstrated on the basis of comparison of spectral data that the neutral parent hydroxy species exists predominantly in the hydroxy form (I). The chemical shift data also provide information on the conformation of the hydroxy and methoxy group in 8-hydroxy-s-triazolo [4,3-b] pyridazine and 8-methoxy-6-methyl-s-triazolo [4,3-b] pyridazine.

O—Ib—2. 1,2,4-THIADIAZOLOAZINES, A NEW CLASS OF „NO-BOND RESONANCE“ SYSTEMS

B. KOREN, B. STANOVNIK, and M. TIŠLER
Department of Chemistry, University of Ljubljana, Ljubljana

N-Ethoxycarbonyl-N'-(2-aziny) thioureas (I) were transformed with bromine in acetic acid into the corresponding derivatives of 1,2,4-thiadiazoloazines

(II). By this method derivatives of 1,2,4-thiadiazolo [2,3-a] pyridine, -[2,3-b] pyridazine, -[2,3-a] pyrazine and -[2,3-a] pyrimidine were synthesized. It was concluded on the basis of NMR and IR spectroscopic evidence and confirmed by X-ray analysis that they can be best represented as „no-bond resonance“ systems.



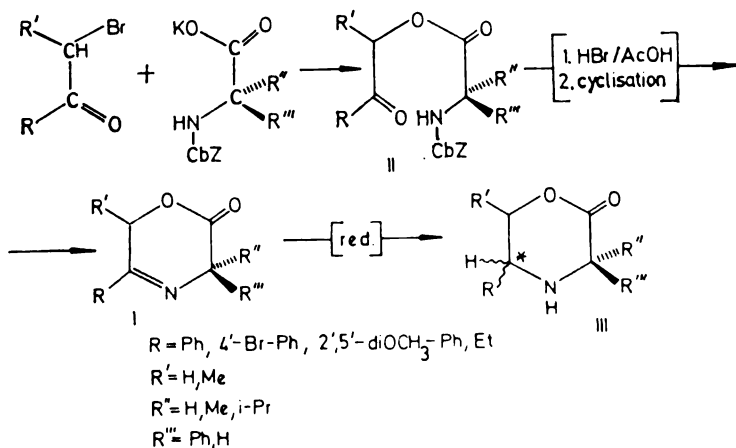
In chemical transformations either five-membered or six-membered rings could be opened resulting in the formation of thiourea derivatives (I) and cyanoaminoazines (III) or 3-amino-5-ethoxycarbonylamino-1,2,4-thiadiazole (IV), depending on the bicyclic system and reaction conditions. From compound IV several new thiadiazoloazines were prepared.

O—Ib—3. ASYMMETRIC INDUCTION DURING REDUCTION OF THE C=N BOND IN SOME DIHYDRO-1,4-OXAZIN-2-ONES

V. ČAPLAR, V. ŠUNJIĆ, F. KAJFEŽ and D. KOLBAH

Department of Biomedical and Biochemical Research, Compagnia di Ricerca Chimica (CRC), S. Giovanni al Natissone (UD), Italy, and Faculty of Pharmacy and Biochemistry, Zagreb

1,3-Asymmetric induction during reduction of the azomethyne bond within dihydro-1,4-oxazinones was investigated. The title compounds (I) have been prepared by ring closure of the corresponding esters II, which in turn were obtained by alkylation of potassium salts of various N-protected α -amino acids with α -halo-ketones.



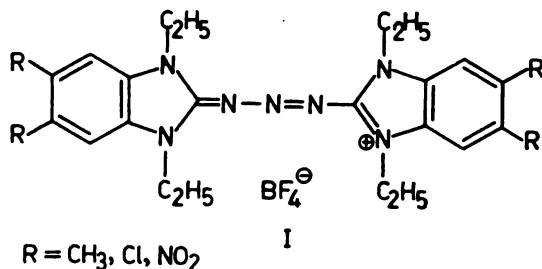
Dihydro-oxazinones (I) have been tried to reduce by sodium borohydride, diborane, and by heterogenous catalytic hydrogenation using various catalysts. All investigated reducing agents acted hydrogenolytically on the unstable dihydro-1,4-oxazin-2-onig ring giving rise to various side-products. Percent stereoselectivity of reduction was accurately determined for I where $R = C_6H_5$, $R' = R'' = H$, $R''' = CH(CH_3)_2$, comparing chiroptical properties of the diastereomers with standard specimens.

O—Ib—4. SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF STRUCTURE OF NEW DYES IN THE TRIAZATRIMETHINECYANINE SERIES

N. KOPRIVANAC, H. BALLI, J. JOVANOVIĆ-KOLAR,
and S. NEZIROVIĆ

Faculty of Technology, Zagreb

Heterocyclic azidinium salts with benzimidazole ring were prepared and particularly studied; these with alkali azide give rise to new type of symmetric triazatrimethinecyanine dyes (I), with excellent coloristic properties.



The final transformation is a result of unstable tetraazocompounds as intermediate products. The structure of these new compounds are confirmed by elemental analysis, UV and IR spectral data.

O—Ib—5. ANODIC SYNTHESSES OF HETEROCYCLES

I. TABAKOVIĆ, M. TRKOVIĆ, K. TABAKOVIĆ and D. GALIJAŠ

Faculty of Technology, Banjaluka

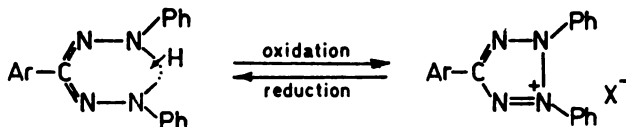
It will be shown that electrochemically initiated intramolecular cyclization represents one of the synthetic routes for the preparation of heterocycles. We have produced a variety of heterocyclic molecules by the electrochemical oxidation of suitably chosen substrates in good yield and purity. All anodic oxidations were performed in acetonitrile tetraethylammonium perchlorate electrolyte solution at platinum or graphite, using controlled potentials. The electrochemical synthesis of pyrazolopyridines, N-oxy-oxazoles, N-oxy-oxadiazoles, N-oxy-triazoles and thiazolopyridines will be discussed.

**O—Ib—6. THE STUDY OF THE REDOX SYSTEM:
FORMAZAN - TETRAZOLIUM SALT**

I. TABAKOVIĆ, M. TRKOVNIK, Z. GRUJIĆ and M. DŽEPINA

Faculty of Technology, Banjaluka

The most widely used reaction in formazan chemistry is the ready oxidation to tetrazolium salts. The salts, which are used as biological agents, are generally colourless and may be reduced *in situ* to highly coloured formazanes.



Using electrolysis at controlled potential ten different tetrazolium salts were obtained quantitatively from the corresponding formazans. 1,3,5-Triphenyltetrazolium perchlorate was reduced back to 1,3,5-triphenylformazan in 90% yield. This interconversion was studied by means of electrolysis at controlled potential, controlled potential coulometry, cyclic voltammetry, RD voltammetry, RRDE voltammetry and chronamperometry. The mechanism rationalizing the oxidative and reductive routes is proposed.

**O—Ib—7. CAUSES FOR THE NONCYCLIZATION
OF SOME 2,3-DIALKYL-ACYLQUINOXALINES
IN THEIR REACTION WITH HYDRAZINE**

I. JANEV and M. JANČEVSKA

Faculty of Chemistry, Skopje

In continuation of our study of the reaction between 2,3-diarylacyl and 2,3-dialkylacyl-quinoxalines with hydrazine, we found that cyclization to the diazo-cyclooctatriene ring occurs only with 2,3-diarylacyl-quinoxalines, while the aliphatic 2,3-dialkylacyl-quinoxalines do not undergo ring formation. The infrared spectrum of the product of the reaction between 2,3-dibenzylacyl-quinoxaline and hydrazine clearly indicates the presence of NH-vibrations from NH_2 -groups present in the dihydrazone obtained. At the same time, the stretching vibration band of the carbonyl group is absent. In our discussion we try to explain the causes for noncyclization in this reaction.

**O—Ib—8. THE REACTION KINETICS
OF THE THERMAL DEALKYLATION
OF 2,4-BIS(α -PHENYLETHYLAMINO)-6-CHLORO-S-TRIAZINES**

B. JOVANOVIĆ, M. MUŠKATIROVIĆ and Ž. TADIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

The reaction rate of the thermal dealkylation of 2,4-bis (α -phenylethylamino)-6-chloro-s-triazines was measured at four different temperatures. The kinetic parameters obtained from these experiments were used for the discussion of the transition state structure.

**O—Ib—9. CHEMISTRY OF 2,4-DIOXOTHIAZOLIDINE.
SYNTHESIS OF TERTIARY AMIDES**

M. PERGAL and K. POPOV-PERGAL

Faculty of Science, Novi Sad

A new way for the synthesis of tertiary amides, i.e. N-acylated 2,4-dioxothiazolidines is elaborated. Owing to the weakly acidic character of 2,4-dioxothiazolidine it was possible to obtain the sodium salt. This salt reacted in ethanolic solution at room temperature with acetyl chloride, benzoyl chloride and ethyl chlorocarbonate, affording the corresponding tertiary amides, the structure of which was confirmed on the basis of spectral data and elemental analysis.

O—Ib—10. OXIDATIONS OF STEROIDAL ISOXAZOLIDINE SYSTEMS

LJ. LORENC, I. JURANIĆ and M. LJ. MIHAILOVIĆ

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

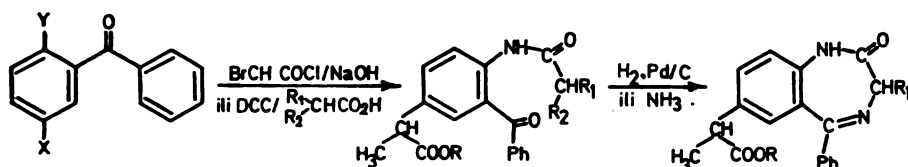
Oxidation of the isoxazolidine system incorporated in the cyclodecene ring of a 5,10-seco-steroid molecule, i.e. 5 α ,10 α -iminoöxy-5(10 \rightarrow 1 β H)abeo-5 α -cholestan-3 β -ol acetate, by lead tetraacetate, potassium permanganate and hydrogen peroxide affords in all cases the corresponding nitro derivatives and oxidodiazines in different ratios. These results are compared with those obtained in the analogous oxidations with molecular oxygen induced by irradiation at 253.7 nm.

**O—Ib—11. SYNTHESIS OF CHIRAL DERIVATIVES
OF 7-(α -CARBOXYETHYL)-1,4-BENZODIAZEPINES
WITH POTENTIAL ANTIINFLAMMATORY ACTIVITY**

M. ŽINIĆ, D. KOLBAH, F. KAJFEŽ and M. MIHALIĆ

*Faculty of Pharmacy and Biochemistry, Zagreb and Department of Biomedical
and Biochemical Research, CRC, S. Giovanni al Natisone (UD), Italy*

α -Arylpropionic acid as a pharmacophor is included in structures of some recently developed analgoantipyretic drugs. Furthermore, derivatives of 1,4-benzodiazepines are well known as psychotropic agents with weak analgetic activity. In our work some derivatives of 1,4-benzodiazepines were prepared which in position 7 contain propionic acid rest. We expect that new 1,4-benzodiazepines 12—16 will show antiinflammatory activity because of their similarity in structures with some well known antiinflammatory agents.



Comp.	X	Y	Comp.	R	R ₁	R ₂	Comp.	R ₁
1	Cl	NH ₂	7	H	H	Br	12	H
2	Cl	NO ₂	8	CH ₂ Ph	CH ₂	NHCbO	13	CH ₂
3	CH ₂ C(COOEt) ₂	NO ₂	9	CH ₂ Ph	CH(CH ₃) ₂	NHCbO	14	CH(CH ₃) ₂
4	CH ₂ C(COOEt) ₂	NH ₂	10	CH ₂ Ph	Ph	NHCbO	15	Ph
5	CH ₂ CHCOOH	NH ₂	11	CH ₂ Ph	indolyl	NHCbO	16	indolyl
6	CH ₂ CHCOOCH ₂ Ph	NH ₂						

Compound 6 was prepared starting with compound 1. Thus obtained compound 6 was converted into compounds 7—11 which were cyclized into benzodiazepines 12—16.

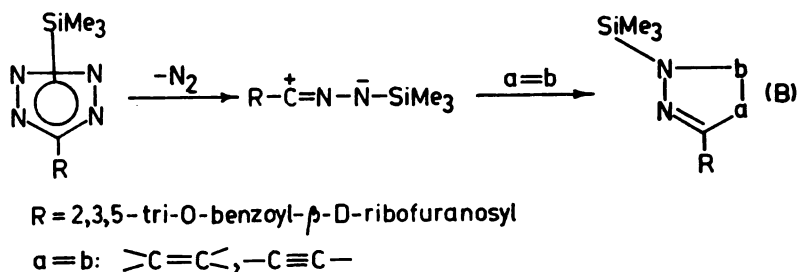
**O—Ib—12. APPLICATION OF 5- β -D-RIBOFURANOSYL
(2H)-TETRAZOLE TO THE SYNTHESIS OF PYRAZOLE
AND Δ^2 -PYRAZOLINE DERIVATIVES
VIA 1,3-DIPOLAR CYCLOADDITION**

J. KOBE, N. LESKOVŠEK, and M. HOHNJEC

*Chemical Institute Boris Kidrič and Research and Development
Institute, Krka, Pharmaceutical and Chemical Works*

5-(2,3,5-tri-O-Benzoyl- β -D-ribofuranosyl) (2H)-tetrazole was silylated and treated with alkenes and alkynes to yield corresponding pyrazoles and Δ^2 -pyrazolines

(B), analogs of the natural antibiotic pyrazomycin. The sugar moiety was deblocked and the structure of the new C-nucleosides determined by nmr and mass spectra.



O—Ib—13. SYNTHESIS OF N-SUBSTITUTED AMIDES OF 2-OXOPYRROLIDINE

S. ĐOKIĆ, B. GAŠPERT, B. ŠIMUNIĆ and M. TOMIĆ

PLIVA, Pharmaceutical and Chemical Works, Zagreb
and

A. G. MAASBÖL

Karl O. Helm Chemie, Hamburg

The synthesis of N-substituted amides of 2-oxopyrrolidine will be presented. Amino acids or peptides, in reaction with 4-chlorobutyric acid chloride, gave the corresponding N-(4-chlorobutyryl) derivative of amino acids or peptides. In further reactions the corresponding amides were obtained, which in basic medium had been cyclized into N-substituted amides of 2-oxopyrrolidine. The prepared compounds are interesting for their pharmacological activity.

O—Ib—14. THE USE OF TETRAHYDROPYRANYL ESTERS AND OTHER ESTERS-ACYLAALS OF α -BROMOACIDS IN THE REFORMATSKY REACTION

M. BOKAVAC, L. ARSENIJEVIĆ and V. ARSENIJEVIĆ

Faculty of Pharmacy, Belgrade

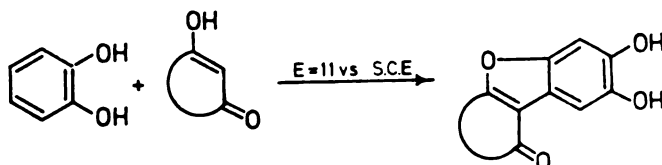
Tetrahydropyranyl esters were used for the protection of the carboxyl group in the synthesis of ketones, keto acids and in some other cases. Their use is limited because the carboxyl group is sometimes poorly regenerated. We have found that these esters are readily and rapidly decomposed even in a neutral medium by steam distillation, which has enabled us to apply them for the extremely simple synthesis of β -hydroxy acid in the Reformatsky reaction. For instance, within a few minutes an α -brominated acid gave quantitatively the ester-acylal by the action of dihydropyran or other commercial vinyl ethers. The Reformatsky reaction with aldehydes and ketones (aliphatic or aromatic) is then carried out in the usual manner. The β -hydroxy acid is isolated by treatment with a diluted acid or by steam distillation. The yields are about 80—85%, and the obtained hydroxy acids are pure.

O—Ib—15. SYNTHESIS WITH ELECTROCHEMICALLY GENERATED NASCENT QUINONES

I. TABAKOVIĆ, M. TRKOVNIK, Z. GRUJIĆ and I. GAON

Faculty of Technology, Banjaluka

In view of the great biosynthetic importance and preparative utility of the formation of *o*-quinones, we have investigated the anodic oxidations of catechol in the presence 4-hydroxycoumarin, 4,7-dihydroxycoumarin, dimedone and indandione, as nucleophiles. We will describe a new electrochemical method for the synthesis of 11,12-dihydroxycoumestan and dihydroxybenzofuran derivatives, which were obtained in high yield (90—95%), according to the following scheme:



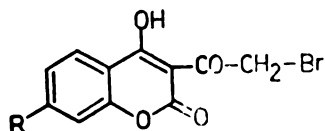
The mechanism of the reaction, based on electroanalytical, kinetic and preparative data, will be discussed.

O—Ib—16. THE REACTIONS OF 3-(ω -BROMOACETYL)-4-HYDROXYCOUMARINS

M. TRKOVNIK, N. ŽIVKOVIĆ, M. KULEŠ and D. JOVANDIĆ

Faculty of Technology, Banjaluka

3-(ω -Bromoacetyl)-4-hydroxycoumarin and 3-(ω -bromoacetyl)-4-hydroxy-7-bromocoumarin, I, which are formed by bromination of 3-acetyl-4-hydroxycoumarin, react with aromatic acids in the presence of triethylamine, to give β -ketoesters. By treatment of 3-(ω -bromoacetyl)-4-hydroxycoumarin I with heterocyclic amines α -aminoketones are formed. The oxidation of I with DSMO yields the glyoxal derivative, while the reaction with potassium isothiocyanate and thiourea affords the corresponding 2-oxy- and 2-aminothiazoles of 4-hydroxycoumarin.



I) R = H, Br

O—Ib—17. SYNTHESIS OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS DERIVED FROM 3-CINNAMOYL-4-HYDROXYCOUMARINS

M. TRKOVNIK, I. TABAKOVIĆ, Z. GRUJIĆ, Z. STUNIĆ and A. BANJAC

Faculty of Technology, Banjaluka

3-Cinnamoyl-4-hydroxycoumarin, *I*, when treated with phenylhydrazine, *p*-nitrophenylhydrazine, hydrazine and methylhydrazine, gives the corresponding pyrazoline derivatives. Acetylation of 1,5-diphenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline, *2*, yields the *o*-acetyl derivative. Subsequent oxidation with lead tetraacetate affords the pyrazole derivative. The oxidation of the compound *I* was performed also electrochemically, using controlled potential electrolysis, and gave the dimeric product 4,4'-bis-[3-(4-hydroxycoumarinyl)-5-phenylpyrazolyl-(1)]-biphenyl in very good yield. The mechanism of this reaction will be discussed. Treatment of 3-cinnamoyl-4-hydroxycoumarin, *I*, with hydroxylamine yields two products: 1-[3-(4-hydroxycoumarinyl)]-3-hydroxylamino-3-phenyl-1-propanone oxime, *3*, and 3-(4-hydroxycoumarinyl)-5-phenyloxazole, *4*, in a ratio of 5 : 1. The conversion *3* \rightarrow *4* was performed by refluxing compound *3* in acetic acid solution. Compound *I* reacts with bromine to give a dibromide derivative, which is cyclized with aqueous ethanolic potassium hydroxide to a 3,4-condensed- γ -pyrone derivative.

O—Ib—18. SYNTHESIS OF SOME NEW PYRAZOLES AND PYRIDINOPYRAZOLES DERIVED FROM 3-ACETYL-4-HYDROXYCOUMARINS

M. TRKOVNIK, I. TABAKOVIĆ, D. KITAN, B. BOBAREVIĆ and H. DŽANIC

Faculty of Technology, Banjaluka

3-Acetyl-4-hydroxycoumarin, *I*, when treated in ethanol with hydrazine and substituted hydrazines, gives the corresponding hydrazones. However, in acetic acid the reaction of *I* with hydrazine yields the bis-hydrazone. Compound *I* reacts with phenylhydrazines, semicarbazide and thiosemicarbazide to give the cyclic 3,4-condensed pyrazolocoumarins. The same cyclic products were obtained by refluxing 3-acetyl-4-hydroxycoumarin in acetic acid solution. The new pyridinopyrazoles were synthesized by treating 3-acetyl-4-hydroxycoumarin with 3-amino-1-phenylpyrazolone-5, in the presence of catalytic amounts of piperidine.

O—Ib—19. SYNTHESIS OF FURO- AND PYROLOBENZOPYRANES

M. TRKOVNIK, R. ĐUDIĆ and A. DELJAC

Faculty of Technology, Banjaluka

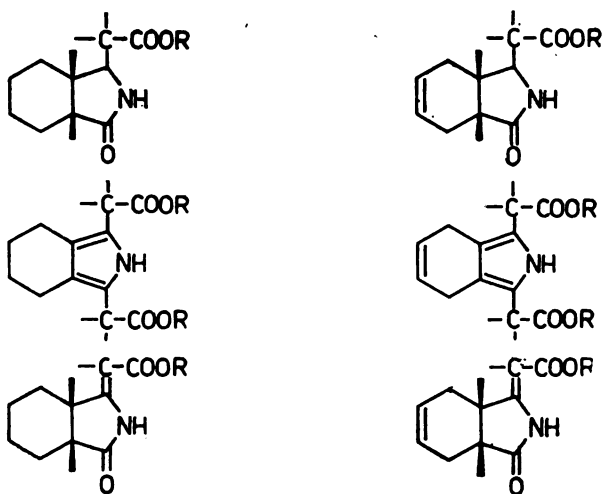
Starting from 3-hydroxy- and 4-hydroxycoumarin, by O-allylation and Claisen rearrangement, furocoumarins were obtained. Treatment of 3-(ω -bromoacetyl)-4-hydroxycoumarin with a base in pyridine solution gives 4H-furo(3,2-c)(1)-benzopyran-3-(4H),4-diene, in very good yield. The synthesized furocoumarins, when treated with amines, gave the corresponding pyrrole derivatives of α -benzopyrane.

**O—Ib—20. SYNTHESIS OF SOME COMPLETELY
OR PARTIALLY HYDROGENATED ISOINDOLES**

**L. ARSENIJEVIĆ, S. ČETKOVIĆ, M. BOGAVAC
and V. ARSENIJEVIĆ**

Faculty of Pharmacy, Belgrade

If *cis* cyclohexane (or *cis* Δ^4 -cyclohexene)-1,2-dicarboximide as well as ester of *cis* 2-cyanocyclohexane (or 2-cyano Δ^4 -cyclohexene) carboxylic acid react with α -bromoesters and zinc (the reaction of Reformatsky), depending on reaction conditions. Derivatives of completely or partially hydrogenated isoindoles are obtained. The obtained compounds, according to the characteristics of the heterocyclic ring, can be ranged in three groups:



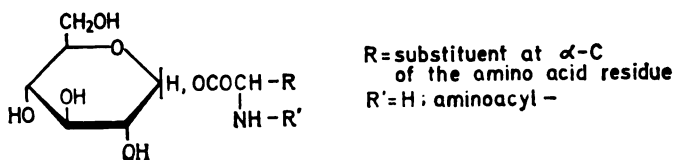
SECTION II — CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY OF NATURAL PRODUCTS

O—II—1. ON THE SYNTHESIS AND REACTIVITY OF D-GLUCOSYL ESTERS OF AMINO ACIDS AND PEPTIDES

Š. VALENTEKOVIĆ and D. KEGLEVIĆ

Institute „Ruder Bošković“, Zagreb

D-Glucosyl esters of amino acids and peptides were synthesized as simple model compounds of potential enzyme-substrate intermediates in glycosidase-catalyzed hydrolyses.



Protected 1-O-acyl-D-glucopyranoses were prepared by the imidazole-promoted condensation of D-glucopyranose, fully protected other than at C-1, with *N*-protected amino acids or peptides activated at the carboxyl group. The products were obtained in high yields as anomeric mixtures which were resolved and fully characterized.

Methods for selective and complete removal of the blocking groups were elaborated and the unprotected D-glucopyranosyl esters of amino acids and peptides were isolated as trifluoroacetate or mono-oxalate salts. The chemical behaviour of the compounds depends strongly upon the mutual positions of their functional groups; the isomeric 1-O-(L- β -aspartyl)- and 1-O-(L- α -aspartyl)-D-glucopyranose are the best examples.

In general, D-glucosyl esters of amino acids and peptides follow two types of reactions: (i) transesterification (intra and intermolecular) and (ii) aminolysis.

Ad (i) Migration of the aglycone from HO-1 to HO-2 of D-glucopyranose was observed with some α -anomers [e.g. : 1-O-(L- α -aspartyl)- α -D-glucopyranose \rightarrow 2-O-(L- α -aspartyl)-D-glucopyranose]. On the other hand, catalytic hydrogenation of the fully protected β -anomer of 1-O-(L- α -aspartyl)-D-glucopyranose in 2-methoxyethanol led to intermolecular transesterification to give 1-(2-methoxyethyl)-L-aspartic acid and glucose as the main products.

Ad (ii) D-Glucosyl esters of peptides having in the aglycone an aromatic amino acid residue undergo intramolecular aminolysis with scission of the gluco-

sidic ester bond to give the corresponding piperazinedione derivative and D-glucose. On the contrary, this reaction is negligible with D-glucosyl esters having aliphatic amino acid residues in the aglycone. The results suggest that the balance between the formation of free D-glucosyl ester and the respective piperazinedione derivative depends upon the nature and the sequence of the amino acids involved as well as upon the anomeric configuration of the sugar component.

O—II—2. THE NEW „LIGNANS“ ISOLATED FROM *ARTEMISIA ABSINTHIUM L.*

M. STEFANOVIĆ, M. ĐERMANOVIĆ and S. MLADENOVIĆ

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

By a silica gel column chromatography of a purified chloroform extract of *Artemisia absinthium L.* three „lignans“, i.e., Lirioresinol C dimethyl ether, Lirioresinol A dimethyl ether and Lirioresinol B dimethyl ether, were isolated which had not been previously found in this plant species. The substances isolated, Lirioresinol C, A and B dimethyl ethers, are stereoisomers of 3,7-dioxabicyclo-[3,3,0]-octane with two 3',4',5'-trimethoxyphenyl groups. The fourth crystalline compound isolated, mp 77°—78 °C, is insofar unknown lignan having also fused bistetrahydrofuran skeleton unsymmetrically substituted with 4',5'-methylenedioxy-3'-methoxyphenyl and 3'',4'',5''-trimethoxyphenyl groups in C-2 and C-6 positions with both substituents in equatorial orientations. The structure and configuration were established by elemental analysis and by studying NMR, IR, UV and mass spectra.

O—II—3. PREPARATION OF N⁴-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF TETRACYCLINES

M. ČAKARA, S. ĐOKIĆ and Z. TAMBURAŠEV

PLIVA, Pharmaceutical and Chemical Works, Zagreb

The reaction of 4-dedimethylamino-4-aminotetracyclines with aryl sulfochlorides in a mild alkaline medium was studied. The prepared compounds were biologically tested and the relation between the structure and antibacterial activity is discussed on the basis of the results obtained.

O—II—4. KINETIC OF ACID-CATALYZED HYDROLYSIS OF ERYTHROMYCIN OXIME AND ERYTHROMYCYLAMINE

T. LAZAREVSKI, G. RADOBOLJA, Z. TAMBURAŠEV and S. ĐOKIĆ

PLIVA, Pharmaceutical and Chemical Works, Zagreb

Kinetic investigation of the acid-catalyzed hydrolysis of erythromycin oxime and erythromycylamine in aqueous and methanolic solutions was undertaken. The rate constants at three different temperatures (17, 26, 36 °C) were determined and activation parameters were calculated. The reaction mechanism and the stability of investigated substances in relation to erythromycin are discussed.

O—II—5. HISTONS OF RAT THYMUS IN INVOLUTION

J. J. BOJANOVIĆ and A. M. DRAŽIĆ

Medical Faculty, Belgrade

The histons of thymus nuclei in active phase (age group 45 days) and the thymus in the involution phase (age groups of 60, 105 and 120 days) have been investigated. In the preceding investigations a decreased content of the total histons in the mass of the total nuclear proteins was found. It was characterized by the changes in content of some histon species. In this communication characterization of the histons in the thymus in involution was defined by the determination of amino-acid composition and the molecular weights of histon fractions. The molecular weights have been determined by the mobility of the histon fractions in polyacrylamide gel. It was possible to determine five histon fractions in active thymus: F1, F3, F2b, F2a2 and F2a1. In the involuted thymus differences in the mobility of its fractions were evident. It was possible to determine the molecular weights of the F1 and of two groups of fractions. Fraction F3 and F2b were in same zone as well as the fractions F2a2 and F2a1. The changes found in the mobility of histon fractions concerning the altered synthetic activity of the nucleus in the involuted thymus have been discussed. Determination of amino-acid composition of histons indicates the increased content of the basic amino-acids in the involuted thymus. These results concerning the nucleohistons with decreased biological activity are in agreement with our earlier work.

**O—II—6. CEREBELLUM NUCLEAR PROTEINS
IN THE AGE RELATED PROCESSES**

J. J. BOJANOVIĆ, B. GRUJIĆ-INJAC and Z. R. VUJOVIĆ

Medical Faculty and Faculty of Science, Belgrade

The nuclear proteins in the cerebellum of the rats in the early postnatal period (age groups of 10, 15, 20 and 30 days), in young adult (age group of 45 days) and in adult, sexually matured rats (age group of 75 days) have been investigated. The changes found in the total nuclear proteins, as well as in their particular species, are age dependent. The changes in nonhiston-proteins content indicate the differences in the presence of highly specific, active sites in the nucleohiston molecules. This is in agreement with the changes in the nuclei RNA content observed in the cerebellum of the animals of the same age groups. The histons content in the mass of the total nuclear proteins, as well as of particular histon species, gives data about the changes in the synthetic activity of the nucleus in the mentioned age groups. The increased content of the total histons, particularly in the arginin-rich fractions, in connected with the decreased biological activity of the nucleohistons in adult organism. The characterisation of cerebellum histons in the rats of different ages has been done by the investigation of the amino-acid content and the determination of the molecular weights of their fractions.

**O—II—7. DETERMINATION OF COPPER USING
1,2-NAPHTHOQUINONE-4-SULPHONIC
ACID-(2-THIOSEMICARBAZONE)**

M. JAREDIĆ, J. VUČETIĆ, S. JOVIĆ and G. RISTOVSKI

Faculty of Science, Belgrade

In this work complexes of divalent copper with the new reagent 1,2-naphthoquinone-4-sulphonic acid-(2-thiosemicarbazone) have been studied. Complexes of the types CuL and CuL_2 have been identified. Both complexes are violet and absorb at 550 nm. First of the two complexes is practically undissociated in pH range 2.5—5. The other complex is formed above pH 4. In the pH range 2.5—4 the other cations present in serum do not form complexes with the reagent so that it can be used for rapid estimation of serum copper by spectrophotometric means. In the above range (2.5—4) absorbance is independent of pH. Beer—Lambert law is obeyed for concentrations up to 6 μg of copper in 5 ml and the smallest amount of copper which can be determined in 5 ml of solution is 0.2 μg . The error of determination is less than $\pm 5\%$. The reagent is stable for a long period of time and it is not degraded in acidic or basic media over pH range of 0—12.

**O—II—8. SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION
OF THE REACTION OF BARIUM WITH
2,7-BIS-(AZOBENZENE)-CHROMOTROPIC ACID DERIVATIVES**

N. PERIŠIĆ-JANJIĆ, A. MUK and N. MARJANOVIĆ

*Faculty of Technology, Novi Sad,
and Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade*

The different types of complexes of barium with 2,7-bis-(azobenzene)-chromotropic acid derivatives were investigated. The type of complex depends primarily on the form of the substituents in the benzene rings. The stability of the complexes and the influence of organic solvents on the stability were investigated.

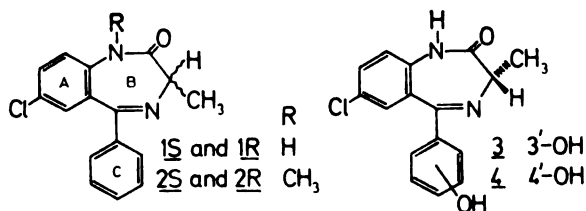
**O—II—9. REGIO- AND STEREOSELECTIVITY OF *IN-VITRO*
AROMATIC OXYGENATIONS OF ENANTIOMERIC
7-CHLORO-1,3-DIHYDRO-3-METHYL-5-PHENYL-[2H]-1,4
BENZODIAZEPIN-2-ONES**

T. KOVAČ, F. KAJFEŽ, N. BLAŽEVIĆ and M. HANNOUN

Department of Biomedical and Biochemical Research, Compagnia di Ricerca Chimica (CRC), S. Giovanni al Natisone (UD), Italy and Faculty of Pharmacy and Biochemistry, Zagreb

Biological N(1)-demethylation and C(3)-hydroxylation of two enantiomeric 1,4-benzodiazepines 1 and 2 were found to be nonstereoselective. Aromatic hydroxylation however, took place on the (S)- enantiomers only, and regioselectively in the positions of the 3'- and 4'- of the 5-phenyl group. Products of those *in vitro*

biotransformations (3 and 4) were isolated, and their structures were unambiguously confirmed by comparing their UV, CD and mass spectra with those of the authentic specimens.



Several compounds, theoretically conceivable as products of hydroxylation in the aromatic A-ring of 1 and 2 by mechanisms including the NIH-shift, were synthesized but none of these compounds was yet isolated from *in-vitro* incubation mixtures.

O—II—10. PARALLEL INVESTIGATION OF THE REACTIVITY OF NATIVE AND PARTIALLY DEGRADED KEROGEN TOWARDS BROMINE AS A BASIS FOR STRUCTURAL INTERPRETATION

P. A. PFENDT and D. VITOROVIĆ

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

The basic purpose of this study was to obtain new information on the structure of the Aleksinac shale kerogen by parallel investigation of the reactivity towards bromine of the native kerogen and the kerogen partially degraded by alkaline solution of potassium permanganate. The kerogen concentrate of Aleksinac shale containing 27.5 percent kerogen was degraded in two steps with 0.4 g KMnO_4 per gram kerogen per step. It was found that the first-step-solid-residue was consuming 1.8 times more bromine compared to the native kerogen, and that the participation of substitution reactions increased relative to oxidation reactions which dominated with the native kerogen. The second-step-product was consuming 1.4 times more bromine than the native kerogen, and the participation of substitution reactions was also higher. IR-spectra of the products showed that after the first and the second degradation step, the content of aliphatic CH increased 1.2 and 1.4 times respectively, relative to the native kerogen. On the basis of the results obtained it may be supposed that part of the Aleksinac shale kerogen consists of accessible aromatic structures which are rapidly degraded by alkaline permanganate and which react with bromine in the sense of oxidation and substitution. These structures may be of phenolic type as well as aromatic and heteroaromatic systems, or they may be of alcoholic or ethereal structures.

O—II—11. PREFERENTIAL FORMATION OF DEOXYCHOLIC ACID INCLUSION COMPOUNDS WITH AROMATIC HYDROCARBONS

J. HRANISAVLJEVIĆ, R. KRIŠTO and D. MILJKOVIĆ

Faculty of Science, Novi Sad

The ability of deoxycholic acid for formation of inclusion compounds with hydrocarbons has been investigated. The investigation of model mixtures composed of aliphatic and aromatic hydrocarbons containing equivalent number of carbon atoms indicated very preferential inclusion of aromatic components. In addition, the model mixtures composed of alkyl benzenes differing in side chain length and branching degree have been studied. The preferential inclusion of alkyl benzenes with longer normal side chains was ascertained. On the basis of performed studies, the experiments on preferential inclusion of aromatic compounds from higher oil fractions using deoxycholic acid were carried out. UV-spectrophotometric data confirmed the ability of deoxycholic acid for preferential inclusion of aromatic hydrocarbons in presence of aliphatic and alicyclic ones.

O—II—12. INVESTIGATION OF METABOLITES IN URINE OF PEOPLE TREATED WITH ANTABUS

M. PERGAL and M. KLEČINA-POPOVIĆ

Faculty of Science, Novi Sad

From urine of alcoholics treated with Antabus we isolated, by column and thin-layer chromatography, substances which are potential metabolites of Antabus. By extraction of concentrated urine with carbon tetrachloride, chloroform, and ethyl acetate, thiourea, which is present as metabolite in people exposed to CS₂, was isolated. The carbon tetrachloride extract was chromatographed on silica gel and eluted with elutropic solvents from carbon tetrachloride to methanol, affording unchanged Antabus, and two additional substances of unknown structure, which gave a positive iodine-azide test (IAT). The chloroform extract was treated in the same way, to give thiazolinecarboxylic acid and traces of 2-mercapto-5-thiazoline, which are both present in human body as metabolites of CS₂. In addition, not identified substances with positive IAT and benzoic acid were also isolated. Chromatography of the ethyl acetate extract afforded 1-methyl-hydantoin and two, as yet unknown substances with positive IAT.

O—II—13. THE STUDY OF SPECIFICITY OF THE *THIOBACILLUS SP.* ACTIVITY IN MEDIA CONTAINING THIOSULPHATE

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

Faculty of Science, Belgrade

The changes in activity of the chemolytoautotrophic microorganism *Thiobacillus sp.* in media containing thiosulphate have been studied, in changes of pH function and concentrations of S₂O₃²⁻, SO₄²⁻ and S, which are dependent on

the bacterial activity. Based on relationships between decomposed thiosulphate and formed sulphate ion, a pathway of the bacterial oxidation of thiosulphate ion is suggested.

O—II—14. HYDROCARBONS IN YUGOSLAV VEGETABLE OILS

M. BASTIĆ, LJ. BASTIĆ and J. A. JOVANOVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade,
and Yugoslav Institute of Meat Technology, Belgrade*

The hydrocarbon fraction was isolated from the unsaponifiable parts of oils from domestic olives, sunflower, rape-seed, soya bean, and pumpkin seed by use of t.l.c. The hydrocarbon content varies from 9% of the unsaponifiable part (i.e. 0.12% of the oil) in soya bean oil to 39% (0.59%) in olive oil. Gas chromatographic analyses with stationary phases OV-1 (3%) and OV-17 (3%) produced quantitative data on the contents of all present *n*-paraffins. Identification of some branched hydrocarbons was also carried out. Soya bean oil, in contrast to all other types, contains practically *n*-paraffins only (amounting up to 90% of the hydrocarbon fraction) with a relatively even concentration distribution. All other oils contain branched hydrocarbons in higher concentrations. Rape-seed, olive and pumpkin seed oils have an unusually high content of *n*-untriacontane ($n\text{-C}_{31}\text{H}_{64}$). Sunflower oil has the largest amount of *n*-nonacosane ($n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$) while *n*-octacosane ($n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$) is peculiar to soya-bean oil. Common for all oils is the high content of *n*-untriacontane. The contents of *n*-paraffins in the investigated oils is tabulated as per cent of the total paraffin content.

O—II—15. STEROLS IN THE PUMPKIN SEED OIL

LJ. BASTIĆ, M. BASTIĆ and J. A. JOVANOVIĆ

*Yugoslav Institute of Meat Technology, Belgrade
and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade*

In our previous investigations of the unsaponifiable oil fractions, we isolated two sterols which were identified as $\Delta^{7,22}$ -stigmastadien-3 β -ol and $\Delta^{7,22,25}$ -stigmatatrien-3 β -ol. Sucrow, however, isolated from pumpkin seed oil also $\Delta^{7,24(28)}$ -sigmastadien-3 β -ol, and Jeong et. al. established the presence of 9 sterols in oil obtained from chinese pumpkin, leaving only one unidentified. By GC analysis of the Yugoslav pumpkin seed oil, using OV-17 (3%), column the presence of 7 sterols established so far, which were identified and quantitatively determined. The identification was further analyzed by GC-MS combination using capillary column. In this paper, the results are presented and discussed.

O—II—16. SO₂ TREATMENT OF PAN FIBRES IN CARBON FIBRES PREPARATION

V. RAŠKOVIĆ, I. DEŽAROV and S. MARINKOVIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

Stabilization of structure of PAN fibres before their carbonization is inevitable if high-performance carbon fibres are to be prepared. Such stabilization is currently achieved by low-temperature oxidation. This paper, which refers to SO₂ treatment as a means of stabilization, gives results of the study of temperature dependence of the processes occurring during such treatment. At 225 °C occurs an exothermic reaction and begins shrinkage of the fibres, indicating cyclization. The amount of cyclization is considerably greater than in the case of oxidation, as is suggested by the DTA. X-ray diffraction shows at the same temperature disordering of the PAN structure and formation of a ladder polymer, which occurs together with an increase of fibre diameter. IR spectroscopy indicates formation of —C—S—C— groups in the fibre structure. Secondary modulus and extension before breaking indicate intermolecular crosslinking, with S atoms probably forming bridges. Elemental analysis results show that in the SO₂ treated fibres (1 h at 290 °C) there is one S atom per about 7 C atoms and one H atom per about 2 C atoms. Both strength and modulus are considerably higher for carbon fibres produced from the SO₂ treated-, than from oxidized PAN fibres.

O—II—17. CONTRIBUTION TO THE STUDY OF PLASMA FATTY ACIDS OF PERSONS SUFFERING FROM MYOCARD INFARCT

K. ĐORĐEVIĆ and B. GRUJIĆ-INJAC

Medical Faculty, Niš and Faculty of Science, Belgrade

The fatty acids in the plasma of persons who suffer from myocard infarct have been investigated by circular chromatography on paper. Chromatograms with a different number of fractions were obtained. On the basis of the changeable number of fractions of the fatty acids we classified the chromatograms in three groups (a, b, c). It has been observed that the great number of chromatograms of the plasma fatty acids of the patients belongs to the group c, and that the relative values of the saturated fatty acids were higher, and that they can be very important in the production of a thromb, as one of the causes of myocard infarct.

O—II—18. CONTRIBUTION TO THE STUDY OF PROTEIN FRACTIONS OF PERSONS SUFFERING FROM MYOCARD INFARCT

K. ĐORĐEVIĆ and B. GRUJIĆ-INJAC

Medical Faculty, Niš, and Faculty of Science, Belgrade

The plasma albumens of persons who suffer from myocard infarct, which were separated by electrophoresis in starch gelatin by Smithies's method, have been investigated. Elphelograms of the plasma albumens of the observed persons belong to the same haptoglobin type (99%) (genotype 2—1). This fact

indicates the possibility of inherited characteristics. Great changes have been observed in the electrophoretic distribution of fractions of the plasma albumens taken when patients entering the hospital (before the therapy). These changes are in the post-albumen, haptoglobin and gamma fraction. The relative values of these fractions were fairly higher and with the change of the therapy they approach to the values of the same fractions of the plasma albumens of normal persons.

**O—II—19. EPOXIDE RING OPENING
OF 1,6 : 2,3-DIANHYDRO-4-DESOXY- β -D-RIBOHXOPYRANOSE
WITH DIMETHYLAMINE**

D. MILJKOVIĆ, N. VUKOJEVIĆ, K. KUHAJDA and M. TERZIN

Faculty of Science, Novi Sad, and Institute of Chemistry, Novi Sad

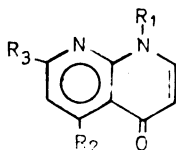
1,6:2,3-Dianhydro-4-desoxy- β -D-ribohexopyranose has been synthesized in several steps starting from 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose according to a modified procedure of M. Černý and J. Pačák. Epoxide ring opening of 1,6 : 2,3-dianhydro-4-desoxy- β -D-ribohexopyranose has been studied with ammonia and dimethylamine. The corresponding 2-hydroxy-3-amino- and 2-hydroxy-3-dimethyl-amino-anhydro sugars have been obtained. These new amino-derivatives of glucose are convenient intermediates in a planned synthesis of D-desosamine. In spite of serious steric interactions between incoming bulky dimethylamine and the 1,6-anhydro bridge in the transition state, epoxide ring opening proceeds according to the Fürst-Plattner rule, giving a 2,3-diaxial product.

**O—II—20. PREPARATION AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY
OF SOME SUBSTITUTED 1-ARYL-PYRIDO[2,3-d]-4[1H]-PYRIMIDONES**

M. HORVAT, S. ČAJAVEC, M. JAKOVINA, M. PEJČIĆ and D. KORUNČEV

PLIVA, Pharmaceutical and Chemical Works, Zagreb

Some new substituted pyrido[2,3-d] pyrimidines of the general formula were prepared.



R_1 = phenyl, p-chlorophenyl, m-trifluoromethylphenyl

R_2 = methyl, methoxymethyl

R_3 = methoxymethyl, methyl

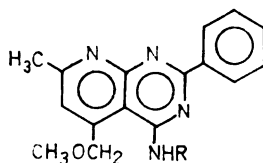
Condensation of 4,6-substituted 2-chlor-3-cyano-pyridine with the corresponding aromatic amines resulted 2-anilido-3-cyano derivatives, which by a reaction with hydrogen peroxide in alkaline media gave 2-anilido-nicotinamides and then by cyclisation with triethylortho formiate the corresponding 1-aryl-pyrido[2,3-d]-4[1H]-pyrimidones. Antibacterial properties of all compounds were investigated on several strains of bacteria.

O—II—21. PREPARATION AND ANTIBACTERIAL ACTION OF SOME DERIVATIVES OF 2-PHENYL-4-AMINO-5-METHOXYMETHYL-7-METHYL-PYRIDO-[2,3-d]-PYRIMIDINE

M. HORVAT, S. ČAJAVEC, M. PEJČIĆ, M. JAKOVINA and D. KORUNČEV

PLIVA, Pharmaceutical and Chemical Works, Zagreb

In continuation of studies on the preparation and antibacterial action of derivatives of pyrido [2,3-d]-pyrimidines, some new derivatives of 2-phenyl-4-amino-5-methoxymethyl-7-methyl-pyrido[2,3-d]pyrimidines of the general formula



were synthesized. R = H, phenyl, p-chlorophenyl, p-hydroxyphenyl, m-(trifluormethyl)-phenyl, p-acetamidophenyl. By condensation of 2-amino-3-cyano-4-methoxymethyl pyridine with benzoyl chloride, monobenzoylamido and dibenzoylamino derivatives were prepared. These compounds were converted into the corresponding pyrido[2,3-d]-4-[3H]-pyrimidones by a reaction with hydrogen peroxide in alkaline media. Chlorination of 2-phenyl-5-methoxymethyl-7-methyl pyrido[2,3-d]-4-[3H]-pyrimidone with a mixture of PCl_5 — POCl_3 yielded the corresponding 4-chlor derivative, which by a reaction with some aromatic amines gave the corresponding derivatives of 2-phenyl-4-amino-5-methoxy-methyl-7-methyl pyrido[2,3-d] pyrimidines. The above compounds were investigated for their antibacterial action.

O—II—22. INVESTIGATION OF THE MODE OF ACTION OF SOME THYROID HORMONES

Š. SPAVENTI and M. TARLE

*Institute of Nuclear Medicine
and Oncology, Clin. Hospital „Dr. M. Stojanović“, Zagreb*

Thyroid hormones play a part in regulating energy metabolism and interact with oxydative phosphorylation *via* redox processes. It was suggested that the physiological activity of T_4 , T_3 and r- T_3 hormones is dependent upon the intermediacy of relatively long-lived triplet states of these species. The formation of a biradical form is directly caused by interactions with the NAD^+ / NADH system and is facilitated by the heavy-atom effect of iodine. We tested these hypotheses by following the effect of some inorganic cations on the uptake of ^{125}I -antigens (AG) in radioimmunological assays of thyroid hormones. The effect of both $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ and $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ couples was found to be pronounced, specially on spe-

cific combining of r-T₃ hormone with receptor proteins (AB). Several other cations like Zn²⁺ and Fe²⁺ do not influence the receptor binding of hormones examined, presumably due to their inadequate standard potentials required in investigated systems. The reported studies have been undertaken with the aim of demonstrating the intervention of redox couples in the receptor binding of the aforementioned hormones, but also in offering a possibility of some new aspects in diagnosis of thyroid disorders.

SECTION III — INSTRUMENTAL AND COMPUTATIONAL METHODS IN ORGANIC CHEMISTRY

O—III—1. ¹H NMR SPECTRA OF SOME BICYCLIC COMPOUNDS

D. JEREMIĆ, S. MILOSAVLJEVIĆ, M. LJ. MIHAILOVIĆ
and J. MILOVANOVIĆ

*Faculty of Science, Belgrade, Institute of Chemistry, Technology
and Metallurgy, Belgrade, and Faculty of Science, Kragujevac*

In connection with studies concerning reactions of some alcohols with a rigid skeleton and a conformationally mobile C—COH bond, the following compounds were prepared: *endo*- α -methylnorborn-5-ene-2-methanol, *endo*- α -methylnorbornane-2-methanol and *endo*- α -methylbicyclo-[2.2.2]-oct-5-ene-2-methanol. Each alcohol was separated by preparative gas chromatography into two diastereomeric racemic pairs ($2S,\alpha S + 2R,\alpha R$ and $2S,\alpha R + 2R,\alpha S$). On the basis of chemical shift differences of ring protons [H(1) and *endo*-H(3)] in the diastereomeric alcohols, caused by the different magnetic anisotropic influence of the α -substituents (OH and Me), and also on the basis of vicinal coupling constant between the carbinol (α) and *exo*-2-proton in the NMR spectra of the alcohols and their cyclization ether products, the relative configurations and the preferred conformations (CHOHMe) of the compounds under study were determined. At the same time, the stereochemical analysis of the norbornene and norbornane alcohols using Eu(fod)₃ as a shift reagent was carried out. The conformation of the OH group, determined by fitting the calculated values of the lanthanide induced shifts to the observed ones (for various conformations) by the least squares method, was consistent with the results obtained above.

O—III—2. CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF 5(10 \rightarrow 1 β H)*abeo*-5 α -CHOLEST-10(19)-ENE-3 β ,5-DIOL 3-*p*-BROMOBENZOATE

I. KRSTANOVIĆ, LJ. LORENC, Z. MAKSIMOVIĆ
and M. LJ. MIHAILOVIĆ

*Faculty of Mining and Geology, Belgrade, Faculty of Science, Belgrade,
and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

The crystal and molecular structure of the title compound (C₃₄H₄₉O₃Br) has been determined by X-ray diffraction technique using experimental data obtained from a four circle automatic diffractometer Syntex PI. Crystals are orthorhombic with unit cell dimensions: a = 10.506 (5) Å, b = 11.25 (1) Å, c = 26.99

(2) Å; the space group is $P2_12_12_1$ and $Z=4$. The structure was established by the heavy-atom method and refined by a full-matrix least-square method, using anisotropic temperature factors to the R value of 7.3%.

**O—III—3. CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE
OF 3 α -ACETOXY- Δ^7^9 -12-KETO-CHOLADIENIC
ACID METHYL ESTER**

**I. KRSTANOVIĆ, M. ĐERMANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ
and LJ. KARANOVIĆ**

*Faculty of Mining and Geology, Belgrade, Faculty of Science, Belgrade,
and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

As part of our studies concerning the synthetic routes to cortisone and other 11-oxygenated corticosteroids, the crystal and molecular structure of the title compound ($C_{27}O_5H_{38}$) has been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. The compound is orthorhombic with a space group $P2_12_12_1$ and $Z=4$. Unit cell dimensions are: $a=7.854(2)$ Å, $b=11.103(2)$ Å and $c=27.97(7)$ Å. The three-dimensional intensity data were collected on a four-circle automatic diffractometer Syntex PI. The structure was solved by the direct method and the positions of all atoms were refined by the full-matrix least square method, using anisotropic temperature factors to the R factor of 7.4%.

**O—III—4. THE DECOMPOSITION REACTIONS AND STRUCTURAL
INVESTIGATIONS OF ORGANIC DOUBLY-CHARGED IONS**

M. MEDVED, J. H. BEYNON* and R. G. COOKS**

**Department of Chemistry, University of Wales, University College of Swansea (U.K.)*

***Department of Chemistry, Purdue University, W. Lafayette, Ind. 47907 (U.S.A.)*

The technique which enables accurate measurements of the kinetic energy of kilo-electronvolt ions to be made, i.e. the ion kinetic energy spectrometry, was used in to examine some characteristic reactions of doubly-charged ions of some saturated cyclic amines and some simple heteroaromatic compounds. The ion kinetic energy spectra from values of electric sector voltage between E and 2E were plotted to observe all unimolecular charge-separation reactions of doubly-charged ions. To induce the decomposition reactions of doubly-charged ions involving charge exchange as a preliminary step, energy spectra were also plotted with collision gas in the field-free region between ion source and electric sector. Structures of some reactive doubly-charged ions are postulated from the inter-charge distances calculated from the kinetic energy release measurements. M^{++} and $(M-1)^{++}$ ions of cyclic amines react from the open chain structure, corresponding $(M-2)^{++}$ and $(M-4)^{++}$ ions and M^{++} ions of heteroaromatic compounds mostly from the closed ring configuration. The reactive pyridine doubly-charged ions are exceptions having open chain structure. Determination of similarities and dissimilarities in the structure of related reactive doubly charged ions is based on intercharge distances as well on the presence or absence of the decomposition reaction involving preliminary (collision induced) charge exchange which may accompany charge-separation reactions.

O—III—5. A MASS SPECTRAL STUDY OF METASTABLE DECOMPOSITIONS OF STILBENE AND RELATED COMPOUNDS

S. FLIS, M. MEDVED, V. KRAMER, B. KRALJ and J. MARSEL

J. Stefan Institute and Department of Chemistry, University of Ljubljana

Our previous mass spectral studies of stilbene and derivatives, including several labelled compounds, indicate that the fragmentation under electron impact reveals in most instances a common ion of m/z 165. That ion, having elemental composition $C_{13}H_9$, appears also in the mass spectra of fluorene, diphenylmethane, 9,10-dihydrophenanthrene, benzophenoneoxime and other compounds. From a comparative study of metastable ion decompositions, based on metastable peak height measurements for the reactions $165^+ \rightarrow 139^+$ and $165^+ \rightarrow 115^+$, it seems that ions 165 in both instances have different structures. In the extension of this investigation we have applied the ion kinetic energy (IKE) spectroscopy to find out some further structural characteristics of the m/z 165. The discussion will be mainly based on the results found from the kinetic energy released in the decomposition reactions of metastable m/z 165 in compounds *cis*- and *trans*-stilbene, fluorene, diphenylethylene, *trans*- α -methyl-stilbene and benzophenoneoxime. Some preliminary results for the kinetic energy release indicate similar energetics for the decomposition $165 \rightarrow 139$ in several enumerated compounds. Additionally, some comments of their IKE spectra will be also given.

O—III—6. MASS SPECTRA OF SOME GLYCEROL ACETALS

D. JEREMIĆ, V. VAJS and S. MILOSAVLJEVIĆ

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

In connection with studies concerning spectra of some glycerol acetals, a mixture of isomeric *cis*- and *trans*-2-ethyl-5-hydroxy-1,3-dioxanes and *cis*- and *trans*-2-ethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolanes was synthesized. The isomers were separated by preparative gas chromatography and characterized by 1H NMR spectra. Each isomer was also acetylated. On the basis of mass spectra of these compounds and the corresponding monodeuterio, dideuterio and tetradeuterio derivatives, and on the basis of elemental composition of fragments determined by precise mass measurements, it was possible to draw conclusions regarding the fragmentation patterns of the stereoisomeric glycerol acetals and their acetate esters.

O—III—7. STUDY ON AROMATICITY OF CONJUGATED IONS AND RADICALS

I. GUTMAN, M. MILUN and N. TRINAJSTIĆ

Ruder Bošković Institute, Zagreb, and PLIVA, Pharmaceutical and Chemical Works, Zagreb

Topological resonance energy, TRE, was used to study the aromatic stability of conjugated ions and radicals such as annulenes (monocyclic conjugated hydro-

carbons) and polycyclic molecules with heteroatoms. The available experimental data confirm our predictions so it may be concluded that TRE method presents a powerful tool for prediction of aromatic stability of „nonclassical“ structures.

O—III—8. SOME TOPOLOGICAL PROPERTIES OF BENZENOID SYSTEMS

I. GUTMAN

Institute „Ruder Bošković“, Zagreb

In this work we present some combinatorial properties of benzenoid systems (b.s.). Let $r(G,k)$ be the number of selections of k mutually resonant rings in a b.s. G (for details see: H. Hosoya and T. Yamaguchi, *Tetrahedron Letters* 4659 (1975)). By definition, $r(G, 0) = 1$. We prove the following results:

— For cata-condensed b.s.'s it holds: $r(G, 0) + r(G, 1) + r(G, 2) + \dots =$ the number of Kekulé structures of G .

— An acyclic graph $T = T(G)$ can be corresponded to every non-branched cata-condensed b.s. G , such that $r(G, k) =$ the number of selections of k mutually non-incident edges in T . In this manner the enumeration of $r(G, k)$'s is reduced to the finding of the characteristic polynomial of the graph T .

— This result is applied for the determination of resonance energies of b.s.'s.

O—III—9. NOVEL APPROACH TO ESTIMATION OF RESONANCE ENERGY

I. GUTMAN, M. MILUN and N. TRINAJSTIĆ

Institute „Ruder Bošković“, Zagreb, and PLIVA, Pharmaceutical and Chemical Works, Zagreb

The topological resonance energy, TRE, is shortly reviewed. TRE contains all cyclic contributions to total π -electron energy of a conjugated molecule and does not contain any acyclic contribution to E_π . TRE is defined by

$$\text{TRE} = \sum_{j=1}^N g_j (x_j - x_j^{ac})$$

which is applicable to all kinds of conjugated structures. x_j presents the j -th root of the characteristic polynomial and x_j^{ac} presents the corresponding root of the acyclic polynomial, while g_j is occupancy number of j -th molecular orbital of a given conjugated molecule. It is seen from the above expression that there is no parameter used for estimation of TRE. TRE has been examined in a number of cases and there is fine correlation between TRE predictions and the experimental findings.

O—III—10. CIRCULAR DICHROISM AND OPTICAL ROTATORY DISPERSION OF POLYCYCLIC δ -LACTONES

Z. DJARMATI and M. J. GAŠIĆ

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

In recent years substantial progress was made in the attempt to link the chirality of lactone rings and the sign of the Cotton effect; the examined structural types of δ -lactones and their derivatives, however, did not always allow a thorough rationalization of the phenomenon. In this work, circular dichroism and optical rotatory dispersion measurements for pairs of epimeric 6-membered α -oxy-substituted lactones of the steroid and terpenoid series were carried out and the influence of substituent configuration and conformational differences on the sign of the Cotton effect of such systems was investigated.

O—III—11. DIRECT MEASUREMENT OF LOG P VALUES IN CONGENERIC SERIES OF SUBSTITUTED PHENOLS AND AROMATIC AMINES BY ADSORPTION HPLC TECHNIQUE

**L. N. FERGUSON, M. TARLE, W. WOLF, E. J. LIEN
and D. MAYSINGER**

*Dept. of Chemistry, California State University, Los Angeles
and School of Pharmacy, University of Southern California, Los Angeles*

High-pressure liquid chromatography (HPLC) as a more accurate and rapid method than classical analytical methods has been applied for determination of log P values of several phenols, anilines and their derivatives. Simple mathematical expressions for direct determination of partition coefficients from retention volumes corresponding to these compounds on a silica column has been developed. The high correlation has been obtained between retention volumes and new R_L , R_L' and R_{BL} constants for iodinated estradiols and diethylstilbestrols, nitroanilines and 2-substituted 5-nitroaniline congeners. Results show that only aromatic compounds with weak exchangeable protons such as phenols and anilines are suitable for the application of the method reported herein. The magnitude of π values for iodine in monosubstituted estradiols are discussed in terms of the contribution of steric and „proximity“ effects to these constants. Further studies on larger congeneric series of phenols and anilines are currently in progress. The reported technique may be a significant addition to the methodology of obtaining lipophilic constants in structure-activity relationship studies.

XX САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРБИЈЕ

ИЗВОДИ РАДОВА

I. НЕОРГАНСКА ХЕМИЈА

I—1. ИСПИТИВАЊЕ КОМПЛЕКСНИХ ЈЕДИЊЕЊА ФЕНОЛА СА Ti(IV) И Ti(VI)

Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ и Д. МАЛЕШЕВ

Природно-математички факултет, Београд и Фармацеутички факултет, Београд

На основу спектрофотометријских мерење смеше фенола са $K_2TiO(C_2O_4)_2$ и $UO_2(NO_3)_2$ нађено је да долази до грађења комплексних једињења. Спектрофотограм комплекса Ti(IV) има максимум апсорбације на 345 nm у области рН 1—6 а U(VI) на 320, 360 и 450 nm, на рН 4,5. Применом Job-ове, Bent—French-ове и Nach-ове методе нађено је да се граде Ti(IV) : $C_6H_5O^-$ комплекси у односима 1 : 1 и 1 : 2, при чему први представља највероватније, мешовити Ti(IV)— $C_6H_5O^-$ — $C_2O_4^{2-}$ комплекс. Константа стабилности комплекса 1 : 2 је $\log K = 23,2$. Применом Job-ове и Bent—French-ове методе и рН-метријским мерењима нађено је да се граде комплекси U(VI) : $C_6H_5O^-$ у односу 1 : 1 и 1 : 2. Константа стабилности комплекса 1 : 1 је $\log K = 8,85$. Сва мерења су вршена на температури од 20°.

I—2. ПРОУЧАВАЊЕ ХОМОГЕНИХ РАВНОТЕЖА У КИСЕЛИМ РАСТВОРИМА КОБАЛТ(II)-, НИКАЛ(II)-, ОЛОВО(II)- И ЖИВА(II)-EDTA-КОМПЛЕКСА

В. ПОПОВ, Л. Б. ПФЕНТ и Т. Ј. ЈАЊИЋ

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

У циљу бољег упознавања аналитички важних равнотежа у киселим растворима метал-EDTA-комплекса у овом раду проучени су системи који су садржавали кобалт(II)-, никал(II)-, олово(II)-, односно живу(II). У свим наведеним случајевима одређене су прва и друга константа протонизације на основу података рН-метријске титрације. За обраду добивених података примењене су Rossotti—Rossotti-јева метода и линеарна регресиона анализа. На тај начин добивени резултати за прву константу протонизације били су сагласни са резултатима који су се могли наћи у литератури, док су равнотежне константе које одговарају другом ступњу протонизације по први пут одређене у овом раду.

I—3. ПРОУЧАВАЊЕ ХЕТЕРОГЕНИХ РАВНОТЕЖА У СИСТЕМИМА БАКАР(II)-, ЦИНК(II)- И КАДМИЈУМ(II)-EDTA-КОМПЛЕКСА

Т. Ј. ЈАЊИЋ и Л. Б. ПФЕНТ

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

У овом раду проучаване су хетерогене равнотеже које се јављају при нижим рН-вредностима у раствору бакар(II)-, цинк(II)-, односно кадмијум(II)-EDTA-комплекса ($EDTA = H_4L$). Познавање равнотежа у оваквим системима од непосредног је значаја за изналажење селективних услова код многих аналитичких метода које се заснивају на примени EDTA у киселим растворима. У растворима наведених комплекса у присуству калијум-нитрата при снижавању рН-вредности од 7 до 2 граде се тешко растворна једињења општег састава $KH_3(MeL)_2$. Процеси који се при томе одигравају могу се приказати следећим равнотежним реакцијама:



При даљем снижењу рН-вредности раствора отпочиње разлагање комплекса на металне јонове и EDTA. За одређивање равнотежних константи приказаних процеса примењене су две метода од којих се прва заснива на одређивању растворљивости поменутих талога, а друга на одређивању просечног броја везаних протона по молу комплекса у раствору. На оба поменута начина одређене равнотежне константе биле су међусобно сагласне што се може узети као доказ исправности претпостављених равнотежа у описаним системима.

I—4. СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ТРИНИТРО-ГЛИЦИЛГЛИЦИНАТО-КОБАЛТАТА(III) И ГЕОМЕТРИЈСКИХ ИЗОМЕРА НИТРО-ГЛИЦИЛГЛИЦИНАТО-ГЛИЦИНАТО-КОБАЛТАТ(III)-КОМПЛЕКСА

М. Б. ЂЕЛАП, М. ПАСТОР И Љ. Р. СОЛУЈИЋ

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

У циљу испитивања реактивности координованих аминокиселинских и дипептидних лиганата у овом раду награђене су две нове класе координационих једињења тривалентног кобалта и то: тринитро-глицилглицинато-кобалтат(III) и два геометријска изомера нитро-глицилглицинато-глицинато-кобалтат(III)-јона. Прва од њих добијена је дејством глицилглицина на хексанитро-кобалтат(III) као и оксидацијом кобалта(II) у кобалт(III) у присуству одговарајућих лиганата. Друга класа добијена је дејством глицина на тринитро-глицилглицинато-кобалтат(III)-јон. Карактеризација добијених производа извршена је помоћу хроматографије на јонском измењивачу и хартији, микроанализе као и помоћу електронске, PMR и IR спектроскопије. Даљи радови су у току.

I—5. СИНТЕЗА И ГЕОМЕТРИЈСКИ ИЗОМЕРИЗАМ ДИГЛИЦИНАТО-(β -АМИНО-ИЗОБУТИРАТО)-КОБАЛТ(III)- КОМПЛЕКСА

М. Б. ЂЕЛАП и Д. ПАУНОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд

До сада у литератури описани трис(амино-карбоксилато)-кобалт(III)-комплекси садрже или три α - или три β -амино-киселине. Због тога су у овом раду награђена одговарајућа координациона једињења која садрже обе врсте лиганда, то јест фацијални и меридијални изомери диглицинато-(β -амино-изобутирато)-кобалт(III)-комплекса. Синтеза се састоји у дејству β -амино-изобутерне киселине на *cis*(O)-*cis*(N)-изомер карбонато-диглицинато-кобалтат(III)-јона. Њихове геометријске конфигурације утврђене су електронском апсорпционом спектроскопијом као и адсорпционом и партиционом хроматографијом.

I—6. КОНФОРМАЦИОНА АНАЛИЗА ТРИС(ЕТИЛЕНДИАМИН)- КОБАЛТ(III) И ТРИС(2,3-ДИАМИНОБУТАН)-КОБАЛТ(III) КОМПЛЕКСА

С. Р. НИКЕТИЋ

Природно-математички факултет, Београд

У склопу разраде конзистентног поља сила за координациона једињења, раније описано* поље сила примењено је на четири конформера $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (en = етилендиамин) и 32 изо- и конформера $[\text{Co}(\text{mezo-2,3-bn})_3]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{rac-2,3-bn})_3]^{3+}$ (bn = диаминобутан). Израчунате су равнотежне структуре, вибрационе фреквенције, термодинамички параметри и конформационе популације за $1e1_3$, $1e1_2ob$, ob_31e1 и ob_3 конформере $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ јона. Добијени резултати су разматрани у односу на расположиве структурне и спектроскопске податке за ове системе.

I—7. НОВИ МЕШОВИТИ ГЛИЦИНАТО/ β -АЛАНИНАТО КОБАЛТ(III) КОМПЛЕКСИ

С. Р. НИКЕТИЋ, Н. М. КОСТИЋ и М. Б. ЂЕЛАП

Природно-математички факултет, Београд

У намери да систематски испитамо структурне и спектроскопске особине координованог глицина (Gly) и β -аланина (βAla) у серији Co(III) комплекса типа $[\text{Co}(\text{Gly})_{3-n}(\beta\text{Ala})_n]$ ($n = 0, 1, 2, 3$) синтетизовали смо геометријске изомере $[\text{Co}(\text{Gly})_2(\beta\text{Ala})]$ комплекса. Иако су $[\text{Co}(\text{Gly})_3]$ и слични „чисти“ комплекси добро познати, мешовити комплекси који садрже бидентатно координоване α - и β -амино киселине до сада нису били описани у хемијској литератури. У овом раду ће бити приказане синтезе, електронски, инфра-црвени и NMR спектри поменутих изомера.

* Acta Chem. Scand. A30, 000 (1976).

I—8. КООРДИНАЦИОНА ЈЕДИЊЕЊА Cu(II) СА S-МЕТИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ САЛИЦИЛАЛДЕХИДА

В. ЛЕОВАЦ

Институт за хемију Природно-математичког факултета, Нови Сад

Синтетизована су и испитивани геометрија молекула координационих једињења Cu(II) са S-метилтиосемикарбазоном салицилалдехида (H_2L) формуле: $Cu(HL)X \cdot nH_2O$ (где је $X = Cl, Br, NO_3, ClO_4, 1/2 SO_4$), $Cu(HL) \cdot RuNO_3 \cdot 1/2 H_2O$, $Cu(HL) (o-phen)NO_3$, $CuLNH_3H_2O$ и CuL . У свим тим једињењима H_2L се понаша као тридентатни лиганд, координујући се за централни атом посредством кисеониковог и два азотова атома. На основу IR-спектара разматран је и карактер веза ацидо-остатака у добијеним комплексима. Магнетни моменти синтетизованих једињења при собној температури близу су чисто спинској вредности за систем $S = 1/2$. Изузетак једино чине комплекси CuL и $Cu(HL)ClO_4$, који имају ефективне магнетне моменте 0,94, односно 1,04 ВМ, што је вероватно последица димерне структуре молекула тих једињења.

I—9. БИНУКЛЕАРНИ ДВОМОСТОВНИ КОМПЛЕКСИ ТРОВАЛЕНТНОГ КОБАЛТА С АМИНО-КИСЕЛИНАМА

М. Б. ЂЕЛАП и В. Д. ЈЕВТИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Описана је синтеза две нове врсте двомостовних бинуклеарних комплекса тровалентног кобалта с аминокиселинама и то: μ -амидо- μ -пероксо-бис [бис(амино-ацидато)]-кобалтат(III)-соли, $NH_4 [Am_2Co(\mu-O_2^{2-}, NH_2)Co Am_2]$, с глицином и аланином и μ -амино-ацидато- μ -пероксо-бис [(амино-ацидато)-диаммин]-кобалт(III)-со, $[(NH_3)_2Am Co (\mu-Am, O_2^{2-})Co Am(NH_3)_2] \cdot NO_3$, с аланином. Синтеза се састоји у ваздушној оксидацији кобалта(II) у кобалт(III) у присуству одговарајућих лиганата. За испитивања структуре добивених производа примењени су њихови апсорпциони спектри у ултраљубичастој, видљивој и инфра-црвеној области. Најзад, утврђено је да се комплекси другог типа спонтано претварају у комплексе првог типа. На тај начин награђени су први пут двомостовни бинуклеарни комплекси тровалентног кобалта с координованим аминокиселинама. Даља испитивања су у току.

I—10. ОДРЕЂИВАЊЕ АПСОЛУТНЕ КОНФИГУРАЦИЈЕ ОПТИЧКИХ ИЗОМЕРА *cis-cis-cis*-ДИНИТРО-БИС(АМИНО-АЦИДАТО)-КОБАЛТАТ (III)-КОМПЛЕКСА

М. Б. ЂЕЛАП, С. М. НЕШИЋ, Б. А. КАМБЕРИ и П. Н. РАДИВОЈША

Природно-математички факултет, Београд

У нашим раније објављеним радовима (1,2) описали смо добивање *cis-cis-cis*-изомера динитро-бис(амино-ацидато)-кобалтат(III)-јона с глицином, S-аланином, S-валином, S-леуцином и S-треонином. Њихова геометријска конфигурација одређена је њиховим разлагањем у оптичке изомере и анали-

зом њихових електронских и PMR спектра. Настављајући ова истраживања у овом раду проучавана је апсолутна конфигурација добивених оптичких изомера. На основу стереоспецифичних и стереоселективних ефеката, помоћу молекулских модела као и анализом CD спектра свим изолованим $(-)$ ₅₈₉-*cis-cis-cis*-дијастереоизомерима динитро-бис(амино-ацидато)-кобалтат(III)-јона као и $(+)$ ₅₈₉-енантиомеру комплекса с глицином, приписана је $P(C_2)$, односно Λ апсолутна конфигурација.

I—11. ОДНОС R_M -ВРЕДНОСТИ КОБАЛТ(III)-КОМПЛЕКСА И БРОЈА УГЉЕНИКОВИХ АТОМА У КООРДИНОВАНИМ АМИНО-КИСЕЛИНСКИМ ЛИГАНДИМА

М. Б. БЕЛАП, М. Ј. МАЛИНАР, СОФИЈА САРИЋ, Т. Ј. ЈАЊИЋ
и П. Н. РАДИВОУША

Природно-математички факултет, Београд

У једном од својих ранијих саопштења (1) утврдили смо да с порастом броја угљеникових атома у α -амино-киселинским лигандима координационих једињења тровалентног кобалта расту и одговарајуће R_M -вредности при њиховом хроматографисању на хартији. Настављајући ова истраживања у овом раду смо утврдили да постоји линеарна зависност између R_M -вредности кобалт(III)-комплекса и броја угљеникових атома координованих аминокиселинских лиганда. На тај начин показано је по први пут да раније утврђена аналогна законитост за хомологе низове органских једињења важи и за координациона једињења. При томе је испитано укупно 28 комплекса који су припадали трима различитим класама кобалт(III)-комплекса а за хроматографисање је примењено 7 растварача.

I—12. КООРДИНАЦИОНА ЈЕДИЊЕЊА КОБАЛТА И НИКЛА СА S-МЕТИЛТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ И S-МЕТИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ АЦЕТОНА

В. ЛЕОВАЦ

Институт за хемију Природно-математичког факултета

Синтетизована су и испитивана координациона једињења кобалта и никла са S-метилтиосемикарбазидом ($CH_3-S-tsc$), формуле: $Co(CH_3-S-tsc)_3 \cdot J_3$, односно $Ni(CH_3-S-tsc)_2 \cdot J_2$, као и једињења истих елемената са S-метилтиосемикарбазоном ацетона ($CH_3-S-tsac$), формуле: $M(CH_3-S-tsac)_2 \cdot J \cdot CH_3COO$ где је $M = Co(II)$ или $Ni(II)$. Магнетна испитивања су показала да су комплекси са S-метилтиосемикарбазидом дијамагнетни, на основу чега је кобалту приписан оксидациони број 3⁺, а његовом комплексу, логично,

(1) М. Б. Ђелап, С. М. Нешћ, М. Ј. Малинар, Т. Ј. Јањић и П. Н. Радивојша, Гласник хем. друштва Београд, 39, 559 (1974).

(2) Б. А. Камбери, Докторска дисертација, Универзитет у Београду, 1976.

(1) М. Б. Ђелап, М. Ј. Малинар, С. Сарих, Т. Ј. Јањић и П. Н. Радивојша, Саопштено на II Југословенском конгресу за индустријску хемију, Скопље, 1976., Књига синаписа, XI-8.

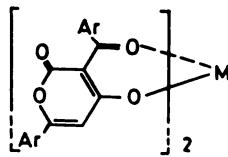
октаедарска координација, док је за комплекс никла претпостављено да има квадратно-планарну координацију. Комплекси Co(II) и Ni(II) са S-метил-тиосемикарбазоном ацетона су парамагнетни и садрже јонове метала у високо-спинском стању.

**I—13. SINTEZA NOVIH METALOHELATA
6-ARIL-3-AROIL-4-HIDROKSI-2-PIRONA
SA Cu(II), Ni(II), Co(II) i Mg(II)**

M. LAČAN, I. SUŠNIK-RYBARIKI, H. DŽANIĆ i E. MESIĆ

Tehnološki fakultet i Viša zrakoplovna škola, Zagreb

Sintetizirani su novi metalohelati tipa ML_2 (I) i studirana je njihova građa.



Ar = fenil, toлил,
antril, tienil

M = Cu(II), Ni(II),
Co(II), Mg(II).

Ispitivan je utjecaj arila liganda (L) i priroda metala na sintezu i strukturu metalohelata 6-aril-3-aroil-4-hidroksi-2-pirona.

**I—14. ДОБИЈАЊЕ ЛАКЕ НЕПЕЧЕНЕ СИЛИКЕ
СА ХИДРОСИЛИКАТНОМ ВЕЗОМ**

П. САПУНОВ и Б. ПАВЛОВСКИ

Технолошки факултет, Скопје

Добијање лаке непечене силике са хидросиликатном везом базира се на могућности реакције слободног SiO_2 са $Ca(OH)_2$ у присуству водене паре са одређеним притиском и температуром. Испитивања у циљу добијања непечене силике са хидросиликатном везом, вршена су са опализираним туфом из локалитета с. Стрмош—Штипско. Добијени производ има запреминску тежину мању од $1,2 \text{ g/cm}^3$ на основу чега може да буде класиран као лака непечена силика. Количина додатог CaO битно утиче на механичку отпорност добијеног производа. Повећање његове заступљености од 3 на 5% осетно увећава отпорност производа. Облик у коме је додат CaO, као суви хидратни креч или кречно млеко, има исто тако утицаја на отпорност производа.

**I—15. УТИЦАЈ ДОДАТКА СТАКЛА $\text{CdO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$
НА ОСОБИНЕ КЕРАМИКЕ НА БАЗИ СИСТЕМА $\text{BaTiO}_3\text{—CaSnO}_3$**

В. ПАНТОВИЋ, Н. ЛЕКОВИЋ и М. ТОМИЋ

Еи — ИР — Институт, Београд

Испитане су физичко-хемијске и диелектричне особине керамике на бази система $\text{BaTiO}_3\text{—CaSnO}_3$, при додатку различитих количина топитеља (стакло састава 50% B_2O_3 — 20% SiO_2). Додаци стакла, који су варирали од 0—12%, утицали су на снижавање температуре синтеровања од 1425 до 930° С, као и на промену диелектричних карактеристика керамике. Наиме, диелектрична константа на 25° се смањује од 12 000 на 650, а крива промене капацитета, у функцији температуре у интервалу од 0—85°, се променила од високе стрме у благу параболу.

I—16. КАРАКТЕРИСАЊЕ РОДИЈУМ(III) КОМПЛЕКСА ЕТИЛЕН-ДИАМИН- $\text{N,N}'$ -ДИСИРЋЕТНЕ- $\text{N,N}'$ -ДИ-3-ПРОПИОНСКЕ КИСЕЛИНЕ

Д. Ј. РАДАНОВИЋ и В. Е. DOUGLAS

Природно-математички факултет, Крагујевац и Универзитет у Пинсбургу, САД

Награђен је један геометријски изомер родијум(III) комплекса етилен-диамин- $\text{N,N}'$ -дисирићетне- $\text{N,N}'$ -ди-3-пропионске киселине (H_4EDDDA). За карактерисање новог изомера употребљени су електронски апсорпциони, инфра-црвени (IR) и NMR спектри. Нађено је да изоловани изомер $[\text{Rh}(\text{EDDDA})]^-$ комплекса има *trans* (O_6)-геометријску конфигурацију. Ово је подржано и чињеницом да су G прстенови комплекса са EDTA типом лиганда (G = глицински прстенови у равни диаминског прстена; EDTA = етилен-диамин-тетраацетатни јон) под већим напоном него R прстенови (R = глицински прстенови који леже ван G равни) тако да EDDDA лиганд ређе формира изомере који имају шесточлане прстенове у G равни.

II. ФИЗИЧКА ХЕМИЈА

II—1. ИНТЕРПРЕТАЦИЈА МЕЃУМОЛЕКУЛСКИХ ИНТЕРАКЦИЈА У НЕИДЕАЛНИМ ТЕРМЕРНИМ СИСТЕМИМА НЕЕЛЕКТРОЛИТА АНАЛИЗОМ ЕМПИРИЈСКОГ КОРЕЛИСАЊА ДОПУНСКЕ ЗАПРЕМИНЕ

Н. РАДОЈКОВИЋ, А. ТАСИЋ, Д. ГРОЗДАНИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ
и Д. МАЛИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд и Машински факултет, Ниш

Теоријско предсказивање допунских запремина неидеалних бинарних течних смеша даје мање или више задовољавајуће резултате једино у погледу одређивања знака и реда величине ове особине. Код термерних система теоретски приступ је далеко комплекснији и непоузданији. У том случају треба користити емпиријске методе предсказивања које се заснивају на експерименталним бинарним подацима. Међутим, уколико су интеракције између конституената знатне, велике грешке се могу начинити при изражавању допунске запремине термерног система искључиво преко одговарајућих бинарних утицаја. Стога се подаци за допунску запремину термерног система морају такође укључити у разматрање. У овом раду је показано да резултати емпиријског корелисања бинарних и термерних експерименталних података допунских запремина могу бити од значаја за интерпретацију интеракција међу молекулима у таквим системима. Овакав приступ је квантитативно анализиран на примеру термерног неелектролитног система.

II—2. УТИЦАЈ МОЛЕКУЛСКИХ ПАРАМЕТАРА НА ОДРЕЂИВАЊЕ КОНСТАНТИ У ЈЕДНАЧИНАМА СТАЊА ПРИ ИЗРАЧУНАВАЊУ ТЕРМОДИНАМИЧКИХ ВЕЛИЧИНА ЧИСТИХ СУПСТАНЦИ И ЊИХОВИХ СМЕША

А. МИХАЈЛОВ, Б. ЂОРЂЕВИЋ и А. ТАСИЋ

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

Термодинамичке особине чисте супстанце су условљене међумолекулским силама које постоје између молекула те супстанце. Исто тако, термодинамичке особине смеше зависе и од међумолекулских сила које постоје између молекула у смеши. Циљ овога рада је да проучи утицај молекулских параметара на одређивање константи једначина стања реалних гасова. Проучени су утицаји међумолекулског растојања, перманентног електричног момента,

дужине молекула код система ланчаних молекула, поларизабилности, енергије привлачења, водоничне везе, „хемијских“ међумолекулских параметара и других молекулских параметара на одређивање константи у једноставним једначинама стања, при интерпретацији и корелисању термодинамичких особина чистих супстанци и њихових смеша.

II—3. ПРЕДСКАЗИВАЊЕ РАВНОТЕЖНИХ ПОДАТАКА СИСТЕМА ЕТИЛЕН-ПОЛИЕТИЛЕН ПРИ ВИСОКИМ ПРИТИСЦИМА

В. БОГДАНОВИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, А. ТАСИЋ и Д. ГРОЗДАНИЋ

*Хемијска Индустрија „Панчево“, Панчево
и Технолошко-металуршки факултет, Београд*

У овом раду су разматране методе за рачунско одређивање параметара равнотеже система етилен-полиетилен при високим притисцима. Указано је на предности и недостатке које показују методе базиране на емпиричком односно теоретском приступу и проанализиран је утицај карактеристичних параметара полимерних система на предсказане податке.

II—4. ХЕМИЈСКЕ ПОСЛЕДИЦЕ РЕАКЦИЈЕ УЗМАКА У ЧВРСТИМ СИСТЕМИМА

О. Ж. ЈОВАНОВИЋ-КОВАЧЕВИЋ

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

У циљу одређивања природе промена које су резултат реакције узмака у чврстим системима изложен је натријум триметафосфат озрачивању термалним неутронима. После озрачивања у реактору узорци су излагани термичком одгревању а затим анализирани применом високонапонске електрофорезе на хартији. Доказано је да као резултат (п, гама) реакције настаје спектар од девет ^{32}P -обележених једињења у којима је фосфор претежно у вишем оксидационом стању. Идентификовани облици показују да настали радиоактивни ^{32}P кида хемијску везу са родитељским молекулом тако да горња граница за ретенцију не прелази 4% укупне активности ^{32}P . Истовремено је доказано да интензитет неутронског и гама зрачења и степен пост-ирадијационог одгревања имају снажан утицај на расподелу ^{32}P у различитим хемијским облицима.

II—5. ИСПИТИВАЊЕ ФАЗНОГ РАЗДВАЈАЊА У ОЛОВО-БОРАТНОМ СИСТЕМУ

О. МИЛАНКО, Љ. РАДОЊИЋ и М. ЈАНЧИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитивани су услови за добијање олово-боратног стакла и могућности фазног раздвајања у њему. Показано је да се фазно раздвајање за време син-

тезе може избећи само код стакла са више од 42 теж. % PbO. При термичкој обради овог стакла долазило је до фазног раздвајања, а резултујућа дво-фазна структура се састојала из вишеструко повезане фазе богате оловом.

II—6. СОРПЦИЈА ^{60}Co НА ИЛИТСКИМ ГЛИНАМА

Љ. КНЕЖЕВИЋ и О. ЈАНКОВИЋ

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

Испитивана је сорпција $^{60}\text{Co}^{++}$ на илитским глинама у статичким и динамичким условима у зависности од рН и времена контакта. На основу добивених резултата и литературних података, дискутовани су механизми сорпције Co^{++} .

II—7. УТИЦАЈ МАКРОПОРОЗИТЕТА НА МЕХАНИЧКА СВОЈСТВА АКТИВНОГ УГЉА

Н. МИРКОВИЋ

Војнотехнички институт, Београд

Механичка својства гранулисаног активног угља различитог сировинског порекла (камени угаљ, љуска кокосовог ораха, шљивове кошнице, дрво) испитана су зависности од макропорозитета активног угља. Показано је да су механичка својства у приметном опадању порастом запремине макропора (поре са радијусима већим од 10^3 \AA) и да се ова зависност може уочити и по облику карактеристичних интегралних и диференцијалних кривих расподеле запремине по величини радијуса ових пора. Смањењем запремине макропора, накнадним депоновањем (синтезом) других чврстих адсорбената, као што је силикагел, знатно се повећавају механичка својства активног угља, при чему се не смањује запремина микропора, односно адсорпционо пространство.

II—8. ИСПИТИВАЊЕ СОРПЦИЈЕ ВОДНИК-СУЛФИДА ИЗ ПРИРОДНОГ ГАСА НА АКТИВНОМ УГЉУ

П. АРАНЂЕЛОВИЋ и З. ЂУК

Хемијска индустрија „Панчево“ — Панчево

Вршена су упоредна испитивања сорпције водоник-сулфида из природног гаса на комерцијалним активним угљевима импрегнираним оксидом бакра и оксидом гвожђа. Сорпција је вршена на собној температури, притиску од 8,16 atm, при просторној брзини природног гаса од $2300 \pm 50 \text{ h}^{-1}$ и парцијалном притиску водоник-сулфида од 0,04 atm. Регенерација је вршена азотом, на температури од $208 \pm 2^\circ \text{ C}$ и при атмосферском притиску. Утицај парцијалног притиска водоник-сулфида на сорбоване количине испитиван је условима када су сорбоване количине практично престале да зависе од броја

циклуса засићење-регенерација. Показано је да се регенерација активног угља у погледу водоник-сулфида не може успешно вршити и да при разматрању капацитета сорпције активног угља треба имати у виду само количину сорбовану до првог засићења. У испитиваним условима, активни угаљ импрегниран оксидом бакра показао се као много бољи сорбент од угља импрегнираног оксидом гвожђа.

II—9. АДСОРПЦИЈА НЕЈОДОГЕНОГ ЕМУЛГАТОРА НА ПОВРШИНИ КАПЉИЦА КОД ЕМУЛЗИЈА U/V

Љ. БАКОВИЋ, П. ДОКИЋ и И. ВРАНИЋ

Технолошки факултет, Нови Сад и ХИНС, Нови Сад

Испитивана је адсорпција нејоногеног емулгатора, полиоксиетилен сорбитан моноолеата (Tween 80), на капи 50% и 70% емулзија парафинског уља у води. Концентрација Tween-а 80 у испитиваним емулзијама износила је 0,125—2% код 70% емулзија, и 0,7—5,7% код 50% емулзија. Капљице уља издвајане су из емулзије центрифугирањем, па је у раствору одређивана неадсорбована количина емулгатора, гравиметријски помоћу баријумфосфорволфрамове киселине. Пречник капљица парафинског уља у емулзијама кретао се у границама од 2—13 μm , док је специфична површина износила 0,4—2,4 m^2/cm^3 . Нађено је да је на граничној површини капи адсорбовано $1,87 \times 10^{-3} \text{ g}/\text{m}^2$ Tweena 80, а да површина коју на капљици заузима један молекул Tween-а 80 износи 154 \AA^2 . Показало се да ова површина не зависи од просечног пречника капљице емулзије, концентрације парафинског уља и концентрације Tween-а 80.

II—10. КИНЕТИКА ПОВРШИНСКИХ РЕАКЦИЈА НА Al_2O_3

С. КОКОРА и С. ВЕЉКОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Испитивано је формирање и реаговање површинских $-\text{Al}-\text{OH}$ комплекса на Al_2O_3 у воденим суспензијама оксида при $\text{pH} > 4$. Кинетика процеса указује на примарну појаву $-\text{Al}-(\text{OH})_2$ облика. Описана је зависност уравнио-тежавања од pH , пуфера, геометрије система и присуства Al^{+3} јона на површини оксида. Указано је и на појаву агломерата и сложенијих комплексних јединица. Процењене су одговарајуће pK вредности.

II—11. ПРОУЧАВАЊЕ ФЕНОМЕНА РЕАКТИВНЕ ДИФУЗИЈЕ У СИСТЕМУ MnGe

М. РАДОЈКОВИЋ, М. ЈАНЧИЋ и Љ. РАДОЊИЋ

Технолошко-металушки факултет, Београд

Испитиван је механизам образовања нових фаза у систему MnGe дифузионом обрадом узорака у одређеном температурном интервалу за одређена времена. Извршена је идентификација новонасталих фаза и утврђен је механизам њиховог образовања у металографском и рендегенофазном методом.

II—12. ИСПИТИВАЊЕ ОБРАЗОВАЊА НОВИХ ФАЗА У СИСТЕМУ Ni-P

В. АЛИМШИЋ, М. ЈАНЧИЋ и И. ОРЛОВИЋ

ИРИ-ЕИ Земун Поље и Технолошко Металушки факултет, Београд

Испитивана је кинетика и механизам образовања нових фаза у систему Ni-P дифузионом обрадом узорака на различитим температурама и временима. Механизам образовања нових фаза у систему Ni-P утврђен је на основу испитивања вршених металографски, рендгенски и електронском сондом. Утврђена је област постојања појединих фаза из овог система и њихова брзина раста.

II—13. ДВОФАЗНИ ПУФЕРСКИ СИСТЕМИ

Т. Ј. ЈАЊИЋ и Е. Б. МИЛОСАВЉЕВИЋ

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

У овом раду проучавани су двофазни пуферски системи, који до данас у литератури нису били описани. Ови системи састоје се из две фазе: једне водене (радне) фазе и друге мање поларне и у води нерастворне фазе, која служи само као депозит за једну од компонената киселинско-базног пара. На основу теоријских разматрања закључено је да ће се максимум пуферског капацитета (β^{\max}) двофазних пуфера, независно од тога коме типу припадају (молекулска киселина/анјонска база или катјонска киселина/молекулска база), бити на:

$$\text{pH} = \text{pK}_a^{\text{app}},$$

где је K_a^{app} функција киселинске константе и подеоног броја. Из изложеног произилазе две важне предности двофазних пуферских система у односу на класичне једнофазне пуфере: 1. pH-вредности максимума пуферског капацитета воденог слоја се по жељи може мењати променом експерименталних услова, а да се при томе као носилац пуферског капацитета задржи исти киселинско-базни пар; 2. За справљање двофазних пуфера (са воденом радном фазом) могу се применити и у води нерастворне киселине, односно базе.

Резултати ових теоријских разматрања потврђени су практичним проверавањем на системима који су садржавали киселинско-базне парове следећих киселина: п-капронске, р-нитрофенола и п-хексиламонијум јона, при чему је као органска фаза примењен 1-октанол, односно 1-пентанол.

II—14. РЕЗОНАНТНЕ ОСОБИНЕ ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКОГ СИСТЕМА ПОВЕЗАНОГ СА ИНДУКТИВНИМ КАЛЕМОМ

В. Д. ЈОВИЋ, А. Р. ДЕСПИЋ и М. ЂОРОВИЋ

*Институт за хемичке науке САНУ, Технолошко-металуршки факултет, Београд
и Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, Београд — Винча*

За разлику од ранијих радова на изучавању метода фарадејске резонанце у овом раду је извршен покушај да се поред већ познатих информација за одређивање параметара електрохемијских реакција, A_r , w_r и w_1 , пронађу неке нове критеријалне зависности за одређивање врсте контроле електрохемијских процеса. Функционалне зависности $1/w_1^2 = f(L)$ и $w_0^2 = f(1/L)$ не само да омогућавају лакше израчунавање параметара електрохемијске реакције, већ својим изгледом указују на врсту контроле електрохемијског процеса (праволинијске зависности — активациона контрола електрохемијског процеса, криволинијске зависности — дифузиона и мешовита контрола процеса). Ове зависности су испитане помоћу рачунара за све врсте контроле електрохемијског процеса, проверене су на еквивалентном колу, као и на реалном електрохемијском систему (редокс реакција $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ на платини). Добијени резултати у потпуности се слажу са теоријским разматрањима.

II—15. ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКЕ ОСОБИНЕ НЕКИХ НОВИХ ТЕРНЕРНИХ И КВАТЕРНЕРНИХ ЛЕГУРА СА АЛУМИНИЈУМОМ КАО ОСНОВОМ

Б. ЈОВАНОВИЋ, С. ЗЕЧЕВИЋ, Д. ДРАЖИЋ и А. Р. ДЕСПИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

У претходном раду испитиване су бинарне легуре Al—In, Al—Ga и Al—Tl са малим количинама (око 0,1%) легирајуће компоненте и показано је да оне поседују изузетно високу електрохемијску активност а неке од њих и сасвим задовољавајући фарадејски принос при анодном растављању (99,5% за Al—In) и задовољавајућу корозиону стабилност у раствору NaCl. Ова истраживања усмерена су даљем раду на тернерне легуре Al—In—Na и Al—Tl—In као и на кватернерну легуру Al—Tl—In—Ga, од којих последње три до данас још нису обрађене у литератури. Испитивани су: потенцијал отвореног кола, поларизационе карактеристике, фарадејски принос при анодном растварању и корозиона стабилност. Нађено је да неке од ових легура представљају, са становишта практичне примене, бољи компромис од одговарајућих бинарних легура.

II—16. УТИЦАЈ КОНЦЕНТРАЦИЈЕ ГВОЖЂА У ЕЛЕКТРОЛИТУ И КАТОДНЕ ГУСТИНЕ СТРУЈЕ НА ХЕМИЈСКИ САСТАВ ДЕКОРАТИВНЕ ЕЛЕКТРОЛИТИЧКЕ НИКАЛ-ГВОЖЂЕ ЛЕГУРЕ, КАТОДНУ ПОЛАРИЗАЦИЈУ, КАТОДНО ИСКОРИШЋЕЊЕ СТРУЈЕ И ЗАШТИТНЕ ОСОБИНЕ НА ЧЕЛИКУ У ДЕКОРАТИВНОМ СИСТЕМУ ПРЕВЛАКА БАКАР-НИКАЛ/ГВОЖЂЕ — НИКАЛ МИКРОПОР. — ХРОМ

Г. А. ДУНКИЋ и Д. Ђ. КРСТИЋ

Заводи „Црвена засипава“ Крагујевац, ООУР „Засипава развој“

Извршена су испитивања хемијског састава електролитичке никал/гвожђе легуре, катодног искоришћења струје и корозиона заштита гвожђа у систему бакар-никал/гвожђе — никал микропор.-хром у CASS комори. Повећање концентрације Fe^{2+} у електролиту од 0—5 g/l повећава садржај гвожђа у превлаци од 0—30%, при чему опадају заштитне особине Ni—Fe легуре. Повећање катодне густине струје од 2—20 A/dm² смањује садржај гвожђа у легури од 9,3 на 4,4%, а тиме се уз повећање катодног искоришћења струје од 76 на 93%, побољшавају заштитне особине легуре. Повећање концентрације Fe^{2+} од 1—5 g/l помера катодну поларизацију према електро-негативнијим потенцијалима. Процентуални однос никла и гвожђа у легури и у корозионим продуктима легуре је веома сличан.

II—17. ЕЛЕКТРОКАТАЛИЗА МОНОСЛОЈЕВИМА МЕТАЛА: ОКСИДАЦИЈА МРАВЉЕ КИСЕЛИНЕ НА ПАЛАДИЈУМУ

**Р. Р. АЦИЋ, Љ. В. МИТРОВИЋ, М. Д. СПАСОЈЕВИЋ
и А. Р. ДЕСПИЋ**

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

Каталитички ефекти монослојева метала депонованих на подпотенцијалима нађени су и за реакцију оксидације мравље киселине на паладијуму. Паладијум не формира чврсто везане интермедијере у оксидацији HCOOH, међутим самотровање ове реакције је нађено и проузроковано је највероватније честицом C(OH)₂. Парцијални монослојеви Pb, Bi, Cd, Ag и Cu показују значајне каталитичке ефекте, док Tl проузрокује инхибицију. Каталитички ефекти се објашњавају преко тзв. ефекта „трећег тела“, док ефекат Tl за сада није објашњен.

II—18. ИЗУЧАВАЊЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ ПЛАТИНА — НОСАЧ КОД РЕФОРМИНГ КАТАЛИЗАТОРА

П. ПУТАНОВ, М. ЈОВАНОВИЋ и О. СЕЛАКОВИЋ

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

У циљу проучавања интеракције платина — носач испитивали смо постојање алумо-хлор-платинског комплекса код извесног броја моно- и биметалних реформинг-катализатора. Узорци су подвргнути процесу

екстракције у ацетилацетону, током 6 часова, и колориметријски је вршена детекција комплекса платина-носач. Добијени резултати указују на различито понашање платине код моно- и биметалних катализатора.

II—19. ИСПИТИВАЊЕ СВОЈСТАВА РЕДУКОВАНИХ КАТАЛИЗАТОРА ЗА ПРИМАРНУ КОНВЕРЗИЈУ ПРИРОДНОГ ГАСА СА ВОДЕНОМ ПАРОМ

Б. Р. АЛЕКСИЋ, Б. Д. АЛЕКСИЋ, Н. Н. ЈОВАНОВИЋ
и М. Ј. ДОШЕН

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Упоређена су својства редукованих катализатора за примарну конверзију природног гаса са воденом паром добивених различитим поступцима. Запажен је утицај који начин синтезе катализатора има на промене њихових физичких и структурних својстава током прве редукције у водонику, као и током поновне редукције после учешћа у каталитичком процесу.

II—20. УСЛОВИ ОДИГРАВАЊА ПРОЦЕСА АКТИВАЦИЈЕ ВАНАДИЈУМСКОГ КАТАЛИЗАТОРА

П. ПУТАНОВ, Б. БУКАНОВИЋ и Г. ВАЛЧИЋ

*Институт за хемију, технологију и металургију, Београд
и Технолошки факултет, Нови Сад*

Испитиван је процес активирања несулфатизованог типа ванадијумског катализатора, интеракцијом са SO_2 . Посебна пажња је обрађена на корелирање услова температуре и састава гасне фазе (SO_2 , CO_2 , N_2 и O_2) са променама у хемијском и фазном саставу катализатора и његовој порозној структури и активности у реакцији оксидације SO_2 .

II—21. УПОРЕДНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ НИСКОТЕМПЕРАТУРНОГ И ТЕРМОСТАБИЛНОГ ТИПА ВАНАДИЈУМСКОГ КАТАЛИЗАТОРА

П. ПУТАНОВ, Б. БУКАНОВИЋ, М. ДОЈЧИНОВИЋ и Г. ВАЛЧИЋ

*Институт за хемију, технологију и металургију, Београд
и Технолошки факултет, Нови Сад*

У циљу изналажења оптималних процесних параметара код примене нискотемпературног и термостабилног типа ванадијумског катализатора, одређивана је њихова каталитичка активност и термостабилност код различитих степена конверзије SO_2 и температура. На основу извршених испитивања дате су оцене погодности ових типова катализатора за поједине етаже вишеслојног контактнег реактора.

II—22. ИСПИТИВАЊЕ УТИЦАЈА К/V ОДНОСА И ТРАЈАЊА ТЕРМИЧКОГ ТРЕТМАНА НА БРЗИНУ ИНТЕРАКЦИЈЕ АКТИВНЕ КАТАЛИТИЧКЕ МАСЕ И НОСАЧА У СИСТЕМУ $V_2O_5 - K_2SO_4 - SiO_2$

П. ПУТАНОВ и М. ГЕНОВА

Технолошки факултет, Нови Сад

У циљу детаљнијег испитивања међудејства на граничној површини између активне каталитичке масе и носача, изучаван је моделни систем ванадијумског катализатора за оксидацију сумпордиоксида $V_2O_5 - K_2SO_4 - SiO_2$. Процес формирања два међуслоја, као резултат те интеракције, посматран је у серији узорака моделног система са различитим К/V односом, третираних на повишеној температури, током различитих временских периода. Праћена је кинетика овог процеса у функцији састава система и дужине загревања. При К/V односу који карактерише највећа брзина интеракције, детаљно је испитивана брзина раста међуслојева у функцији трајања термичког третмана. Потврђено је да при том К/V односу који је заступљен у већини индустријских ванадијумских катализатора долази до интеракције активне каталитичке масе и носача и на радним температурама реалних система.

II—23. ИСПИТИВАЊЕ УТИЦАЈА ПОВИШЕНЕ ТЕМПЕРАТУРЕ И АТМОСФЕРЕ НА СТРУКТУРУ $CoO - MoO_3 - Al_2O_3$ и $NiO - MoO_3 - Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРА ЗА ХИДРОДЕСУЛФУРИЗАЦИЈУ

П. ПУТАНОВ и Р. МАРИНКОВИЋ-НЕДУЧИН

Технолошки факултет, Нови Сад

У циљу бољег упознавања структуре катализатора за хидродесулфуризацију, предузето је испитивање промена фазног састава и текстуралних особина катализатора под дејством повишених температура у различитим атмосферама. Катализатори су третирани у интервалу температура од 200—700 °C у оксидационој и редукционој средини. Промене у структури праћене су методама дериватографије, IR спектроскопије и динамичке нискотемпературне адсорпције азота.

II—24. ДЕТАЉНИЈЕ ИСПИТИВАЊЕ СТРУКТУРНИХ ПРОМЕНА КАТАЛИЗАТОРА ЗА ХИДРОДЕСУЛФУРИЗАЦИЈУ ПОМОЋУ МОДЕЛНИХ СИСТЕМА

П. ПУТАНОВ и Р. МАРИНКОВИЋ-НЕДУЧИН

Технолошки факултет, Нови Сад

У циљу разјашњавања природе и узрока промена фазног састава и текстуре $CoO - MoO_3 - Al_2O_3$ и $NiO - MoO_3 - Al_2O_3$ катализатора за хидродесулфуризацију, предузето је испитивање трокомпонентних моделних система помоћу истог поступка који је примењен при испитивању реалних

катализатора. Добијени резултати указују да на међусобно повезане промене фазног састава и текстуре може утицати, поред повишене температуре и атмосфере, и структура носача.

II—25. ИСПИТИВАЊЕ ТЕКСТУРАЛНИХ ОСОБИНА ТЕРНЕРНОГ МОДЕЛНОГ СИСТЕМА $\text{CuO—ZnO—Al}_2\text{O}_3$ КАО МОДЕЛНОГ СИСТЕМА НИСКОТЕМПЕРАТУРНОГ КАТАЛИЗАТОРА ЗА КОНВЕРЗИЈУ УГЉЕНМОНОКСИДА ВОДЕНОМ ПАРОМ .

П. ПУТАНОВ и Г. ЛОМИЋ

Технолошки факултет, Нови Сад

У циљу детаљнијег упознавања корелације између промене фазног састава и текстуралних особина, до којих долази током излагања катализатора на повишеним температурама у различитим атмосферама, предузето је испитивање текстуралних особина тернерног моделног система овог катализатора изложеног овим утицајима. Моделни систем припремљен методом заједничког алкалног таложења основних компонената при атомском односу $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Al} = 1,0 : 0,4 : 0,1$, који одговара саставу уобичајеног индустријског катализатора, испитиван је у атмосфери ваздуха и водоника у температурном интервалу од 100 до 700° С. Добијени подаци о променама специфичне површине и порозне структуре корелирани су са резултатима претходних испитивања фазних трансформација овог моделног система под идентичним условима.

II—26. ИСПИТИВАЊЕ СИСТЕМА ФЕНОЛИ — КОНЦЕНТРОВАНА СУМПОРНА КИСЕЛИНА

Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ, Д. МАРКОВИЋ, Д. ЈОВАНОВИЋ и М. ЈЕРЕМИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Ради проучавања система фенол, односно хидрохинон — концентрована сумпорна киселина извршено је снимање $^1\text{H—NMR}$, $^{13}\text{C—NMR}$, IR и UV спектра. За снимање инфрацрвених, $^1\text{H—NMR}$ и $^{13}\text{C—NMR}$ спектра коришћени су 1,8—2,0 М раствори фенола и хидрохинона у 96% H_2SO_4 . Снимање UV спектра вршено је за растворе фенола и хидрохинона у води и сумпорној киселини до 96%. При њиховом снимању концентрација фенола била је $1 \cdot 10^{-4}$ а хидрохинона $2 \cdot 10^{-1}$ М. При снимању свих спектра временски је праћен ток реакције. На основу добијених података закључено је да се код оба агенса врши процес сулфонувања са изразитом тенденцијом за стварање полимера.

II—27. ИСПИТИВАЊЕ РЕАКЦИЈЕ ХИДРОКСИБЕНЗЕНА И КОНЦЕНТРОВАНЕ СУМПОРНЕ КИСЕЛИНЕ

Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ и Д. МАРКОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Извршена су спектрофотометријска испитивања реакције између хидроксибензена (фенола и хидрохинона) и сумпорне киселине концентрације од 65—95%. Мерењем временске промене апсорбанција одговарајућих UV спектра, израчунате су константе брзине и одређени су полувреме и ред реакције, за реакције фенола и хидрохинона са сумпорном киселином. Користећи реакције комплексирања Mo, Ti и W са поменутим хидроксибензенима у сумпорној киселини и праћењем временске промене спектра награђених комплексних једињења, у видљивом делу спектра, извршена је провера и поређење раније добивених кинетичких података.

III. АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА

III—1. КОМБИНОВАНА ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКО-КУЛОМЕТРИЈСКА МЕТОДА ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ рК ВРЕДНОСТИ БАЗА У АНХИДРИДУ СИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ

В. ВАЈГАНД, Р. ЦУДОВИЋ и Р. МИХАЈЛОВИЋ

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

Разрађена је метода за одређивање рК вредности база у анхидриду сирћетне киселине, по којој се испитивана база титрује кулометријски, водониковим јонима генерисаним на H_2/Pd електроди, а промене потенцијала система прате се помоћу галванског пара стаклена електрода — меркуро-ацетатна електрода. Као проводна со употребљен је 0,4 М $NaClO_4$, а мерења су вршена на температури од $25,0 \pm 0,1$ °C. Израчунавање рК вредности испитиваних база вршено је упоређивањем полунутрализационих потенцијала у односу на рК_в вредност пиридина, која према литературним подацима износи 3,70. Описаном методом нађене су следеће рК_в вредности: за 8-окси-хинолин $4,60 \pm 0,00$; за хинолин $3,86 \pm 0,01$ и за триетил-амин $3,54 \pm 0,01$.

III—2. ПРИМЕНА ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ГЕНЕРИСАНИХ ОКСИДАЦИОНИХ СРЕДСТАВА ЗА КУЛОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ ТИОЈЕДИЊЕЊА У НЕВОДЕНОЈ СРЕДИНИ

В. ВАЈГАНД, Т. ПАСТОР и В. АНТОНИЈЕВИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Разрађене су кулометријске титрационе методе у неводеној средини за одређивање милиграмских количина тиоједињења генерисаним манган(III)-ацетатом. На собној температури добри резултати су добивени при директној титрацији или ретитрацији тиогликолане, тиосалицилане и тиохилибарне киселине при чему се оксидација врши до одговарајућих дисулфидних једињења. Грешке одређивања нису веће од $\pm 2\%$. На повишеној температури је испитано понашање тиоједињења која на собној температури споро реагују са наведеним реагенсом. Она су такође одређивана генерисаним олово(IV)-ацетатом у циљу упоређивања њиховог понашања са поменутиим оксидационим средствима. Завршна титрациона тачка при директним одређивањима детектована је потенциометријском методом, а при ретитрацији поред већ поменуте методе и биамперометријска метода даје задовољавајуће резултате.

III—3. ИСПИТИВАЊЕ УСЛОВА ЗА КУЛОМЕТРИЈСКЕ РЕДОКС ТИТРАЦИЈЕ ХИДРАЗИНА И НЕКИХ ЊЕГОВИХ ДЕРИВАТА У НЕКИМ НЕВОДЕНИМ РАСТВАРАЧИМА

В. ВАЈГАНД, Т. ПАСТОР и В. АНТОНИЈЕВИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Испитивани су услови за квантитативно генерисање неких оксидационих средстава у неким неводеним растварачима. На основу добивених резултата разрађене су кулометријске редокс титационе методе за одређивање хидразина и његових деривата олово(IV)-ацетатом или манган(III)-ацетатом у сирћетној киселини на собној и повишеној температури. Поред тога испитиване су и могућности одређивања истих једињења генерисаним халогенима у сирћетној киселини и неким другим растварачима. Завршна титрациона тачка детектована је биамперометријском, фотометријском и потенциометријском методом. Грешке одређивања милиграмских количина супстанци при директној титрацији на собној температури не прелазе $\pm 2\%$.

III—4. ЕФЕКАТ ПОЛАРИЗАЦИЈЕ БИЗМУТОВИХ ЕЛЕКТРОДА НА ОБЛИК БИАМПЕРОМЕТРИЈСКИХ ТИТРАЦИОНИХ КРИВИХ

Б. Д. ВУЧУРОВИЋ и М. С. ЈОВАНОВИЋ

Технолошко-металушки факултет, Београд

У наставку наших претходних испитивања могућности примене бизмутовог пара електрода за индикацију завршне тачке при кулометријском одређивању киселина у неводеним растворима, испитан је утицај спољног поларизационог напона од 0 до 600 mV, на облик добијених титрационих кривих и локацију завршне тачке. Показало се, да напони поларизације од 100 и 300 mV омогућавају добијање оптималних резултата у зависности од примењеног растварача.

III—5. КИНЕТИЧКО ОДРЕЂИВАЊЕ ТРАГОВА МОЛИБДЕНА(VI) И ВОЛФРАМА(VI) НА ОСНОВУ ЊИХОВОГ КАТАЛИТИЧКОГ ДЕЈСТВА НА ОКСИДАЦИЈУ АЗОРУБИНА-S ВОДНИК ПЕРОКСИДОМ

М. А. СЕКНЕТА Г. А. МИЛОВАНОВИЋ и Т. Ј. ЈАЊИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Предложена је нова кинетичка метода за одређивање трагова молибдена(VI) и волфрама(VI) на основу њиховог каталитичког дејства на оксидацију азорубина-S водник-пероксидом у алкалним растворима. Испитана је кинетика предложене индикаторске реакције катализиране молибден(VI)-јоновима, као и кинетика исте реакције катализиране волфрам(VI)-јоновима и постављени су одговарајући кинетички изрази. На основу добивених резултата утврђени су оптимални експериментални услови за одређивање поменутих

јонова. Брзина реакције праћена је колориметријски, а примењен је диференцијални облик методе тангенса. Одређиване концентрације молибдена(VI) кретале су се од $2,74 \cdot 10^{-2}$ до $16,44 \cdot 10^{-3} \mu\text{g/ml}$, а волфрама(VI) од 5,88 до $44,12 \mu\text{g/ml}$ а стандардно одступање износило је до 8,8%, односно 5%.

III—6. ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ АЛУМИНИЈУМА У КВАРЦНОМ ПЕСКУ И СИЛИКАТИМА

М. ТОМАШЕВИЋ-ЧАНОВИЋ и Д. ПУПЕЗИН

Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Београд

Разрађена је потенциометријска метода за одређивање алуминијума у кварцном песку и силикатима применом флуоридне јонкоселективне електроде. Из раствора после одређивања силицијумдиоксида, узима се аликвот коме се дода ацетатни пуфер (рН 5) и етил алкохола више од 50% укупне запремине. Раствор се титрује са 0,1 моларним натријум-флуоридом до завршне тачке која је изразита у алкохолној средини. Потенциометријски скок је већи што је виши проценат алкохола у раствору. Као електродни пар користе се флуоридна и каломелова електрода. Метода је веома осетљива јер се у овој средини гради стабилни комплекс AlF_6^{3-} . Доња граница одређивања у кварцном песку износи 0,01% алуминијума. Одређивању алуминијума сметају следећи елементи ако су присутни у тежинском односу: Са : Аl > 15; Mg : Аl > 10; Fe : Аl > 50; Ti : Аl > 8; Cu и Mn не сметају до односа 100 : 1. Грешка се креће до $\pm 5\%$.

III—7. ОДРЕЂИВАЊЕ ФЛУОРА У БОКСИТУ, ГЛИНИЦИ И ЦРВЕНОМ МУЉУ СА ФЛУОРИДНОМ ЕЛЕКТРОДОМ

М. ТОМАШЕВИЋ-ЧАНОВИЋ и Д. ПУПЕЗИН

Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Београд

Разрађена је директна метода за одређивање флуора у бокситу, глиници, алуминатним растворима и црвеном муљу, применом флуоридне јонкоселективне електроде. Узорак се топи у гвозденом тиглу у смеси натријум-пероксида и натријум-карбоната (6 : 4) а затим лужи у води. После филтрирања узима се аликвот, закисели са хлороводоничном киселином до слабо киселе реакције, и дода раствор који садржи комплексирајући реагенс и пуфер (рН 5,4). Потенцијал флуоридне електроде се мери директно. Алуминијум се комплексира са диаминоциклохексан-тетрасирћетном киселином (ДСуТА) а за одржавање рН користи се цитратни пуфер. Концентрација алуминијума у мереном узорку не сме бити већа од $7,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. При овим условима у глиници се може одредити флуор до 0,005% са грешком до $\pm 10\%$. Исти поступак се примењује и за одређивање флуора у бокситу и црвеном муљу. ДСуТА комплексира поред алуминијума и гвожђе као и друге катјоне који сметају одређивању флуора.

III—8. ОДРЕЂИВАЊЕ УЛТРАМИКРО КОЛИЧИНА Co(II) КАТАЛИТИЧКОМ ОКСИДАЦИЈОМ НАТРИЈУМОВЕ СОЛИ 1,2-НАФТОХИНОН-4-СУЛФОКИСЕЛИНЕ (2-ТИОСЕМИКАРБАЗОНА) ВОДОНИКПЕРОКСИДОМ

Р. ИГОВ, В. ВАЈГАНД, М. ЈАРЕДИЋ и Т. ПЕЦЕВ

*Природно-математички факултет, Приштина,
Природно-математички факултет, Београд и Филозофски факултет, Ниш*

Предложена је нова каталитичка реакција и разрађена је кинетичка метода за одређивање ултрамикро количина Co(II) на основу његовог каталитичког дејства на оксидацију натријумове соли 1,2-нафтохинон-4-сулфо-киселине (3-тиосемикарбазона) водоникпероксидом у присуству фосфатног пуфера. Нађени су оптимални услови протицања реакције (рН од 6,2 до 6,5; 0,4 М H_2O_2 ; $8 \cdot 10^{-1}$ М натријумова со 1,2-нафтохинон-4-сулфо-киселина (2-тиосемикарбазона)). На основу добивених графичких зависности између брзине реакције и концентрације појединих реагујућих компонента изведене су кинетичке једначине за каталитички и некаталитички процес. Применом фотометријског поступка за праћење брзине реакције овом се методом могу одредити количине од $5 \cdot 10^{-9}$ до $5 \cdot 10^{-8}$ g/ml Co(II) . Вероватна релативна грешка се креће између 4 и 10%, за интервал концентрација од $4 \cdot 10^{-8}$ до $7 \cdot 10^{-9}$ g/ml Co(II) . При обради кинетичких података коришћена је интегрална варијанта тангенсне методе. Предложен је начин за маскирање каталитичког дејства Cu(II) на ову реакцију. Ради оцене селективности испитан је утицај извесног броја страних јона на брзину каталитичке реакције. Показало се да већи број од испитиваних јона не омета одређивање кобалта овом реакцијом.

III—9. ОДРЕЂИВАЊЕ УЛТРАМИКРО КОЛИЧИНА Co(II) КАТАЛИТИЧКОМ ОКСИДАЦИЈОМ 1,4-ДИОКСИАНТРАХИНОНА ВОДОНИКПЕРОКСИДОМ

Р. ИГОВ, В. ВАЈГАНД, М. ЈАРЕДИЋ и Г. МИЛЕТИЋ

*Природно-математички факултет, Приштина,
Природно-математички факултет, Београд и Филозофски факултет, Ниш*

1,4-диоксиантрахинон (хинизарин) у јако алкалној средини има плаво-љубичасту боју, а при оксидацији водоникпероксидом даје безбојни производ. Ова реакција знатно брже протиче у присуству трагова Co(II) као катализатора. На бази ове реакције применом фотоколориметријске методе за праћење њене брзине, разрађен је квантитативни поступак за одређивање ултрамикро количина Co(II) . Током рада коришћен је боратни пуфер. Нађени су оптимални услови протицања реакције (рН—12,2; H_2O_2 — $1,2 \cdot 10^{-1}$ М; хинизарин— $1 \cdot 10^{-1}$ М) при којима се може одредити од $3 \cdot 10^{-9}$ до $3 \cdot 10^{-8}$ g/ml Co(II) . Вероватна релативна грешка се креће од 4 до 15% интервал концентрација $3 \cdot 10^{-8}$ до $3 \cdot 10^{-9}$ g/ml Co(II) . За обраду кинетичких података коришћена је интегрална варијанта тангенсне методе. Нађене су кинетичке једначине и константе брзина за каталитички и некаталитички процес при 25 °С. Применом методе Јацимирског израчуната је најмања концентрација кобалта реакцијом може одредити и она износи $2,44 \cdot 10^{-9}$ g/ml Co(II) .

Већи број испитаних страних јона практично не утичу на брзину каталитичке реакције. NH_4^+ , Mn^{2+} и Ni^{2+} само у извесној мери инхибирају реакцију. Mg^{2+} , Fe^{3+} и Fe^{2+} у приметној мери инхибирају реакцију, док у присуству EDTA протиче само некаталитичка реакција.

III—10. ИСПИТИВАЊЕ ХРАНЉИВОГ РАСТВОРА ЗА ГАЈЕЊЕ БИЉКЕ *ZEA MAYS* ЈОН СЕЛЕКТИВНИМ ЕЛЕКТРОДАМА

В. КРСНИК-ФУРТУЛА, Ч. РАДЕНОВИЋ и Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ

Природно-мајематички факултет, Београд и Институт за кукуруз, Београд

Испитивана је могућност примене Калијум, Амонијум, Нитратне и Хлоридне селективне електроде за праћење промене активности појединих јона у хранљивом раствору. Овај раствор садржи следеће компоненте: NH_4NO_3 , KCl , KH_2PO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и намењен је као оптимални медијум за гајење биљке *Zea mays*. Дати су резултати промене активности појединих јона у хранљивом раствору у зависности од активности осталих јонских врста присутних у раствору. Добијени резултати су примењени на праћење размене поменутих јона у систему хранљиви раствор — биљка *Zea mays*.

III—11. ИСПИТИВАЊЕ ДИНАМИКЕ УСВАЈАЊА КАЛЦИЈУМОВИХ И МАГНЕЗИЈУМОВИХ ЈОНА У СИСТЕМУ: ХРАНЉИВИ РАСТВОР — КОРЕН БИЉКЕ *Zea mays* ЈОН-СЕЛЕКТИВНИМ ЕЛЕКТРОДАМА

М. РАТКОВИЋ-СЈАУШ, Ч. РАДЕНОВИЋ и М. ШУШИЋ

Природно-мајематички факултет, Београд

Даје се теоријска основа и метод рада калцијум и магнезијум селективних електрода. Проучавана је могућност примене ових електрода за контролисано праћење промене активности испитиваних јона у систему: корен биљке *Zea mays* — хранљиви раствор (медијум за гајење виших биљака). Добивени резултати о промени активности Ca^{++} и Mg^{++} , испитивани у функцији времена и фазе развића биљке, могу да буду коришћени и за проучавање процеса јонског усвајања у наведеном систему.

IV. ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО

IV—1. УПРОШЋЕНА RAYLEIGH-ЕВА ЈЕДНАЧИНА КАО ОСНОВА ЗА ПРОРАЧУН ДИСКОНТИНУАЛНЕ МУЛТИКОМПОНЕНТНЕ РЕКТИФИКАЦИЈЕ

Г. ПОПОВИЋ и Д. СИМОНОВИЋ

Технолошко-механички факултет, Београд

Рачунским путем је предвиђено раздвајање трокомпонентне смеше, анилин, N-етиланилин и N-диетил анилин, у зависности од броја подова колоне и употребљеног рефлуксног односа. Као модел прорачуна служила је упрошћена Rayleigh-ева једначина, односно претпостављена је константна релативна испарљивост. Посебна пажња обрађена је на недостатке и ограничења овог начина прорачуна. Утврђени су узроци појаве дивергенције коефицијента α/β и нађени су услови под којима се иста може избећи. Овај прорачун је у целини аутоматизован у виду програма FORTRAN IV и може се користити за различите смеше и различите услове дестилације само променом одговарајућих бројних вредности.

IV—2. ИНТЕГРАТОР СА СКАЛОМ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ ФАКТОРА ОБЛИКА КОД ЗРАЧЕЊА

М. БУРИЋ, Р. ПАУНОВИЋ и М. НОВАКОВИЋ

Технолошки факултет, Нови Сад

У раду се описује нов инструмент за одређивање фактора облика код размене топлоте зрачењем између инфинитезималне и коначне површине. Принцип мерења фактора облика овим инструментом заснован је на централној оптичкој пројекцији тачака контуре коначне површине на косу градуисану осу копланарну са нормалом на инфинитезималну површину. Опсег мерења обухвата све вредности фактора облика од 0 до 1. Упоређење измерених са израчунатим вредностима фактора облика показује велико слагање.

IV—3. ИСПИТИВАЊЕ MURCH-ОВЕ ЈЕДНАЧИНЕ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИМ ОДРЕЂИВАЊЕМ Н.Е.Т.Р. У ЛАБОРАТОРИЈСКОЈ РЕКТИФИКАЦИОНОЈ КОЛОНИ СА ПУЊЕЊЕМ

Ј. САВКОВИЋ-СТЕВАНОВИЋ, Д. СИМОНОВИЋ и Г. ПОПОВИЋ

Технолошко-металушки факултет, Београд

Експериментално је одређивана Н.Е.Т.Р. у лабораторијској ректификационој колони са пуњењем, при тоталном рефлуксу, за различите падове притиска и брзине паре кроз колону. У овом раду је дат математички и графички приказ добијених резултата. На основу ових експерименталних резултата одређивани су коефицијенти у Murch-овој једначини. Нађене су средње вредности коефицијената за неколико експеримената. У раду је показана упоредна анализа експерименталних резултата Н.Е.Т.Р. са резултатима добијеним рачунски према Murch-овој једначини и нашој емпириској једначини.

IV—4. РИГОРОЗНИ И АПРОКСИМАТИВНИ МОДЕЛИ ЗА ПРОРАЧУН МИНИМАЛНОГ РЕФЛУКСНОГ ОДНОСА ПРИ РЕКТИФИКАЦИЈИ МУЛТИКОМПОНЕНТНИХ СМЕША

Ј. САВКОВИЋ-СТЕВАНОВИЋ, Г. ПОПОВИЋ и Д. СИМОНОВИЋ

Технолошко-металушки факултет, Београд

У раду су приказани алгоритми нумеричких решења прорачуна минималног рефлуксног односа при ректификацији мултикомпонентних смеша према ригорозном Colburn-овом и ригорозном Underwood-овом моделу и осталим познатим апроксимативним моделима: Fenske—Underwood-овом, Colburn-овом, Gilliland-овом, Shiras-овом и Mayfield—May-овом. Извршена је модификација алгоритма ригорозног Colburn-овог модела и његово решење је аутоматизовано помоћу програма на дигиталном електронском рачунару. Алгоритми нумеричких решења свих модела преведени су на језик FORTRAN IV и обрађивани на рачунару IBM 1130. У циљу експерименталних испитивања мултикомпонентне ректификације на лабораторијској ректификационој колони, прорачунаван је минимални рефлуксни однос за различите спецификације кључних компонената.

IV—5. КОНТИНУАЛНА ФЛОТАЦИЈА ХИДРОКСИДА БАКРА

Ж. ЖИВАНОВ, Е. КАРЛОВИЋ и Д. МИШКОВИЋ

Природно-математички факултет, Нови Сад

Испитивана је континуална флотација хидроксида бакра помоћу анјонског колектора натријум-парадодецилбензол-сулфоната. У раду је праћено искоришћење хидроксида бакра и колектора у зависности од ретенционог времена. Приказан је материјални биланс процеса.

IV—6. УТИЦАЈ ТЕМПЕРАТУРЕ НА ФЛОТАЦИЈУ ХИДРОКСИДА БАКРА ПОМОЋУ НАТРИЈУМ-ПАРАДОДЕЦИЛБЕНЗОЛСУЛФОНАТА

Ж. ЖИВАНОВ, Д. МИШКОВИЋ и Р. ФИЛИПОВИЋ

Природно-математички факултет, Нови Сад и Филозофски факултет, Ниш

У раду је испитиван утицај температуре на флотацију хидроксида бакра у присуству натријум-парадодецил-бензолсулфоната као колектора. Израчунате су енергије издвајања хидроксида бакра и натријум-парадодецилбензолсулфоната у процесу флотације.

IV—7. УТИЦАЈ рН И НАТРИЈУМ-р-ДОДЕЦИЛБЕНЗЕНСУЛФОНАТА НА ВЕЛИЧИНУ ЧЕСТИЦА ХИДРОКСИДА БАКРА

Ж. ЖИВАНОВ, Н. НИКОЛИЋ, Д. МИШКОВИЋ, Р. ФИЛИПОВИЋ
и Е. КАРЛОВИЋ

Институт за хемију Природно-математичког факултета, Нови Сад

Испитиван је утицај рН и додатог натријум-р-додецилбензенсулфоната на величину честица хидроксида бакра. Величине честица су одређиване микроскопом. Резултати су показали да су у присуству површински активне материје честице хидроксида бакра веће. Са порастом рН од 6 до 8 расту и величине честица. После рН 8 величине честица се битно не мењају.

IV—8. МОДИФИКОВАЊЕ МЕТОДЕ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ СПЕЦИФИЧНИХ ПОВРШИНА ПОМОЋУ АДОРПЦИЈЕ ЈОДА ИЗ РАСТВОРА И ЊЕНА ПРИМЕНА НА ОДРЕЂИВАЊЕ СПЕЦИФИЧНЕ ПОВРШИНЕ Na_2CO_3 ПРИ ТЕРМИЧКОМ РАЗЛАГАЊУ NaHCO_3

В. ГАЛОГАЖА и М. МИТРОВИЋ

Технолошко-металурички факултет, Београд

Модификована је метода одређивања специфичних површина порозних честица преко адсорпције мономолекуларног слоја јода из раствора. Метода је модификована тако да омогућена мерења и малих специфичних површина уз знатно мање грешке од грешака оригиналне методе. Метода је проверена на низу неорганских и органских порозних супстанци за које је специфична површина била позната или за које се могла одредити рачунски. Метода је коришћена за праћење кинетике разлагања NaHCO_3 у Na_2CO_3 при загревању у вакууму. Резултати су упоређени са резултатима добијеним снимањем честица на електронском микроскопу, снимањем рендгенских спектра честица и праћење разлагања помоћу термо-ваге.

IV—9. МЕШАЧ-ФИЛТАР — НОВИ ПРИСТУП ЕКСТРАКЦИЈИ ТЕЧНО-ТЕЧНО

М. В. МИТРОВИЋ, Л. В. КНЕЖИЋ и С. Д. ЦВИЈОВИЋ

Технолошко-металушки факултет, Београд

Селективна филтрација једне или обе фазе, у систему од две немешљиве фино распоређене течности, била је коришћена за раздвајање фаза при екстракцији течност-течно. Раздвајање је вршено у лабораторијској ћелији за реверсну осмозу (ABCOR). За филтрацију водене фазе коришћене су комерцијалне ултрафилтрационе мембране (AMICON-PM-10) и мембране добијене таложењем суспензије графитног оксида у порозној стакленој плочи. Као хидрофобне мембране коришћене су исте ултрафилтрационе мембране третиране маслиновим уљем и мембране добијене таложењем суспензија графита у порозној плочи. Испитивани су системи маслиново уље-вода-пропионска киселина и ди-изопропил етер-вода-фенол. Резултати су показали да је могућа сепарација чисте водене фазе са раствореном екстрахованом компонентом употребом ултрафилтрационих мембрана, док је сепарација органске фазе непотпуна. При употреби графитних мембрана постигнут је нешто нижи степен сепарације за обе фазе. Употребом система мешач-филтар могуће је саставити компактну екстракциону батерију. Разређене су шеме токова за поједине варијанте овакве батерије.

IV—10. РАЗДВАЈАЊЕ ОРГАНСКИХ СМЕША РЕВЕРЗНОМ ОСМОЗОМ КАО ВИШЕСТЕПЕНИ ПРОЦЕС

М. МИТРОВИЋ, Л. КНЕЖИЋ и Б. ТЕШИЋ

Технолошко-металушки факултет, Београд

Начињен је динамички модел процеса раздвајања органских смеша реверзном осмозом полазећи од одговарајућих материјалних биланса. На овај начин је теоријски омогућена реализација ове сепарационе методе као континуалног ступњевитог процеса, код кога је, у зависности од услова рада, могуће предвидети степен раздвајања. За рад су коришћени експериментални подаци, добијени са бинарним системом етанол-п-хептан, односно равнотежни сепарациони дијаграм за овај систем, при чему је вршестепени резервно-осмотски процес третиран аналогно ректификационом процесу. Закључено је да између процеса вишестепене реверзне осмозе и ректификације постоји велика сличност и да би се применом вишестепене реверзне осмозе могло остварити раздвајање органске смеше и преко 90%, сорбоване компоненте, односно да је могуће прићи веома близу еквисорпционог састава за посматрани систем.

**IV—11. ПРЕДЛОГ ОСНОВНЕ НОМЕНКЛАТУРЕ И ТЕРМИНОЛОГИЈЕ
ОПЕРАЦИЈА И УРЕЂАЈА ЗА ФИЗИЧКО ПРЕЧИШЋАВАЊЕ ГАСОВА**

С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ и М. РАДОВАНОВИЋ

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

Полазећи од сила којима се служи при физичком пречишћавању замагљених и запрашених гасова, предложена је класификација уређаја у којима се одиграва пречишћавање, а преко ње и предлог и номенклатура. Предложени су и неки општи термини везани за заштиту животне средине.

V. МЕТАЛУРГИЈА

V—1. ПРИЛОГ ДЕЗОКСИДАЦИЈИ ЧЕЛИКА АЛУМИНИЈЕМ

D. PIHURA i R. ČURČIĆ

Metалуршки Институт „Hasan Brkić“, Zenica

Алуминиј се већ неколико деценија користи за дезоксидацију челика и исто толико времена испитује ефекат дезоксидације. Ипак још увијек представља недovoljno испитано подручје. По својим физикално-хемијским особинама алуминиј нуди велике могућности дезоксидације челика у пећи или kazanу, али не даје увијек оптималне резултате у погледу ниског садржаја кисика и неметалних укључака, односно чистоће. Обзиром на то да се користи у преддезоксидацији челика заједно са FeMn, SiMn и FeSi, а у коначној дезоксидацији са FeSi, CaSi у пећи или у kazanу, редослијед њиховог додавања у преддезоксидацији и дезоксидацији треба да резултира у постизању оптимално ниског садржаја кисика и неметалних укључака. Испитивања утјецая редослиједа додавања појединих дезоксидаката вршено је у циљу да се добију оптимални резултати у погледу услова интеракције дезоксидаката Mn, Si и Al и њихових дезоксидацијских продуката зависно од садржаја кисика у пећи. Резултати су показали да је у преддезоксидацији најсвршоднија употреба алуминија када је садржај кисика у тежном металу максималан, односно прије додатка свих осталих дезоксидаката. У коначној дезоксидацији алуминијем у пећи минимални садржај кисика се постиже код додатка алуминија непосредно пред излив (по додатку FeSi). У супротном повећава се знатно садржај кисика у челику, а формирају се и неметални укључци неповољних физичко-хемијских особина у погледу издвајања. Dodatak алуминија у kazan у циљу дезоксидације, заједно са CaSi, показао је различите ефекте зависно од садржаја кисика и количине додатног алуминија.

V—2. УБРЗАВАЊЕ ПОСТУПКА НИТРИРАЊА ДОДАТКОМ КИСЕОНИКА КОД КРАТКОВРЕМЕНОГ ГАСНОГ НИТРИРАЊА

X. МЕХМЕТИ

Технички факултет, Приштина

Циљ овог рада је да се намерним додатком кисеоника гасовима нитрирања, код гасног нитрирања у смеси од NH₃ и H₂, скрати време трајања поступка. Такође је испитиван утицај састава гасова нитрирања на повећавање микротврдоће, као и могућност стварања ϵ - и γ' -фаза.

V—3. ПРИМЕНА МИКРОСТРУКТУРНЕ МЕТОДЕ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ НАПРЕГНУТО-ДЕФОРМИСАНОГ СТАЊА

Н. МИШКОВИЋ, Е. РОМЊАЊИ и С. ПЕЈЧИЋ

Технолошко-металурички факултет, Београд

Микроструктурна метода за одређивање напрегнуто-деформисаног стања, припада групи савремених експерименталних метода испитивања деформисаног стања метала. Ова метода даје могућност да се утврди правац главних оса и величина деформација као и интензитет и врста напрегнутог стања у врло малим запреминама тела. Оваква техника је посебно погодна у свим оним случајевима, када су друге методе тешко применљиве. У нашим испитивањима, микроструктурна метода примењена је код нискоугљеничних челика са завршним степеном дресирана 1, 2 и 3%. При овоме, одређена је граница применљивости методе код малих степена деформације као и величина локалних деформација појединих зрна.

V—4. ОДРЕЂИВАЊЕ ТОПЛОТНОГ ЕФЕКТА ХЛАДНОГ ИЗВЛАЧЕЊА ПРОРАЧУНАВАЊЕМ РАДА ДЕФОРМАЦИЈЕ

Н. ЛАЗАРЕВИЋ, В. МИЛЕНКОВИЋ и М. РОГУЛИЋ

Технолошко-металурички факултет, Београд

Одређивање топлотног ефекта процеса хладног извлачења, као и температуре метала у зони деформације директним методама отежано је због немогућности коректног праћења температуре матрице у току процеса. Од већег броја индиректних метода ни једна нема већи степен тачности, стога је у раду извршен покушај одређивања температуре метала у зони деформације преко израчунавања рада потребног за деформацију и вишка рада који се троши у реализацији процеса извлачења. На основу ових прорачуна одређен је топлотни ефекат процеса хладног извлачења као и прираст температуре метала у зони деформације, који директно утиче на промену особина у току хладне деформације.

V—5. АНАЛИЗА УТИЦАЈА ВАЖНИЈИХ ПАРАМЕТАРА ВАЉАЊА НА ШИРЕЊЕ АЛУМИНИЈУМА ПРИ ПОВРШИНСКОЈ ДЕФОРМАЦИЈИ

Љ. НЕДЕЉКОВИЋ, Б. МИШКОВИЋ и М. ЂУРОВИЋ

Технолошко-металурички факултет, Београд

Ширење представља један од важнијих феномена у процесу ваљања. Постоји неколико теорија и много аналитичких израза за објашњење ширења и његово израчунавање. Сигурније поставке добијају се код симетричног процеса и површинске деформације. Извршена су експериментална истраживања утицаја Δh , t° и b_0 на ширење алуминијума. Извршена је такође упоредна анализа експерименталних резултата и резултата који су добивени аналитичким путем од више аутора (Бахтинов, Wusatovski, Helmi-Alexander, Sparling, Hill и Sedlaček). Дошло се до закључка да је најповољнији аналитички израз по Sparling-у.

V—6. УТИЦАЈ РЕЖИМА ХЛАДНЕ ОБРАДЕ НА ДВОСТЕПЕНО ТЕРМИЧКО ТАЛОЖЕЊЕ ЛЕГУРЕ AlMgSiCu

А. БАБИЋ, В. МИЛЕНКОВИЋ и М. РОГУЛИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитиване су легуре AlMgSiCu са 0.8% Mg_2Si и 0.3% Cu односно 0.5% Cu . После примарног таложења на 160° 10 min. и секундарног таложења на 180° , 200° , 220° и 250° у току 1 часа легуре су деформисане разним степенима деформације по следећим режимима: $l_d/h_{gr} \geq \sim 5$, ~ 2 , и ~ 0.7 . Испитивања су указала да легура са мање бакра има веће релативно ојачавање изазвано деформацијом за степене деформације до 15%. Са даљим повећањем деформације ојачавање се изједначава са обе легуре све до 70%. После деформације од 70% понова се појављују разлике у ојачавању. Постигнути ефекат ојачавања може се објаснити концентрацијом унетих грешака, деформацијом унетих термичких ефеката и морфологијом талого.

V—7. ТЕРМОМЕХАНИЧКА ОБРАДА ЛЕГУРЕ БАКРА СА 0,4% ХРОМА ПОСТУПКОМ: КАЉЕЊЕ — ТЕРМИЧКО ТАЛОЖЕЊЕ — ХЛАДНА ПЛАСТИЧНА ДЕФОРМАЦИЈА — ТЕРМИЧКО ТАЛОЖЕЊЕ (ОДГРЕВАЊЕ)

В. ШИЈАЧКИ, Н. ВИДОЈЕВИЋ и М. РОГУЛИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитан је утицај температуре на накнадно термичко таложење, односно одгревање, бакра-хром легуре после претходног таложења на $350\text{—}600^\circ/2\text{ h}$ и хладне пластичне деформације уз степен сажимања од 50 и 70%. Накнадно таложење, односно одгревање, изведено је на температурама $400\text{—}700^\circ$ у току једног часа. Постигнути резултати показују да је при накнадном таложењу, односно одгревању, испитиване легуре могуће даље развијање процеса термичког таложења и истовремена појава опорављања и рекристализације хладно деформисане основе, при чему у зависности од полазног стања и температуре завршне термичке обраде долази до доминације одређеног процеса. После накнадног таложења, односно одгревања, на највишој коришћеној температури уочава се пад електричне проводљивости, што се може сматрати доказом растварања постојећег талого хрома. За испитивања су коришћени мерење тврдоће и електричне проводљивости и трансмисиона електронска микроскопија.

V—8. PORTEVIN — LE CHATELIER-ОВ ЕФЕКАТ У ЛЕГУРИ AlZn

М. ГРУЈИЧИЋ и Ђ. ДРОБЊАК

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

Испитан је утицај времена термичког таложења и брзине деформације на појаву и карактер дисконтинуалног попуштања (Portevin - Le Chatelier-ов

ефекат) у легури AlZn. Резултати показују да се критична деформација при којој започиње дисконтинуирано попуштање повећава са повећањем времена таложења и брзине деформације. На основу зависности између брзине деформације, ϵ , и критичне деформације, ϵ_c , израчунат је коефицијент $(m + \beta)$, који одређује утицај степена деформације, ϵ , на густину дислокација, ρ_n , и концентрацију празнина, C_v , ($\rho_n \sim \epsilon^\beta$, $C_v \sim \epsilon^m$). Утврђено је да се $(m + \beta)$ повећава са временом таложења.

V—9. ТЕРМОДИНАМИЧКА АНАЛИЗА УТИЦАЈА ЗАШТИТНЕ АТМОСФЕРЕ НА САДРЖАЈ КИСЕОНИКА У БАКРУ

З. НИКОЛИЋ

РТБ — Бор

Растворљивост гасова у металу је редовна појава која прати сваку температурну промену метала. У раду се анализира природа и утицај заштитне атмосфере на количину кисеоника у бакру са аспекта одвијања процеса имерзионог обликовања жице. Посебно је обрађено присуство и карактер промена у бакру које су условљене одређеном количином водоника у заштитној атмосфери. Контролисана количина водоника у заштитној атмосфери је управо неопходна за обезбеђење ниског садржаја кисеоника у бакру у границама од 5—7 ppm. Обрађен је и редуccionи ефекат графита на укупни садржај кисеоника у бакру.

VI. ТЕКСТИЛНА ХЕМИЈА И ТЕХНОЛОГИЈА

VI—1. КИДЉИВОСТ ПРЕЂЕ У ПРОЦЕСУ НАМОТАВАЊА НА ПРСТЕНАСТИМ ПРЕДИЛИЦАМА

С. МИЛОСАВЉЕВИЋ и **Ј. ПЕТРОВИЋ**

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитивана је кидљивост чешљане вунене пређе различитих дебљина у појединим зонама намотаја који се формира на прстенастој предилци, како у вертикалном тако и у хоризонталном правцу. Добијене су криве са минимумом кидљивости на позицији од око 60% укупне висине намотаја; у хоризонталном правцу кидљивост се смањивала обрнуто пропорционално пречнику намотавања. Испитивање дистрибуције кидљивости како по појединим зонама тако и у целом намотају показује велико одступање од нормалне расподеле и приближавање Poisson-овој расподели, што указује на постојање узрока систематске природе који утичу на појаву кидљивости.

VI—2. ЗАШТИТА ПРОТИВ ЗАПАЉИВОСТИ РАЗЛИЧИТО ОБРАЂЕНИХ ПАМУЧНИХ ТКАНИНА

Д. ЦОКИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Проучаване су карактеристике отпорности обрађених памучних тканина против запаљивости. Испитивања су изведена са тканинама различитих конструкција у циљу утврђивања утицаја искувавања, бељења, мерцеризовања и бојења. Показало се да постоји извесна зависност између претходне обраде и показатеља отпорности против запаљивости.

VI—3. ОДРЕЂИВАЊЕ НЕРАВНОМЕРНОСТИ НЕТКАНИХ ИГЛОВАНИХ ТЕКСТИЛНИХ МАТЕРИЈАЛА

М. Д. НИКОЛИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Како је неткани текстилни материјал специфичан по својој структури у односу на остале текстилне материјале, поставља се питање избора кри-

теријума за одређивање њихове неравномерности. Вршено је испитивање неравномерности по маси која је условљена распоредом конструктивних елемената, са специфичним избором места узимања узорка за контролу. Одређивање континуалности својстава пружа могућност утицања на побољшање процеса производње.

VI—4. МЕХАНИЧКА ДЕГРАДАЦИЈА ВЛАКНАСТИХ ЕЛЕМЕНАТА У ПРОЦЕСУ ФОРМИРАЊА ИГЛОВАНОГ НЕТКАНОГ ТЕКСТИЛНОГ МАТЕРИЈАЛА

М. Д. НИКОЛИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитивана су својства влакнастих елемената (механичка и физичка) по фазама производње нетканог материјала у циљу одређивања њихове промене. Ово пружа могућност предвиђања карактеристика влакана у готовом производу.

VI—5. УТИЦАЈ ТИПА ВУНЕ НА ПОНАШАЊЕ ПЛЕТЕНИНА РАЗЛИЧИТИХ ПРЕПЛЕТАЈА

С. МАТИЋ и Р. ЈОВАНОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Вршено је испитивање скупљања услед филцања, затим испитивање еластичности и опипа на плетенинама израђеним од пет типова домаће вуне. Домаће вуне су се међу собом разликовале по финоћи, еластичности и компресибилности. Вунене плетенине произведене су у четири преплетаја и са различитим бројем крајева. Пронађена је веза између поменутих особина вуне и карактеристика плетенине. Испитан је утицај типа вуне на понашање плетенице приликом мокрих хемијских обрада посматрано кроз скупљање услед филцања. Пластичност и компресибилност вуне утиче на еластичност и опип плетених производа.

VI—6. УТИЦАЈ ПРИРОДНЕ ИНСОЛАЦИЈЕ НА СВОЈСТВА ПАМУЧНЕ ПРЕЂЕ

С. МИЛОСАВЉЕВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Памучна кардирана пређа различитих карактеристика и тканине израђене од ње подвргнуте су природној инсолацији током летњих месеци. Узроци су били директно изложени атмосфери или заштићени подлогом. Криве промене јачине и еластичности појединачних пређа као и пређа извађених из

тканина у зависности од трајања инослације показале су опадајући карактер. Утврђене су мање интензивне промене структуре и механичких својстава код пређа из тканина него код слободних пређа, што се може приписати њиховом „заштићеном“ положају у текстилним конструкцијама.

VI—7. ПРЕПЛЕТАЈ ВУНЕНИХ ПЛЕТЕНИНА И ЊЕН УТИЦАЈ НА СПОСОБНОСТ НОШЕЊА ПЛЕТЕНИХ ПРОИЗВОДА

С. МАТИЋ и **В. МИЈОВИЋ**

Технолошко-механички факултет, Београд

Способност ношења плетених производа посматрана је кроз три карактеристичне особине: јачине на прскање, отпорности на хабање и појаве „pilling“ ефекта. Испитан је утицај преплетаја на понашање вунених плетених производа приликом ношења. За испитивање коришћене су вунене плетенине израђене четири преплетаја: глат, ребрасти 1 : 1 и 2 : 2, и патент. Плетенине су израђене од вунене пређе следећих финоћа: Nm 16, Nm 8 и Nm 4. Пронађена је веза између преплетаја израженог покривним фактором и поменутих особина. Према томе утврђено је да способност ношења зависи од преплетаја и броја крајева у плетенини.

VI—8. УТИЦАЈ КОМПОЗИЦИЈЕ БОЈЕ НА ТРАНСФЕР ШТАМПАЊЕ

Д. ЦОКИЋ

Технолошко-механички факултет, Београд

У раду је проучаван утицај композиције „боје“ на штампање тканина од хидрофобних влакана на високим температурама (трансфер штампање). Утврђено је да састав „боје“ која је претходно нанета на напир утиче на принос, искоришћење и квалитет штампе. Ове карактеристике такође зависе од структуре и концентрације основне боје, температуре штампања и карактера тканине.

VI—9. ВЕШТАЧКА АРТЕРИЈА ОД ПОЛИЕСТЕРСКОГ ТЕКСТУРИРАНОГ ПРЕДИВА

Ј. Д. МАКСИМОВИЋ и **С. Ц. МАКСИМОВИЋ**

Инијерексиорџ, Београд

У савременој кардио-васкуларној хирургији се већ више времена примењују протезе крвних судова. Основни облици вештачких артерија су једноставна цев и рачве. Оба ова облика се уграђују на место оштећених артерија, а једноставне цеви мањег пречника се користе за остваривање премонштења на срцу. Протезе су плетене у облику глатког црева или рачви на плетеним машинама са 14 игала на цол у различитим пречницима, од специјалног поли-

естерског текстурираног предива. Први позитивни резултати постигнути су на опитним животињама и после детаљног вредновања истих, отпочела је примена вештачких артерија и на пацијентима. Случајеви оперативног лечења старији од 6 месеци дају врло добре резултате и широј примени овако рађених вештачких артерија не ништа стоји на путу.

VI—10 ПРИМЕНА КОНТРОЛНИХ КАРАТА У ПРЕДИОНИЦИ КАРДИРАНОГ ПАМУКА

В. МИЛЕТИЋ и В. МИЈОВИЋ

*Образовни центар за кадрове текстилне индустрије, Београд
и Технолошко-механички факултет, Београд*

У овом раду приказана је контрола квалитета кардиране пређе помоћу контролних карата, а на основу праћења вредности нумерације производа од карде до предилце. Праћењем средње вредности нумерације пређе на свим машинама уочена је тенденција ка вишим нумерацијама.

XX САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРЕБИЈЕ

ИНДЕКС АУТОРА*

Алексић, Б. Д. 165
 Алексић, Б. Р. 165
 Алимпић, В. 162
 Антонијевић, В. 169, 170
 Аранђеловић, П. 160
 Ацић, Р. Р. 164

Бабић, А. 181
 Богдановић, В. 159

Вајганд, В. 169, 169, 170, 172, 172
 Валчић, Г. 165, 165
 Вељковић, С. 161
 Веселиновић, Д. 151, 167, 168, 173
 Видојевић, Н. 181
 Вранић, И. 161
 Вучуровић, Б. Д. 170

Галогача, В. 176
 Генова, М. 166
 Грозданић, Д. 158, 159
 Грујићкић, М. 181

Даглас, Б. Е., (Douglas, В. Е.) 157
 Деспић, А. Р. 163, 163, 164
 Дојчиновић, М. 165
 Докић, П. 161
 Дошен, М. Ј. 165
 Дражић, Д. 163
 Дробњак, Ђ. 181
 Дункић, Г. А. 164

Ђаковић, Љ. 161
 Ђорђевић, Б. 158, 158, 159
 Ђоровић, М. 163
 Ђукановић, Б. 165, 165
 Бурић, М. 174
 Буровић, М. 180

Живанов, Ж. 175, 176, 176

Зечевић, С. 163

Игов, Р. 172, 172

Јанчић, М. 159, 162, 162
 Јанковић, О. 160
 Јањић, Т. Ј. 151, 152, 155, 162, 170
 Јаредић, М. 172, 172
 Јевтић, В. Д. 154
 Јеремић, М. 167
 Јовановић, Б. 163
 Јовановић, Д. 167
 Јовановић, М. 164
 Јовановић, М. С. 170
 Јовановић, Н. Н. 165
 Јовановић, Р. 184
 Јовановић-Ковачевић, О. Ж. 159
 Јовић, В. Д. 163

Камбери, Б. А. 154
 Карловић, Е. 175, 176
 Кнежевић, Љ. 160
 Кнежић, Ј. В. 177, 177
 Кокора, С. 161
 Кончар-Ђурђевић, С. 178
 Костић, Н. М. 153
 Крсник-Фуртула, В. 173
 Крстић, Д. Ђ. 164

Лазаревић, Н. 180
 Лаћан, М. 156
 Лековић, Н. 157
 Леовац, В. 154, 155
 Ломић, Г. 167

Малешев, Д. 151
 Малић, Д. 158
 Малинар, М. Ј. 155
 Максимовић, Ј. Д. 185
 Максимовић, С. Ц. 185
 Маринковић-Недучин, Р. 166, 166
 Маринковић, Д. 167, 168
 Матић, С. 184, 185
 Месић, Е. 156
 Мехмети, Х. 179
 Мијовић, Ђ. 183, 186
 Милањко, О. 159
 Милековић, В. 180, 181
 Милетић, В. 186

* Бројка штампана курсивом означава аутора који излаже рад.

- Милетић, Г. 172
 Миловановић, Г. А. 170
 Милосављевић, Е. Б. 162
 Милосављевић, С. 183, 184
 Мирковић, Н. 160
 Митровић, Љ. В. 164
 Митровић, М. 176, 177, 177
 Михајлов, А. 158
 Михајловић, Р. 169
 Мишковић, Б. 180, 180
 Мишковић, Д. 175, 176, 176
 Мишковић, Н. 180

 Недељковић, Љ. 180
 Нешић, С. М. 154
 Никетић, С. Р. 153, 153
 Николић, З. 182
 Николић, М. Д. 183, 184
 Николић, Н. 176
 Новаковић, М. 174

 Орловић, И. 162

 Павловски, Б. 156
 Пантовић, В. 157
 Пастор, М. 152
 Пастор, Т. 169, 170
 Пауновић, Д. 153
 Пауновић, Р. 174
 Пејчић, С. 180
 Петровић, Ј. 183
 Пецев, Т. 172
 Пихура, Д. 179
 Попов, В. 151
 Поповић, Г. 174, 175, 175
 Пупезин, Д. 171, 171
 Путанов, П. 164, 165, 165, 166, 166, 166,
 167
 Пфент, Л. Б. 151, 152

 Радановић, Д. Ј. 157
 Раденовић, Ч. 173, 173
 Радивојша, П. Н. 154, 155
 Радовановић, М. 178
 Радојковић, М. 162
 Радојковић, Н. 158
 Радоњић, Љ. 159, 162
 Ратковић-Сјауш, М. 173
 Рогулић, М. 180, 181, 181
 Ромхањи, Е. 180

 Савковић-Стевановић, Ј. 175, 175
 Сапунов, П. 156
 Сариф, С. 155
 Секхета, М. А. 170
 Селаковић, О. 164
 Симоновић, Д. 174, 175, 175
 Солујић, Љ. Р. 152
 Спасојевић, М. Д. 164
 Сушник-Рибарски, И. 156

 Тасић, А. 158, 158, 159
 Тешић, Б. 177
 Томашевић-Чановић, М. 171, 171
 Томић, М. 157;

 Телап, М. Б. 152, 153, 153, 154, 154,
 155
 Тук, З. 160
 Турчић, Р. 179

 Филиповић, Р. 176, 176

 Цвијовић, С. Д. 177
 Цанић, Х. 156
 Џокић, Д. 183, 185
 Џудовић, Р. 169

 Шијачки, В. 181
 Шушић, М. 173

**20th ANNUAL MEETING
OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY**

ABSTRACTS OF PAPERS

I. INORGANIC CHEMISTRY

I—1. AN INVESTIGATION OF HYDROXYBENZENE COMPLEXES WITH Ti(IV) AND U(VI)

D. VESELINović and D. MALEŠEV

Faculty of Science, Belgrade, and Faculty of Pharmacy, Belgrade

Spectrophotometric measurements on a hydroxybenzene mixture with $K_2TiO(C_2O_4)_2$ or $UO_2(NO_3)_2$ have shown that complex compounds are formed. The spectrophotogram of Ti(IV) complex exhibits a maximum absorbance at 345 nm in the pH region 1—6 and for U(VI) at 320, 360 and 450 nm at pH = 4.5. By the Job, Bent-French and Nach methods it has been found that the Ti(IV) : $C_6H_5O^-$ complexes are formed in the ratios 1 : 1 and 1 : 2, the 1 : 1 compound being, most probably, a mixed Ti(IV) — $C_6H_5O^-$ — $C_2O_4^{2-}$ complex. The stability constant of the 1 : 2 complex is $\log K = 23.2$. By the first two of the above mentioned methods and by pH-metric measurements it has also been found that U(VI) : $C_6H_5O^-$ complexes are formed in the ratios 1 : 1 and 1 : 2. The stability constant of the 1 : 1 complex is $\log K = 8.85$. All the measurements were performed at room temperature (20 °C).

I—2. STUDY OF HOMOGENEOUS EQUILIBRIA IN ACID SOLUTIONS OF COBALT(II)-, NICKEL(II)-, LEAD(II)- AND MERCURY(II)-EDTA COMPLEXES

V. POPOV, L. B. PFENDT and T. J. JANJIĆ

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

For a better understanding of analytically important equilibria in acid solutions of metal-EDTA complexes, the systems containing Co(II)-, Ni(II)-, Pb(II)- and Hg(II)-EDTA complexes have been investigated. In all the cases studied the first and the second protonation constants have been determined on the basis of data obtained by pH-metric titration. Data handling was carried out by the Rossotti-Rossotti method and by linear regression analysis. The results obtained for the first protonation constants are in accordance with those published so far, whereas the values of the equilibrium constants for the second protonation have been determined for the first time in this work.

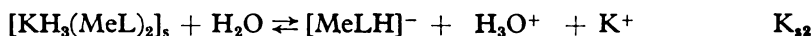
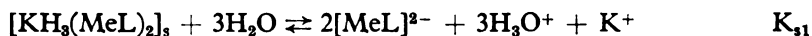
I—3. A STUDY OF HETEROGENEOUS EQUILIBRIA IN SYSTEMS OF COPPER(II)-, ZINC(II)- AND CADMIUM(II)-EDTA COMPLEXES

T. J. JANJIĆ and L. B. PFENDT

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

The heterogeneous equilibria which appear at lower pH-values in solutions of copper(II)-, zinc(II)- and cadmium(II)-EDTA complexes have been investigated (EDTA = H₄L). The knowledge of the equilibria in these systems is of great importance for choice of selective conditions required by numerous analytical methods based on the application of EDTA in acid solutions.

When the pH-value of the solutions of these complexes is lowered from 7 to 2 in the presence of potassium nitrate, sparingly soluble compounds of the general formula KH₃(MeL)₂ are formed. The processes taking place in these systems can be described by the following equilibrium reactions:



Further lowering of the pH-value of the investigated solutions causes the decomposition of complexes into metal ions and EDTA.

The equilibrium constants of the above described processes have been determined by two methods; one of these is based on the determination of the solubility of the precipitates formed and the other is based on the determination of the average number of protons bound per mol of the complex.

The values of equilibrium constants derived by the two methods are in good agreement, which confirms the validity of the proposed scheme of equilibria in the systems under investigation.

I—4. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TRINITRO (GLYCILGLYCINATO)-COBALTATE(III) AND OF GEOMETRICAL ISOMERS OF NITRO (GLYCILGLYCINATO) GLYCINATOCOBALTATE(III) COMPLEXES

M. B. ĆELAP, M. PASTOR and LJ. R. SOLUJIĆ

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

Two new classes of Co(III) coordination compounds were synthesized in order to investigate the reactivity of coordinated aminocarboxylato and dipeptide ligands. The first class, trinitro-(glycilglycinato) cobaltate(III), was synthesized by the reaction of glycilglycine and hexanitrocobaltate(III) as well as by the oxidation of cobalt(II) into cobalt(III) in the presence of the corresponding ligands. The other class, nitro(glycilglycinato)-glycinatocobaltate(III), was obtained by the action of glycine on trinitro (glycilglycinato) cobaltate(III) ion. For the determination of the composition and structure of these compounds ion exchange and paper chromatography, microanalysis as well as electronic, PMR and IR spectroscopy were used. Further investigations are in progress.

I-5. SYNTHESIS AND GEOMETRICAL ISOMERISM OF BIS(GYGINATO) (β -AMINOISOBUTYRATO) COBALT(III) COMPLEXES

M. B. ČELAP and D. PAUNOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade

All tris(aminocarboxylato) cobalt(III) complexes which have been so far described contain either three α - or three β -amino acid ligands. Because of that we prepared in this work the corresponding compounds which contain both kinds of ligands, i.e. the facial and meridional isomers of the bis(glycinato) (β -aminoisobutyrate) cobalt(III) complex. The synthesis consists in the action of β -aminoisobutyric acid on the *cis*-(O), *cis*-(N)-isomer of the carbonatobis(glycinato) cobaltate(III) ion. The geometrical configurations of the complex compounds formed were established by electronic absorption spectroscopy as well as by adsorption and partition chromatography.

I-6. CONFORMATIONAL ANALYSIS OF TRIS(ETHYLENEDIAMINE) COBALT(III) AND TRIS(2,3-DIAMINO BUTANE) COBALT(III) COMPLEXES

S. R. NIKETIĆ

Faculty of Science, Belgrade

In the course of developing a consistent force field (CFF) for coordination compounds a previously derived force field was examined on four conformers of $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (en = ethylenediamine) and 32 iso- and conformers of $[\text{Co}(\text{meso-2,3-bn})_2]^{3+}$ and $[\text{Co}(\text{rac-2,3-bn})_2]^{3+}$ (bn = diaminobutane). Equilibrium geometries, vibrational frequencies, thermodynamic parameters and conformational populations for the *lel*₂, *lel*₂*ob*, *ob*₂*lel*, and *ob*₃ conformers of the $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ion were calculated. The results are discussed in relation to the available structural and spectroscopic data for these systems.

I-7. NOVEL MIXED GLYGINATO/ β -ALANINATO COBALT(III) COMPLEXES

S. R. NIKETIĆ, N. M. KOSTIĆ and M. B. ČELAP

Faculty of Science, Belgrade

In the course of a systematic study of structural and spectroscopic properties of coordinated glycine (Gly) and β -alanine (β Ala) in the series of Co(III) complexes for the type $[\text{Co}(\text{Gly})_{3-n}(\beta\text{Ala})_n]$ ($n = 0, 1, 2, 3$) we have synthesized geometrical isomers of the $[\text{Co}(\text{Gly})_2(\beta\text{Ala})]$ species. Although the $[\text{Co}(\text{Gly})_3]$ and similar „pure“ complexes are well known, mixed complexes containing bidentately coordinated α - and β -aminoacids have not been described hitherto. In the present paper the details of synthesis and the characterisation of the isomers by means of the electronic, infrared and NMR spectra are presented.

I—8. COORDINATION COMPOUNDS OF Cu(II) S-METHYLTHIOSEMICARBAZONE OF SALICYLALDEHYDE

V. LEOVAC

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Novi Sad

Coordination compounds of Cu(II) with S-methylthiosemicarbazone of salicylaldehyde (H_2L) of the formulae: $Cu(HL)X \cdot nH_2O$ (where $X = Cl, Br, NO_3, ClO_4, 1/2 SO_4$), $Cu(HL)PyNO_3 \cdot 1/2 H_2O$, $Cu(HL)(o\text{-phen})NO_3$, $CuLNH_2H_2O$ and CuL were synthesized and their molecular geometry was investigated. In all these compounds H_2L behaves as a tridentate ligand and coordinates with the central atom through one oxygen and two nitrogen atoms. On the basis of IR spectra, the character of bonds in acid-residues of the complexes obtained is discussed. The magnetic moments of the compounds synthesized are close to purely spin value for the system $S = 1/2$ at room temperature. The CuL and $Cu(HL)ClO_4$ compounds are the only exceptions, their effective magnetic moments being 0.94 and 1.04 BM, respectively, which is probably due to the dimeric structure of molecules of these compounds.

I—9. BINUCLEAR DOUBLE-BRIDGED COBALT(III) COMPLEXES WITH COORDINATED AMINO ACIDS

M. B. ČELAP and V. D. JEVTIĆ

Faculty of Science, Belgrade

In the present paper the synthesis is described of two new classes of double-bridged binuclear complexes of trivalent cobalt with coordinated amino acids, i.e. μ -amido- μ -peroxobis/bis(aminoacidato)/cobaltate(III) salts, $NH_4[Am_4Co(\mu-O^{2-}, NH_2)Co Am_2]$, with glycine and alanine, and μ -aminoacidato- μ -peroxobis/(aminoacidato) diammine/cobalt(III) salt, $[(NH_3)_2Am Co(\mu-Am, O_2^{2-}) Co Am(NH_3)_2] \cdot NO_3$, with alanine. The synthesis was carried out by aerial oxidation of cobalt(II) into cobalt(III) ion in the presence of the corresponding ligands. The structure of the obtained complexes was studied by means of their ultraviolet, visible and infrared absorption spectra. It has been established that the complexes of the latter type are spontaneously transformed into complexes of the former type. In such a way binuclear double-bridged cobalt(III) complexes with coordinated amino acids have been prepared for the first time in this experiment. Further investigations are in progress.

I—10. DETERMINATION OF THE ABSOLUTE CONFIGURATION OF THE OPTICAL ISOMERS OF *cis, cis, cis*-DINITROBIS(AMINOACIDATO) COBALTATE(III) COMPLEXES

M. B. ČELAP, S. M. NEŠIĆ, B. A. KAMBERI and P. N. RADIVOJŠA

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

In our earlier papers we have described the preparation of the *cis, cis, cis*-isomers of dinitrobis(aminoacidato) cobaltate(III) ion with glycine, S-alanine,

S-valine, S-leucine and S-threonine. Their geometrical configuration has been determined by their resolution into optical isomers and by the analysis of their electronic and PMR spectra. Continuing these investigations, in this paper we have studied the absolute configuration of the obtained optical isomers. On the basis of stereospecific and stereoselective effects, and by an analysis of CD spectra, as well as by means of molecular models, the $P(C_2)$, i.e. the Δ absolute configuration, was assigned to all the isolated $(-)$ ₅₈₉-*cis*, *cis*, *cis*-diastereoisomers as well as to the $(+)$ ₅₈₉-enantiomer with coordinated glycine.

I-11. RELATIONSHIP BETWEEN R_M -VALUES OF COBALT(III) COMPLEXES AND THE NUMBER OF CARBON ATOMS IN COORDINATED AMINOCARBOXYLATO LIGANDS

M. B. ČELAP, M. J. MALINAR, SOFIJA SARIĆ, T. J. JANJIĆ
and P. N. RADIVOJŠA

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

In one of our earlier papers we have reported that the R_f -values obtained by paper chromatography of coordination cobalt(III) complexes increase with increasing number of carbon atoms in coordinated α -aminocarboxylato ligands. Continuing these investigations, in this paper we have established a linear dependence of R_M -values of cobalt(III) complexes on the number of carbon atoms in coordinated aminocarboxylato ligands. Thus, it has been shown for the first time that the analogous regularity, previously established for homologous series of organic compounds, is valid also for coordination compounds. A total of 28 complexes belonging to three different classes of cobalt(III) compounds have been investigated, while chromatographic analysis was carried out with 7 different solvent mixtures.

I-12. COORDINATION COMPOUNDS OF COBALT AND NICKEL WITH S-METHYLTHIOSEMICARBAZIDE AND S-METHYLTHIOSEMICARBAZONE OF ACETONE

V. LEOVAC

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Novi Sad

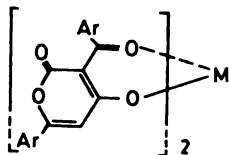
Coordination compounds of cobalt and nickel with S-methylthiosemicarbazide, $(CH_3-S-tsc)$ of the following formulae: $Co(CH_3-S-tsc)_3 \cdot I_3$, and $Ni(CH_3-S-tsc)_2 \cdot I_2$ respectively have been synthesized and investigated. The compounds of the same elements with S-methylthiosemicarbazone of acetone $(CH_3-S-tsac)$ of the following formulae $M(CH_3-S-tsac)_2 \cdot I \cdot CH_3COO$, where $M = Co(II)$ and $Ni(II)$, were synthesized and investigated as well. Magnetic investigations have shown that the complexes with S-methylthiosemicarbazide are diamagnetic, according to which the cobalt has the oxidation number 3^+ and his complex, logically, is of octahedral coordination, while the nickel complex is supposed to have a square-planar coordination. The $Co(II)$ and $Ni(II)$ complexes with S-methylthiosemicarbazone of acetone are paramagnetic and contain the metal ions in high-spin state.

**I—13. SYNTHESIS OF NEW METAL CHELATES
OF 6-ARYL-3-AROYL-4-HYDROXY-2-PYRONE
WITH Cu(II), Ni(II), Co(II) AND Mg(II)**

M. LAČAN, I. SUŠNIK-RYBARIKI, H. DŽANIĆ and E. MESIĆ

*Faculty of Technology, Zagreb, and College
of Aeronautical Engineering, Zagreb*

New metal chelates of the type ML_2 (I) were synthesized and their structure studied.



Ar = phenyl, tolyl,
anryl, thienyl

M = Cu(II), Ni(II),
Co(II), Mg(II)

The influence of the aryl ligand (L) and the nature of the metal on the synthesis and structure of metal chelates 6-aryl-3-aroyle-4-hydroxy-2-pyrone were investigated.

**I—14. PREPARATION OF A LIGHT SILICA
WITH A HYDROSILICATE BOND**

P. SAPUNOV and B. PAVLOVSKI

Faculty of Technology, Skopje

The preparation of a light unfired silica with a hydrosilicate bond is based on the ability of free SiO_2 to react with $Ca(OH)_2$ in the presence of water vapour at a definite pressure and temperature. In this paper a procedure is described for obtaining an unfired silica with a hydrosilicate bond from an opalized tufa from Strmoš near Štip. The product obtained has a volume weight less than 1.2 g/cm^3 , hence it may be classified as light unfired silica. The quantity of added CaO affects essentially the mechanical strength of the products obtained. As its percentage increases from 3 to 5% the crushing strength of the products obtained considerably increases. The form in which CaO is added, i.e. as lime hydrate or as lime milk, also influences the strength of the products.

**I—15. THE EFFECT OF A CdO—B₂O₃—SiO₂ GLASS
ON THE CHARACTERISTICS OF CERAMICS BASED
ON THE BaTiO₃—CaSnO₃ SYSTEM**

V. PANTOVIĆ, N. LEKOVIĆ and M. TOMIĆ

Ei — IR — Institute, Belgrade

The physico-chemical and dielectric characteristics of ceramics based on the BaTiO₃—CaSnO₃ system were tested by the addition of various quantities

of a substance which lowers the sintering temperature (a glass of the composition: 50% CdO — 30% B₂O₃ — 20% SiO₂). The addition of the glass in quantities ranging from 0 to 12% caused the lowering of the sintering temperature from 1425 to 930 °C, as well as a change of the dielectric characteristics of the ceramics. Namely, the dielectric constant at 25 °C decreases from 12000 to 650, while the parabola which represents the change of the capacity as a function of temperature in the range 0—85 °C changes its shape into a more flattened one.

I—16. CHARACTERIZATION OF A RHODIUM(III) COMPLEX OF ETHYLENEDIAMINE-N,N'-DIACETIC-N,N'-DI-3-PROPIONIC ACID

D. J. RADANOVIĆ and B. E. DOUGLAS

Faculty of Science, Kragujevac, and University of Pittsburgh, USA

One geometrical isomer of the rhodium(III) complex of ethylenediamine-N,N'-diacetic-N,N'-di-3-propionic acid (H₄EDDDA) has been prepared. Electronic absorption, i.r. and n.m.r. spectra were used to characterize the new isomer. It was found that the isolated isomer of a Rh(EDDDA)⁻ complex has *trans* (O₅) geometrical configuration. This was supported by the fact that the G rings of the complexes with EDTA-type ligands (G = the glycinate rings in the plane of the diamine ring; EDTA = ethylenediaminetetraacetate ion) are more strained than the R rings (R = the glycinate rings lying out of G plane) so that the EDDDA ligand preferentially forms isomers having six-membered rings in the G plane.

II. PHYSICAL CHEMISTRY

II—1. INTERPRETATION OF MOLECULAR INTERACTIONS IN NON-IDEAL TERNARY NONELECTROLYTE SYSTEMS BY AN ANALYSIS OF THE EMPIRICAL CORRELATION OF EXCESS VOLUME

N. RADOJKOVIĆ, A. TASIĆ, D. GROZDANIĆ, B. ĐORĐEVIĆ
and D. MALIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, and Faculty
of Mechanical Engineering, Niš*

Theoretical prediction of excess volume of nonideal binary liquid mixtures is more or less satisfactory in determining the sign and order of magnitude of this property. In ternary systems such an approach is much more complex and unreliable, so that empirical methods of predicting, based on experimental binary data, have to be used. However, if significant interactions between the constituents occur, considerable errors may be made in expressing excess volume of ternary systems in terms of binary contributions only. Hence, the experimental ternary excess volume data should be taken into consideration, as well. In this report it is shown that the results of empirical correlation of sets of binary and ternary experimental data may be valuable for interpreting the interactions between the molecules in such systems. This approach is quantitatively analysed for the case of a real ternary nonelectrolyte system.

II—2. THE INFLUENCE OF MOLECULAR PARAMETERS ON THE DETERMINATION OF CONSTANTS IN THE EQUATIONS OF STATE FOR THE CALCULATION OF THERMODYNAMIC QUANTITIES OF PURE SUBSTANCES AND THEIR MIXTURES

A. MIHAJLOV, B. ĐORĐEVIĆ and A. TASIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade,
and Faculty of Technology, Novi Sad*

The thermodynamic properties of pure substances are determined by intermolecular forces acting between their molecules. Similarly, the thermodynamic properties of a mixture depend on intermolecular forces between the unlike molecules. The purpose of the present work is to study the influence of molecular parameters such as intermolecular distance, permanent electric moment, chain length, hydrogen bonding, „chemical“ interaction parameter etc. on the determination of constants in the equations of state for real gases.

II-3. PREDICTION OF EQUILIBRIUM DATA FOR THE ETHYLENE — POLYETHYLENE SYSTEM AT HIGH PRESSURES

V. BOGDANOVIĆ, B. ĐORĐEVIĆ, A. TASIĆ and D. GROZDANIĆ

*The Chemical Industry, Pančevo, and Faculty of Technology
and Metallurgy, Belgrade*

In this work the methods of calculating the equilibrium parameters of the ethylene-polyethylene system at high pressures are considered. The advantages and shortcomings of methods based on empirical and theoretical approach are shown, and the influence of the characteristic parameters of polymer systems on predicted data is analyzed.

II-4. CHEMICAL EFFECTS OF THE RECOIL REACTION IN SOLID SYSTEMS

O. Ž. JOVANOVIĆ-KOVAČEVIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

In order to determine the nature of changes occurring as a result of the recoil reaction in solid systems, sodium trimetaphosphate was exposed to thermal neutron irradiation. After irradiation in a reactor the samples were thermally treated and analyzed by high-voltage paper electrophoresis. It was demonstrated that as a result of the (n, gamma) reaction a spectrum of nine ^{32}P -labelled compounds is obtained in which the phosphorus is mostly present in a higher oxidation state. The identified chemical forms show that the radioactive ^{32}P cleaves the chemical bond with the parent molecule so that the upper limit for retention does not exceed 4% of the total ^{32}P activity. It is also shown that neutron and gamma-ray doses and postirradiation heating strongly affect the distribution of ^{32}P in the various chemical forms.

II-5. AN INVESTIGATION OF PHASE SEPARATION IN THE LEAD — BORATE SYSTEM

O. MILANKO, LJ. RADONJIĆ and M. JANČIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

The conditions for preparation of a lead borate glass and the possibilities of phase separation in the glass were investigated. It was shown that phase separation during preparation could be avoided only in the glasses with more than 42 wt. % of PbO . In the course of heat treatment the glass became phase separated, and the resulting two-phase structure consisted of a highly interconnected lead-rich phase.

II—6. SORPTION OF ^{60}Co ON AN ILLITE CLAY

LJ. KNEŽEVIĆ and O. JANKOVIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

Sorption of $^{60}\text{Co}^{++}$ on an illite clay under batch equilibration and column-flow conditions was investigated in relation to the pH of solution and contact-time between phases. The mechanism of $^{60}\text{Co}^{++}$ sorption is discussed on the basis of the results obtained in the present work and data published previously.

II—7. THE INFLUENCE OF MACROPOROSITY ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF ACTIVATED CARBON

N. MIRKOVIĆ

Military Technical Institute, Belgrade

The mechanical properties of granulated activated carbon produced out of different raw material (coal, coconut shell, plum stones, wood) were investigated in relation to macroporosity of activated carbon. The results obtained show that the mechanical properties considerably decrease as the volume of macropores increases (the pore radii exceeding 10^3 \AA). This dependence is also evident from the shape of the characteristic integral and differential curves of the volume distribution over the magnitudes of the radii of these pores. A decrease in the volume of macropores, caused by a subsequent adsorption (synthesis) of some other solid adsorbents such as silica gel, considerably enhances the mechanical properties of activated carbon, while the volume of micropores, i.e. the space of adsorption, does not decrease.

II—8. AN INVESTIGATION OF SORPTION OF HYDROGEN SULPHIDE FROM NATURAL GAS ON ACTIVATED CARBON

P. ARANĐELOVIĆ and Z. ČUK

Chemical Industry, Pančevo

Comparative tests were made of sorption of hydrogen sulphide from natural gas on commercial activated carbons impregnated with copper oxide and iron oxide. The sorption was carried out at room temperature and a pressure of 8.16 atm. at a space velocity of the gas of $2300 \pm 50 \text{ h}^{-1}$ and a partial pressure of hydrogen sulphide of 0.04 atm. Regeneration was done with nitrogen at a temperature $208 \pm 2^\circ$ and atmospheric pressure. The influence of H_2S partial pressure on the sorbed quantities was studied under conditions such that sorbed quantities practically ceased to be independent on the number of saturation-regeneration cycles. It was shown that the regeneration of activated carbon with regard to hydrogen sulphide cannot be carried out successfully and in considering the sorption capacity of activated carbon, only the quantity sorbed up to the first saturation should be taken into consideration. Under the conditions examined, the activated carbon impregnated with copper oxide proved to be a better sorbent than carbon impregnated with iron oxide.

II-9. ADSORPTION OF A NONIONIC EMULSIFIER ON THE SURFACE OF PARTICLES IN O/W EMULSIONS

LJ. ĐAKOVIĆ, P. DOKIĆ and I. VRANIĆ

Faculty of Technology, Novi Sad, and HINS, Novi Sad

Adsorption of a nonionic emulsifier, polyoxyethylene sorbitan monooleate (Tween 80), was investigated on the surface of particles of 50 and 70% emulsions of paraffin oil in water. The Tween 80 concentration in the investigated emulsions amounted to 0.125 — 2% in 70% emulsions, and 0.7 to 5.7% in 50% ones. The oil particles were separated from the emulsions by centrifugation and from the remaining solution the unadsorbed amount of emulsifier was determined gravimetrically with barium phosphorotungstic acid. The diameter of paraffin oil particles in the emulsions varied from 2 to 13 μm , while the specific surface area was 0.4 to 2.4 m^2/cm^3 . It was found that on the boundary surface of emulsion particles a quantity of 1.87×10^{-3} g of Tween 80 was adsorbed per m^2 , and that the surface occupied by one molecule of Tween 80 on the particle was 154 \AA^2 . It turned out that this surface is independent of the mean diameter of emulsion particles, and on both the oil and Tween 80 concentrations.

II-10. THE KINETICS OF SURFACE REACTIONS ON Al_2O_3

S. KOKORA and S. VELJKOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade

The formation and reactivity of surface —Al—OH complexes on Al_2O_3 were investigated in aqueous suspensions of the oxide at $\text{pH} < 4$. The reaction kinetics suggests that —Al—(OH)₂ complexes may be formed initially. The equilibration of the complexes is described, in relation to pH, buffers, grain geometry, and the presence of Al^{3+} ions on the surface of Al_2O_3 . Some indications of the presence of agglomerates and complex polymers are discussed. Relative pK values are given.

II-11. A STUDY OF THE PHENOMENON OF REACTION DIFFUSION IN THE Mn—Ge SYSTEM

M. RADOJKOVIĆ, M. JANČIĆ and LJ. RADONJIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

The mechanism of formation of new phases in the Mn—Ge system was studied in a definite temperature range for definite times. The newly formed phases in the process were identified and the mechanism of their formation was determined by microscopy and X-ray examination.

II—12. AN INVESTIGATION OF FORMATION NEW PHASES IN THE Ni—P SYSTEM

V. ALIMPIĆ, M. JANČIĆ and I. ORLOVIĆ

IRI-EI, Zemun Polje and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

The kinetics and mechanism of formation of new phases in the Ni—P system were investigated by diffusion treatment of the samples at different temperatures and times. The mechanism of formation of new phases was determined on the basis of investigations with a microscope and an electron microprobe and by X-ray analysis. The range of temperature stability and the rate of growth of the new phases formed were determined.

II—13. DOUBLE-PHASE BUFFER SYSTEMS

T. J. JANJIĆ and E. B. MILOSAVLJEVIĆ

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

In this work double-phase buffer systems were investigated. Such systems have not so far been described in the literature. They are made of two phases: one is an aqueous (buffered) phase and the other is a less polar water-insoluble phase which serves only as a deposit for one of the components of the acid-base pair. From theoretical considerations it has been inferred that a maximum value of the buffer capacity (β_{\max}), regardless of the buffer type (molecular acid/anionic base or cationic acid/molecular base), will be at:

$$\text{pH} = \text{p}K_a^{\text{app}},$$

where K_a^{app} is a function of the acidic dissociation constant and the partition ratio. It follows that double-phase buffers have two important advantages over the classical single-phase ones: 1. With the same acid-base pair the pH-value at which the buffer capacity has its maximum can be varied with variation of experimental conditions; 2. Acids and bases which are practically insoluble in water can also be used for preparing double-phase buffers. The results of our theoretical considerations were confirmed by experiments performed on systems containing acid-base pairs of the following acids: n-caproic, p-nitrophenol and the n-hexylammonium ion with 1-octanol or 1-pentanol as the organic phase.

II—14. RESONANCE PROPERTIES OF ELECTROCHEMICAL CELLS CONNECTED TO AN INDUCTION COIL

V. D. JOVIĆ, A. R. DESPIĆ and M. ĐOROVIĆ

Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Science and Arts, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade and Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

In earlier communications three resonance parameters (the resonance frequency, w_r , and amplitude, A_r , as well as the frequency of return of the amplitude to the initial value, w_1) have been used for identification of electrode process

and electrical double layer properties. In the present work an attempt is made to define some new criterial dependences for determining the type of control of the rate of the electrochemical process occurring at the electrode. It has been found that such functional relations are $(1/w_1^2) = f(L)$ and $w_0^2 = f(1/L)$, where w_0 is the frequency at which the reactive impedance component crosses zero and L is the inductance of the coil attached to the cell. They not only enable the electrode parameters to be determined more easily than before, but also their shape reflects the type of control of the electrode process. Linearity of the relationships is indicative of activation control. A computer modelling confirmed the validity of the derived equations. An experimental investigation of an electrochemical system (Fe^{2+}/Fe^{3+} redox system on Pt) gave the results in accordance with the theory.

II—15. ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOME NEW TERNARY AND QUATERNARY ALLOYS WITH ALUMINIUM AS THE BASE METAL

B. JOVANOVIĆ, S. ZEČEVIĆ, D. DRAŽIĆ and A. R. DESPIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

In an earlier work binary alloys Al—In, Al—Ga and Al—Tl, with small amounts of the alloying component (about 0.1%), have been investigated and it has been shown that they have outstanding electrochemical activity, some with a satisfactory faradaic yield in anodic dissolution (99.5% for Al—In) and corrosion stability in NaCl solution. Further investigations have been concerned with ternary alloys Al—In—Ga, and Al—Tl—In as well as with the quaternary alloy Al—Tl—In—Ga, which have not been reported in the literature so far. The investigations involved the following: open circuit potential measurements, polarization characteristics, faradaic yield in anodic dissolution as well as the the corrosion stability. Some alloys have been found to represent a better compromise, from the point of view of practical application, than the corresponding binary alloys.

II—16. THE INFLUENCE OF IRON CONCENTRATION IN ELECTROLYTE AND OF THE CATHODIC CURRENT DENSITY ON CHEMICAL COMPOSITION OF DECORATIVE ELECTROLYTIC NICKEL-IRON ALLOY, CATHODIC POLARIZATION, CATHODIC CURRENT EFFICIENCY AND PROTECTIVE PROPERTIES ON STEEL IN A DECORATIVE SYSTEM OF COPPER-NICKEL/IRON NICKEL MICROPOR. — CHROMIUM COATINGS

G. A. DUNKIĆ and D. Đ. KRSTIĆ

Zavodi „Crvena zastava“ Kragujevac, OOUR „Zastava razvoj“

The chemical composition of an electrolytic nickel/iron alloy, the cathodic current efficiency and the corrosion protection of iron in a system of copper — nickel/iron-nickel microporchrom in CASS — test were tested. An increase of concentration of Fe^{2+} in electrolyte of 0—5 g/l increases the iron content in the coating by 0—30% thus reducing the protective properties of Ni/Fe alloy. An increase of cathodic current density by 2—20 A/dm² reduces the iron content in

the alloy from 9.3% to 4.4% and, with an increase of current efficiency from 76% to 93%, improves the alloy protective properties. An increase of Fe^{2+} concentration from 1—5 g/l shifts the cathodic polarization toward electronegative values. The percentage ratios of nickel to iron in alloy and in alloy corrosion products are very close.

II—17. ELECTROCATALYSIS BY FOREIGN METAL MONOLAYERS: OXIDATION OF FORMIC ACID ON PALLADIUM

R. R. ADŽIĆ, LJ. V. MITROVIĆ, M. D. SPASOJEVIĆ
and A. R. DESPIĆ

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

Catalytic effects of foreign metal monolayers deposited at underpotentials have been found also in the case of oxidation of formic acid on palladium. Palladium is known to form no strongly bound intermediate in oxidation of HCOOH , but the self-poisoning of this reaction is found, which is caused most probably by the species $\text{C}(\text{OH})_2$. The submonolayers of Pb, Bi, Cd, Ag, Cu exhibited considerable catalytic effects, while Tl caused the inhibition. The catalytic effects have been explained in terms of the „third body“ effect, while the effect of Tl is not yet elucidated.

II—18. A STUDY OF THE PLATINUM — SUPPORT INTERACTION OF REFORMING CATALYSTS

P. PUTANOV, M. JOVANOVIĆ and O. SELAKOVIĆ

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

The existence of an alumo-chloro-platinum complex in a certain number of mono- and bimetallic platforming catalysts was investigated in order to study the platinum — support interaction. The samples were treated by an extraction in acetylacetone for 6 hours and the platinum-alumina complex was detected by a colorimetric method. The results indicate that platinum behaves differently on mono- and bimetallic catalysts.

II—19. AN INVESTIGATION OF REDUCED CATALYSTS FOR STEAM — METHANE CONVERSION

B. R. ALEKSIĆ, B. D. ALEKSIĆ, N. N. JOVANOVIĆ and M. J. DOŠEN

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

The properties of reduced samples of steam — methane conversion catalysts, obtained by various procedures, have been compared. The effect of the catalyst preparation method on the change of the physical and structural properties of the catalysts during the first reduction by hydrogen, as well as during the reduction after their use in the catalytic process, has been noticed.

II—20. CONDITIONS OF THE ACTIVATION PROCESS OF A VANADIUM CATALYST

P. PUTANOV, V. DJUKANOVIĆ and G. VALČIĆ

*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade,
and Faculty of Technology, Novi Sad*

The activation process of a nonsulphatized type of vanadium catalyst, performed by interaction with SO_2 , was studied. Special emphasis was laid on the correlation of the temperature conditions and the gas phase composition (SO_2 , SO_3 , N_2 , and O_2) with the changes in chemical and phase composition of catalysts, as well as with those in its porous structure and activity in the reaction of SO_2 oxidation.

II—21. THE COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF LOW-TEMPERATURE AND THERMO-RESISTANT TYPES OF VANADIUM CATALYST FOR SO_2 -OXIDATION

P. PUTANOV, B. ĐUKANOVIĆ, M. DOJČINOVIĆ and G. VALČIĆ

*Faculty of Technology, Novi Sad and Institute of Chemistry,
Technology and Metallurgy, Belgrade*

In order to find out the optimum range of use of low-temperature and thermo-resistant types of vanadium catalyst in the process, their activity and thermostability were studied at different degrees of conversion, SO_2 concentration and temperature. The results obtained enabled us to estimate the efficiency of use of these types of catalysts in the various stages of the multilayer contact apparatus.

II—22. AN INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE K/V MOLAR RATIO AND DURATION OF THERMAL TREATMENT ON THE INTERACTION RATE OF THE ACTIVE LAYER AND SUPPORT IN THE V_2O_5 — K_2SO_4 — SiO_2 SYSTEM

P. PUTANOV and M. GENOVA

Faculty of Technology, Novi Sad

A model system of the vanadium catalyst for SO_2 oxidation, V_2O_5 — K_2SO_4 — SiO_2 , was studied in order to investigate in more detail the interaction between the active layer and support at their interface. The formation of two interlayers, as a result of this interaction, was observed in a series of model system samples with various K/V molar ratios, treated at high temperatures over different time intervals. The kinetics of this process as a function of system composition and duration of the heating was examined. A detailed investigation was performed of the interlayer growth rate as a function of the period of thermal treatment, in the system with the K/V ratio at which the interaction proved to be the fastest. It was established that at this ratio, which is characteristic of the majority of industrial vanadium catalysts, the interaction between the active layer and support occurs also at working temperatures of real systems.

II—23. AN INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF INCREASED TEMPERATURES AND DIFFERENT ATMOSPHERES ON THE STRUCTURE OF $\text{CoO—MoO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ AND $\text{NiO—MoO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ CATALYSTS FOR HYDRODESULPHURIZATION

P. PUTANOV and R. MARINKOVIĆ-NEDUČIN

Faculty of Technology, Novi Sad

For better understanding of the structure of hydrodesulphurization catalysts, an investigation of changes of the phase composition and texture of the catalysts under the influence of increased temperatures in different atmospheres was undertaken. The catalysts were treated in oxidation and reduction atmospheres over the temperature range 200—700 °C. Structural changes were analyzed by means of derivatography, IR spectroscopy and dynamic low-temperature nitrogen adsorption.

II—24. A MORE DETAILED INVESTIGATION OF STRUCTURAL CHANGES OF HYDRODESULPHURIZATION CATALYSTS BY THE USE OF MODEL SYSTEMS

P. PUTANOV and R. MARINKOVIĆ-NEDUČIN

Faculty of Technology, Novi Sad

In order to gain a deeper insight into the nature and causes of changes of the phase composition and texture of $\text{CoO—MoO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiO—MoO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ catalysts for hydrodesulphurization, three-component model systems, subjected to the same treatment as the real catalysts, were investigated. The results obtained indicate that, beside an increased temperature and atmosphere, the structure of the support may effect the inter-correlated changes of phase composition and texture.

II—25. AN INVESTIGATION OF THE TEXTURAL PROPERTIES OF THE THREE-COMPONENT MODEL SYSTEM $\text{CuO—ZnO—Al}_2\text{O}_3$ AS A MODEL SYSTEM OF LOW-TEMPERATURE CO SHIFT CATALYST

P. PUTANOV and G. LOMIĆ

Faculty of Technology, Novi Sad

The correlation between the changes in phase composition and textural properties occurring during catalyst exposure to high temperatures and different atmospheres has been studied by analyzing the textural properties of a three-component model system of this catalyst exposed to these influences. The model system, prepared by the method of common alkaline precipitation of the basic components in the atomic ratio of $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Al} = 1 : 0.4 : 0.1$ corresponding to the composition of a usual industrial catalyst, was investigated in an atmosphere of air and hydrogen over the temperature range 100—700 °C. The obtained results

on the changes of specific surface and porous structure were correlated with those of preliminary investigations of the phase transformations of this model system under identical conditions.

II—26. INVESTIGATION OF THE SYSTEMS HYDOXYBENZENES — SULPHURIC ACID

D. VESELINOVIĆ, D. MARKOVIĆ, D. JOVANOVIĆ and M. JEREMIĆ

Faculty of Science, Belgrade

In order to investigate reactions of monohydroxybenzene and 1,4-dihydroxybenzene with concentrated sulphuric acid, ^1H —NMR, ^{13}C —NMR, IR and UV spectra of the systems were recorded and analyzed. The IR and NMR spectra were recorded of 1.8 to 2.0 M solutions in 96% H_2SO_4 . The concentration range covered in the UV recordings was from pure aqueous solutions up to concentrated H_2SO_4 , with concentrations of the hydroxybenzenes of $(1-2) \times 10^{-4}$ M. In all the investigated cases time-changes were followed. From the obtained data it was concluded that the sulphonation process, with an expressed tendency for polymer formation, takes place with both agents.

II—27. INVESTIGATION OF THE HYDROXYBENZENE — CONCENTRATED SULPHURIC ACID REACTION

D. VESELINOVIĆ and D. MARKOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade

The reaction between hydroxybenzenes (phenol and hydroquinone) and sulphuric acid of 65 to 95% was investigated spectrophotometrically. The rate constants, half life, and reaction order of the phenol and hydroquinone reactions with sulphuric acid were determined by measuring changes of absorbances in corresponding u.v. spectra. The kinetic data obtained earlier were tested and compared by means of complexing reactions with Mo, Ti, and W. Changes in the visible part of spectrum were followed.

III. ANALYTICAL CHEMISTRY

III—1. A COMBINED POTENTIOMETRIC AND COULOMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF pK VALUES OF BASES IN ACETIC ANHYDRIDE

V. VAJGAND, R. DŽUDOVIĆ and R. MIHAJLOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade, and Faculty of Science, Priština

A method was developed for determination of pK values of bases in acetic anhydride by coulometric titration of the base to be investigated with H⁺ ions generated at a H₂/Pd electrode, the potential changes being followed by a glass electrode — mercurous acetate electrode couple. A 0.4 M NaClO₄ solution was used as supporting electrolyte, and measurements were made at a temperature of 25.0 ± 0.1 °C. The calculation of pK values was performed by comparison of half-neutralization potentials vs. pyridine, whose pK value of 3.70, found in literature, was accepted as a reference. By the method described, the following pK values were obtained: for 8-hydroxy-quinoline 4.60 ± 0.00; for quinoline 3.86 ± 0.01, and for triethyl amine 3.54 ± 0.01.

III—2. INVESTIGATION OF THE CONDITIONS FOR COULOMETRIC REDOX TITRATIONS OF HYDRAZINE AND ITS DERIVATIVES IN SOME NON-AQUEOUS SOLVENTS

V. VAJGAND, T. PASTOR and V. ANTONIJEVIĆ

Faculty of Science, Belgrade

The conditions for a quantitative electrogeneration of some oxidizing agents in non-aqueous solvents were examined. Coulometric redox titration methods for the determination of hydrazine and its derivatives with lead(IV) acetate or manganese(III) acetate in acetic acid at room and higher temperatures were developed on the basis of the results obtained. Besides, some other possibilities of determining the same compounds with generated halogens in acetic acid and in some other solvents were investigated. The end-point is detected by biamperometric, photometric, and potentiometric methods. The errors in determination of milligram quantities of substances by direct titration at room temperature do not exceed ± 2%.

III—3. APPLICATION OF ELECTROCHEMICALLY GENERATED OXIDIZING AGENTS FOR COULOMETRIC DETERMINATION OF THIOCOMPOUNDS IN NON-AQUEOUS MEDIA

hukun
V. VAJGAND, T. PASTOR and V. ANTONIJEVIĆ

Faculty of Science, Belgrade

Coulometric titration methods in non-aqueous media have been developed for the determination of milligram amounts of thiocompounds with generated manganese(III) acetate. Good results are obtained at room temperature by direct titration or retitration of thioglycol, thiosalicylic and thiomalic acids, the oxidation proceeding up to corresponding disulphide compounds. The errors did not exceed $\pm 2\%$. The behaviour of thiocompounds, which react slowly at room temperature with the above mentioned agent, has been examined at higher temperatures. These compounds have also been determined with generated lead(IV) acetate in order to compare their behaviour with the given oxidizing agents. The end-point in direct determinations was detected by the potentiometric method, while in retitration, beside the method described, the biamperometric method gave satisfactory results.

III—4. THE EFFECT OF POLARIZATION VOLTAGE OF BISMUTH ELECTRODES ON THE SHAPE OF BIAMPEROMETRIC TITRATION CURVES

B. D. VUČUROVIĆ and M. S. JOVANOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

Continuing our previous investigations of the possibility of applying a bismuth electrode pair as an end-point indicator for coulometric determinations of acids in non-aqueous solutions, the influence was examined of DC voltage between 0 and 600 mV applied to the pair on the shape of the obtained titration curves and the location of the titration and point. It turned out that voltages ranging from 100 to 300 mV enable one to obtain best results in relation to the non-aqueous solvent used.

III—5. A KINETIC DETERMINATION OF TRACES OF MOLYBDENUM-(VI) AND TUNGSTEN(VI) BASED ON THEIR CATALYTIC EFFECT ON THE OXIDATION OF AZORUBIN S BY HYDROGEN PEROXIDE

M. A. SEKHETA, G. A. MILOVANOVIĆ and T. J. JANJIĆ

Faculty of Science, Belgrade

A new kinetic method is proposed for the determination of trace amounts of molybdenum(VI) and tungsten(VI) based on their catalytic effect on the hydrogen peroxide oxidation of Azorubin S in alkaline solutions. The kinetics of the proposed indicator reaction catalyzed by molybdenum(VI) and tungsten(VI) has been studied and corresponding kinetic equations have been derived. On the basis of the results obtained, the optimal experimental conditions have been estab-

shed for the determination of the metal ions mentioned above. The reaction rate was followed colorimetrically and the differential modification of the tangent method was applied. Molybdenum(VI) and tungsten(VI) were determined at concentrations ranging from 2.74×10^{-2} to 16.44×10^{-2} $\mu\text{g/ml}$ and from 5.88 to 44.12 $\mu\text{g/ml}$, respectively, with a standard deviation amounting up to 8,8% and 5%, respectively.

III—6. POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF ALUMINUM IN QUARTZ SAND AND SILICATE ORES

M. TOMAŠEVIĆ-ČANOVIĆ and D. PUPEZIN

Institute of Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Belgrade

A potentiometric method for the determination of aluminum in quartz sand and silicate ores using a fluoride ion electrode has been developed. After determination of SiO_2 , an aliquot is taken from the solution, and an acetate buffer (pH 5) and ethyl alcohol (in a quantity exceeding 50% of the total volume) are added to it. The solution is titrated with 0.1 M NaF to the end point, which is sharp in alcoholic medium. With the larger amount of alcohol in the solution the potentiometric change is sharper. A fluoride ion electrode and a calomel electrode are used as an electrode couple. In this medium a stable AlF_6^{3-} complex is formed, hence the method is a very sensitive one. The lower limit of determination in quartz sand is 0.01% of Al. The presence of elements in the following ratios interferes with aluminum determination: Ca : Al > 15; Mg : Al > 10; Fe : Al > 50; Ti : Al > 8, while Mn and Cu do not interfere up to a hundred-fold excess of these ions. The errors are up to $\pm 5\%$.

III—7. DETERMINATION OF FLUORINE IN BAUXITE, ALUMINA AND RED MUD WITH A FLUORIDE ELECTRODE

M. TOMAŠEVIĆ-ČANOVIĆ and D. PUPEZIN

Institute of Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Belgrade

A direct method for the determination of fluorine in bauxite, alumina and red mud using a fluoride ion-selective electrode has been developed. The sample is fused in an iron crucible in a mixture of Na_2O_2 and Na_2CO_3 (6 : 4) and then leached in water. After filtration an aliquot is taken, acidified with hydrochloric acid to a slightly acid reaction, and a solution of complexing reagent and buffer (pH 5.4) is added to it. The potential of the fluoride electrode is measured directly. For complexing of aluminum, diaminocyclohexanetetraacetic acid (DCyTA) is used. The content of aluminum in the measured solution should not be higher than 7.4×10^{-3} M. Under these conditions the lower limit for determination of fluorine is 0.005%, with an error up to $\pm 10\%$. The same procedure is available for determination of fluorine in bauxite and red mud. Iron and some cations interfering with fluorine determination are also complexed under conditions.

III—8. DETERMINATION OF ULTRAMICRO AMOUNTS OF Co(II) BY OXIDATION OF SODIUM-1,2-NAPHTHOQUINONE-4-SULPHONATE (2-THIOSEMICARBAZONE) WITH HYDROGEN PEROXIDE

R. IGOV, V. VAJGAND, M. JAREDIĆ and T. PECEV

Faculty of Science, Priština, Faculty of Science, Belgrade, Faculty of Philosophy, Niš

A new catalytic reaction is proposed and a kinetic method is worked out for the determination of ultramicro quantities of Co(II), based on its catalytic effect on oxidation of sodium-1,2-naphthoquinone-(2-thiosemicarbazone)-4-sulphonate (NHST) with hydrogen peroxide in phosphate buffer solution. The optimal conditions for the reaction were found to be: pH 6.2—6.5; 0.4 M H₂O₂; 8 × 10⁻⁵ NHST. From plots of the reaction rate *vs.* concentration, kinetic equations were derived for both the catalyzed and noncatalyzed process. When photocolourimetric method is used to follow the reaction rate, amounts of 5 × 10⁻⁹ to 5 × 10⁻⁸ g/ml of Co(II) can be determined. The relative error in determination of Co(II) quantities ranging from 4 × 10⁻⁸ to 7 × 10⁻⁹ g/ml was found to lie between 4 and 10%. The integral variant of the tangent method was used for kinetic data evaluation. A procedure is proposed for masking Cu(II) ions to prevent them from interference with the reaction. The selectivity of the method was checked by adding various other ions to the system investigated. It turned out that most of the added ion species do not interfere with the determination of Co(II) by this method.

III—9. DETERMINATION OF ULTRAMICRO QUANTITIES OF Co(II) BY ITS CATALYTIC EFFECT ON OXIDATION OF 1,4-DIOXYANTRAQUINONE WITH HYDROGEN PEROXIDE

R. IGOV, V. VAJGAND, M. JAREDIĆ and G. MILETIĆ

Faculty of Science, Priština, Faculty of Science, Beograd and Faculty of Philosophy, Niš

1,4-Dioxyantranquinone (quinizarine) which has a blue-violet colour in a strongly alkaline solution yields by oxidation with H₂O₂ a colourless compound. This reaction proceeds much more rapidly in the presence of traces of Co(II) as catalyst. By the use of photocolourimetric method to follow the reaction rate, a quantitative method for the determination of ultramicro amounts of Co(II) has been developed. In a borate buffer solution the optimal conditions for the reaction were found to be: pH 12.2, 1.2 × 10⁻² M H₂O₂, and 1 × 10⁻⁴ M quinizarine. Under these conditions Co(II) quantities ranging from 3 × 10⁻⁸ to 5 × 10⁻⁹ g/ml can be determined. The kinetic data were evaluated by the integral variant of the tangent method; the kinetic equations and the rate constants were derived for both the catalyzed and the noncatalyzed reaction at 25 °C. The minimal observable concentration was calculated by the Yatzimirski method to be 2.4 × 10⁻⁹ g/ml. Many of the various foreign ions investigated practically do not influence the reaction rate, But NH₄⁺, Mn²⁺ and Ni²⁺ have a small inhibitory effect, while Mg²⁺, Fe³⁺ and Fe²⁺ have rather strong inhibitory effects. In the presence of EDTA only the noncatalytic reaction takes place.

III—10. AN INVESTIGATION OF A NUTRIENT SOLUTION FOR GROWTH OF *ZEA MAYS* BY ION-SELECTIVE ELECTRODES

V. KRSNIK-FURTULA, Č. RADENOVIĆ and D. VESELINOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade, and Maize Research Institute, Belgrade

A possible application of potassium, ammonium, nitrate and chloride selective electrodes for following changes in the activity of specific ions in a nutrient solution was investigated. This nutrient solution consisting of the following components: NH_4NO_3 , KCl , KH_2PO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is considered as the optimal medium for the growth of the *Zea mays* plant. The results are presented on the change in the activity of certain ions in the nutrient solution in relation to the activity of the remaining types of ion present in the solution. These results were applied for following the exchange of the ions quoted in the system: nutrient solution — *Zea mays* plant.

III—11. AN INVESTIGATION OF THE CALCIUM AND MAGNESIUM ION UPTAKE DYNAMICS IN A SYSTEM COMPOSED OF A NUTRITIVE SOLUTION AND THE ROOT OF A *Zea mays* PLANT BY ION-SELECTIVE ELECTRODES

M. RATKOVIĆ-SJAUŠ, Č. RADENOVIĆ and M. ŠUŠIĆ

Faculty of Science, Belgrade, and Maize Research Institute, Belgrade

The theoretic principles and the method of operation of calcium and magnesium ion-selective electrodes are given. A possible application of these electrodes is examined for tracing the changes in the activity of corresponding ions in a system composed of *Zea mays* plant root and a nutritive solution (medium for the growth of higher plants). The results obtained on the change in the activity of Ca^{++} and Mg^{++} as a function of time and plant development phase can be utilized for the study of the ion uptake process in the quoted system.

IV. CHEMICAL ENGINEERING

IV—1. A SIMPLIFIED RAYLEIGH EQUATION AS A BASIS FOR THE CALCULATION OF BATCH MULTICOMPONENT DISTILLATION

G. POPOVIĆ and D. SIMONOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

The separation of a three-component mixture, aniline, N-ethylaniline and N-diethylaniline, was determined by a calculation procedure in relation to the number of plates of the column and chosen reflux ratio. A simplified Rayleigh equation served as a model of calculation, i.e. a constant relative volatility was assumed. Special attention was paid to shortcomings and limitations of this method of calculation. The reasons for the appearance of divergence in α/β coefficients were established and a way of avoiding it was found. This method of calculation is completely automated in the form of a FORTRAN program. It can be used for different conditions of distillation by simple changing of relevant data.

IV—2. A RADIATION SHAPE FACTOR INTEGRATOR WITH AN OBLIQUE SCALE

M. ĐURIĆ, R. PAUNOVIĆ and M. NOVAKOVIĆ

Faculty of Technology, Novi Sad

A new instrument is reported for shape factor determination for radiation exchange between a finite and an infinitesimal surface. The underlying principle for the shape factor measurement with this instrument is based on a single optical projection of points of radiation intercepting surface contour onto an oblique axis coplanar with the normal to the infinitesimal surface. The range of measurements covers values from 0 to 1 for the shape factor. The error is estimated analytically. A comparison of measured and calculated values of shape factors shows a good agreement between them.

IV—3. AN INVESTIGATION OF THE MURCH EQUATION BY EXPERIMENTAL DETERMINATION OF H.E.T.P. IN A LABORATORY PACKED DISTILLATION COLUMN

J. SAVKOVIĆ-STEVAŃOVIĆ, D. SIMONOVIĆ and G. POPOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

Experimental H.E.T.P. was determined in a laboratory packed column for distillation at total reflux, for different pressure drops and vapor velocities through the column. In the present paper, the results obtained are presented mathematically and graphically. On the basis of these experimental results the constants of the Murch equation were determined. Average values of the constants were found for several experiments. In the paper, a comparative analysis is given of the H.E.T.P. results with those obtained by computation using the Murch equation and our own empirical equation.

IV—4. RIGOROUS AND APPROXIMATE MODELS FOR THE CALCULATION OF MINIMUM REFLUX RATIO IN DISTILLATION OF MULTICOMPONENT MIXTURES

J. SAVKOVIĆ-STEVAŃOVIĆ, G. POPOVIĆ and D. SIMONOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

The paper presents algorithms of numerical solutions in calculations of the minimum reflux ratio in distillation of multicomponent mixtures in terms of Colburn's and Underwood's rigorous models and the other known approximate models: The algorithm of Colburn's rigorous model was modified and its solution was automated by means of a programme on a digital electronic computer. The algorithms of the numerical solutions of all the models have been written in FORTRAN IV and executed on an IBM 1130 computer. With the aim of investigating experimentally the multicomponent distillation on a laboratory column the minimum reflux ratio for different specifications of key components was calculated.

IV—5. CONTINUOUS FLOTATION OF COPPER HYDROXIDE

Ž. ŽIVANOV, E. KARLOVAC and D. MIŠKOVIĆ

Faculty of Science, Novi Sad

An experimental investigation is presented of the continuous flotation of copper hydroxide using the anionic surfactant sodium *p*-dodecylbenzene sulphonate as collector. The influence of retention time on the recovery of copper hydroxide and the collector was investigated. The material balance of the process investigated is given.

IV—6. THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE FLOTATION OF COPPER HYDROXIDE WITH SODIUM PARADODECYLBENZENE SULPHONATE

Ž. ŽIVANOV, D. MIŠKOVIĆ and R. FILIPOVIĆ

Faculty of Science, Novi Sad, and Faculty of Philosophy, Niš

The effect of temperature on the flotation of copper hydroxide using sodium paradodecylbenzene sulphonate was investigated. The heats of the recovery of copper hydroxide and the reagent in the flotation process were calculated.

IV—7. THE EFFECT OF pH AND SODIUM *p*-DODECYLBENZENE SULPHONATE ON THE PARTICLE SIZE OF COPPER HYDROXIDE

Ž. ŽIVANOV, N. NIKOLIĆ, D. MIŠKOVIĆ,
R. FILIPOVIĆ and E. KARLOVIĆ

Faculty of Science, Novi Sad

The effect of pH and of the *p*-dodecylbenzene sulphonate addition on the size of copper hydroxide particles was investigated. The size of the particles was measured with a microscope. The results showed that the particles are larger in size in the presence of the surface active agent. Above pH 8 the particle size does not change substantially.

IV—8. MODIFICATION OF THE METHOD OF SPECIFIC SURFACE DETERMINATION BY ADSORPTION OF IODINE FROM SOLUTION AND ITS APPLICATION TO DETERMINATION OF THE SPECIFIC SURFACE OF Na_2CO_3

V. GALOGAŽA and M. MITROVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

The method of determination of specific surfaces of porous particles by the adsorption of a monomolecular layer of iodine from a solution, has been modified. Compared to the original method, the error is substantially decreased enabling measurements of small specific surfaces. The method was tried on a series of inorganic and organic porous substances with known or calculable specific surfaces. It was applied to a study of the kinetics of thermal decomposition of NaHCO_3 to Na_2CO_3 in a vacuum. The results were compared with data obtained by electro-nic micrography, X-ray spectra, and thermogravimetry.

IV—9. MIXER-FILTER — A NEW APPROACH TO LIQUID-LIQUID EXTRACTION

M. V. MITROVIĆ, L. V. KNEŽIĆ and S. D. CVIJOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

A selective filtration of one or both phases, in a system of two immiscible finely distributed liquids, has been used for separation of phases in liquid-liquid extraction systems. Separation has been performed in the laboratory reverse osmosis cell (ABCOR). For the aqueous phase filtering commercial ultrafiltration membranes (AMICON PM-10) and membranes obtained by graphite oxide suspension settling onto a porous glass plate were used. As hydrophobic membranes the same ultrafiltration membranes treated in olive oil or membranes obtained by graphite suspension settling onto the porous plate were used. The systems investigated were olive oil — water — propionic acid and di-isopropyl ether — water — phenol. The results had shown that it is possible to separate the pure aqueous phase with the extracted component dissolved, when ultrafiltration membranes were used. Separation of the organic phase was incomplete. When graphite membranes were used, a little lower degree of both phases separation was obtained. Using the mixer-filter system it is possible to compose a compact extraction battery. Flow sheets for different arrangements of such battery were developed.

IV—10. SEPARATION OF ORGANIC MIXTURES BY MULTISTAGE REVERSE OSMOSIS

M. MITROVIĆ, L. KNEŽIĆ and B. TOŠIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

On the basis of material balances a dynamic model for separation of organic mixtures has been developed. The model enables treatment of the separation technique as a continuous stagewise process. Depending on operating conditions, it is possible to predict the theoretical degree of separation. The experimental data and the equilibrium separation curve for the system ethanol — n-heptane were used in this work. The multistage reverse osmosis process has been treated as being analogous to the rectification process. The two processes have been found to be similar and that by the use of multistage reverse osmosis the separation degree as high as 90% of the sorbed component could be achieved, i.e. equisorbic composition could be approached closely.

V. METALLURGY

V—1. DEOXYDATION OF STEEL WITH ALUMINIUM

D. PIHURA and R. ČURČIĆ

Hasan Brkić Institute of Metallurgy, Zenica

Aluminium has already been used over a few decades for deoxidation of steels and at the same time its influence as a deoxidizer has been investigated. The physico-chemical properties of aluminium offer ample possibilities of deoxidizing steels in a furnace or in a ladle. Due to the impossibility of reaching the optimum lowest concentrations of oxygen and of nonmetallic inclusions, its usage is sometimes dubious. It is used in predeoxydation of steel along with FeMn, SiMn and FeSi, and in final deoxydation with FeSi or CaSi in a furnace or in a ladle. The sequence of their adding in predeoxydation and in final deoxydation should result in reaching the optimum lowest concentrations of oxygen and of nonmetallic inclusions. The investigation of the influence of addition sequence was performed to establish the optimum conditions for interaction between deoxidizers and deoxydation products as a function of the bath oxygen level before tapping. Results indicate that use of aluminium for deoxydation is the best when the oxygen level in the bath is maximum, or before addition of other deoxidizers. For final deoxydation the use of aluminium is the most suitable just before tapping. Otherwise a high level of oxygen and a high concentration of nonmetallic inclusions in steel may be expected. The effect of addition of aluminium into the ladle is dependent on the oxygen level and on the quantity of aluminium added.

V—2. ACCELERATION OF THE NITRIDING PROCESS BY ADDITION OF OXYGEN IN THE SHORT-TIME GAS NITRIDING

H. MEHMETI

Technical Faculty, Priština

The object of this work was to shorten the time of treatment by deliberate admixturing of oxygen to the nitriding gas in a mixture of NH_3 and H_2 during the gas nitriding. The influence of the nitriding gas composition on the increase of micro-hardness, and a possibility of the development of ϵ - and γ' -phases were analyzed also.

V—3. THE APPLICATION OF MICROSTRUCTURAL METHOD FOR THE DETERMINATION OF STRESS-TRAINED STATE

N. MIŠKOVIĆ, E. ROMHANJI and S. PEJČIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

The microstructural method for the determination of stress-trained state is one of the up-to-date experimental techniques for investigations of deformed state of metals. The method offers a possibility of determining the direction of major axes and the magnitude of deformation, as well as the intensity and the kind of stressed state in very small volumes of the material to be examined. This technique is especially convenient in all the cases where other methods are inapplicable. The method described was used in our investigations of low-carbon mild steels having final degrees of pinch-rolling of 1, 2 and 3%. The limit of applicability of the method at small degrees of deformation, as well as the magnitude of local deformation of single grains, were determined.

V—4. DETERMINATION OF THE HEAT EFFECT OF COLD DRAWING BY THE CALCULATION OF DEFORMATION WORK

N. LAZAREVIĆ, V. MILENKOVIĆ and M. ROGULIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

The heat effect of cold drawing process and the metal temperature in the deformation zone are difficult to determine because of the impossibility of following accurately the matrix temperature in the course of the drawing process. None of the available large number of indirect methods is accurate to a sufficiently high degree, hence in this investigation an attempt has been made to determine the metal temperature in the deformation zone by calculating the work necessary for deformation and the excess work needed for the drawing process itself. On the basis of this calculation the heat effect of the cold drawing process has been established and the increase in metal temperature in the deformation zone, which directly affects metal properties in the course of cold drawing deformation, has been determined.

V—5. A STUDY OF THE EFFECT OF ROLLING VARIABLES ON THE LATERAL SPREAD IN AN Al STRIP UNDER PLAIN STRAIN CONDITIONS

LJ. NEDELJKOVIĆ, B. MIŠKOVIĆ and M. ĐUROVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

Lateral spread is an important phenomenon accompanying the rolling process. A number of theories and analytical expressions have been developed to account for its occurrence. Among them the more reliable ones appear to be those related to symmetrical processes and plain strain conditions. In the present work the effect of Δh , t° and b_0 on the lateral spread in an Al strip is evaluated experimen-

tally and by means of analytical expressions due to various authors (Bakhtinov, Wusatovski, Helmi-Alexander, Sparling, Hill and Sedlaček). The results show that the experimental data are best fitted by an analytical expression derived by Sparling.

V—6. THE INFLUENCE OF THE SCHEDULE OF COLD DEFORMATION ON DOUBLE AGEING OF AlMgSiCu ALLOYS

A. BABIĆ, V. MILENKOVIĆ and M. ROGULIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

AlMgSiCu alloys with 0.8% Mg₂Si and 0.3% Cu resp. 0.5% Cu were investigated. After the primary ageing at 160° for 10 min and double ageing at 180, 200, 220 and 250° for 1 hr, the specimens have been deformed to different degrees of deformation with the following rolling schedule: $l_d/h_{sr} \geq 5$, ~ 2 , and ~ 0.7 . This investigation has shown that the alloy with 0.3% Cu has a higher relative hardening produced by deformation up to 15% than the other one. With further increase in deformation, the relative hardening becomes the same for both alloys up to 70% deformation, whereupon some differences arise. The achieved hardening effect could be explained by the concentration of defects, by thermal effects induced by deformation, and by the morphology of the precipitate.

V—7. THERMOMECHANICAL TREATMENT OF THE Cu — 0.4% Cr ALLOY

V. ŠIJAČKI, N. VIDOJEVIĆ and M. ROGULIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

The influence of the temperature on the additional precipitation hardening of the Cu — 0.4% Cr alloy, which was previously aged at 350—600°/2h and deformed to 50—70%, was investigated. The additional precipitation was performed in the temperature range 400—700° for 1 hr. The results obtained suggest that the processes of precipitation, recovery, and recrystallization take place in the course of the additional heat treatment. Which of these processes is predominant will depend on the previous ageing treatment and on the temperature of final ageing. After the additional precipitation at 700°, a decrease in electric conductivity occurs, which may be considered as an indication of the solubility of the chromium precipitate formed. In this investigation metal hardness and electric conductivity were measured and transmission electron microscopy was used.

V—8. PORTEVIN — LE CHATELIER EFFECT IN AlZn ALLOY

M. GRUJIČIĆ and Đ. DROBNJAK

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

The effect of aging time and strain rate, $\dot{\epsilon}$, on the critical strain to the onset of serrated flow, ϵ_c , in an AlZn alloy is determined. The results show that ϵ_c increases with increasing aging time and strain rate. From the slope of an ϵ_c vs. $\dot{\epsilon}$ plot we calculated the strain exponent ($m + \beta$) which determines the effect of strain degree, ϵ , on dislocation density, ρ_n , and on vacancy concentration, C_v ; ($\rho_n \sim \epsilon^\beta$, $C_v \sim \epsilon^m$). The ($m + \beta$) is shown to increase with aging time.

V—9. THERMODYNAMIC ANALYSIS OF PROTECTIVE ATMOSPHERE EFFECTS ON OXYGEN CONTENT IN COPPER

Z. NIKOLIĆ

RTB — Bor

Gas solubility in metals is a common phenomenon accompanying any change in the metal temperature. In this paper the character and effect of a protecting atmosphere on the oxygen content in copper are discussed from the aspect of rod immersion forming process. Special attention has been paid to the occurrence and the type of changes in copper due to a definite amount of hydrogen in a protective atmosphere. A controlled amount of hydrogen is actually indispensable to ensure a low oxygen content in copper, ranging from 5 to 7 ppm. The graphite reduction effect on the total oxygen content in copper has also been considered.

VI. TEXTILE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

VI—1. END-BREAKAGE DURING PACKAGE FORMATION ON SPINNING FRAME

S. MILOSAVLJEVIĆ and J. PETROVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

End-breakage in different zones of worsted woolen yarn package was examined in vertical as well as horizontal directions. The curves obtained show a minimum value of yarn breakage at approximately 60% of the total height of package. In the horizontal direction end-breakage is inversely proportional to the diameter of package. End-breakage distribution in certain zones and in a whole package during spinning show a large deviation from the Gaussian distribution and approach the Poisson distribution. This effect is associated with systematic causes of end-breakage in the spinning process.

VI—2. THE FLAME RETARDANT OF DIFFERENT PRETREATED COTTON FABRICS

D. DŽOKIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

The present study is dealing with the flame retardant of treated cotton fabrics of various constructions, including the effects of boiling, bleaching, mercerizing, and dyeing on the degree of resistance. A definite correlation between the pretreatment and flame retardant properties was demonstrated.

VI—3. DETERMINATION OF NONUNIFORMITY OF NEEDLED NONWOVENS

M. D. NIKOLIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

Since nonwovens have particular properties in comparison to other textile materials, the question arises as to what criteria should be selected to determine their nonuniformity. The investigation of nonuniformity was carried out according

to a mass determined by the arrangement of structural elements, with a specific choice of sampling points for control. The determination of properties offers a possibility of improving the textile production.

VI—4. THE MECHANICAL DEGRADATION OF FIBER ELEMENTS IN THE COMPOSING PROCESS OF NEEDLED NONWOVENS

M. D. NIKOLIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

In order to determine the alteration of fibers, an investigation of the mechanical and physical properties of fibrous elements was carried out in various stages of nonwoven material production. This offers a possibility of predicting the characteristics of fibres in the final products.

VI—5. THE WOOL TYPE INFLUENCE ON THE KNITTED STRUCTURES

S. MATIĆ and R. JOVANOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

The felting shrinkage, elasticity and handle of knitted structures of five different types of domestic wools were investigated. Domestic wools differ from one another in respect to their fineness, plasticity and compressibility. The wool-knitted fabrics were produced with four different structures and yarn fineness. A correlation curve was found to exist between the above mentioned wool properties and knitted characteristics. The behaviour of wool types during the wet chemical treatments and their influence on shrinkage during actual felting of knitted structures were analyzed.

VI—6. THE INFLUENCE OF WEATHERING ON COTTON YARN PROPERTIES

S. MILOSAVLJEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

Cotton yarns of different characteristics and fabrics made thereof were exposed to weathering during the summer period. The samples were either directly exposed to the atmosphere or protected with plywood. The strength and extensibility curves of free yarns as well as of yarns originating from fabrics, show a damping character with time of exposure. The influence of weathering is more pronounced in the case of free yarns, which may be attributed to a „protected position“ of fibres in textile constructions.

VI—7. THE WOOL KNITTED STRUCTURE AND ITS INFLUENCE ON THE WEARING CAPABILITY

S. MATIĆ and V. MIJOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

The wearing capability of wool knitted fabrics was investigated in relation to three characteristic properties: bursting strength, friction strength and the pilling effect. The structure influence was examined in relation to the wearing of wool knitted cloths. The following four different fabrics were analyzed: plain-knitted structure, 1×1 and 2×2 rib structures, and interlock structure. The following yarn finenesses were used: Nm 16, Nm 8, and Nm 4. The knitted structure expressed by the cover factor was found to be influenced by the above mentioned properties. The examinations of the wearing capability showed it to be dependent on knitted structures and yarn fineness.

VI—8. THE EFFECT OF INK COMPOSITION ON TRANSFER-PRINTING

D. DŽOKIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

This investigation is devoted to the effect of the ink composition on the printing of fabrics made of hydrophobic fibres at high temperatures. The composition of the transfer ink applied previously onto a sheet of paper determines the yield and quality of the printing. These characteristics depend on the structure and concentration of the basic dye, the transfer temperature, and the character of the fabric.

VI—9. ARTIFICIAL ARTERY MADE OF POLYESTER TEXTURIZED FILAMENT

J. D. MAKSIMOVIĆ and S. C. MAKSIMOVIĆ

Interexport, Belgrade

In the current cardio-vascular surgery prostheses of blood vessels have been applied for some time. Basic forms of artificial arteries are a simple tube and branches. Both forms are implanted in place of damaged arteries, while simple tubes of a smaller diameter are used for heart by-passes.

Prostheses are knitted as a smooth surface tube or branches on knitting machines of 14 npi and various diameters of special polyester texturized filament. The first positive results were achieved on test animals and after a detailed assessment, the artificial arteries were used on human patients. Post-surgical cases over six months proved to be very successful and there would not be any impediment to a wide use of these artificial arteries.

VI—10. APPLICATION OF CONTROL CARDS IN CARDED COTTON SPINNING MILLS

V. MILETIĆ and V. MIJOVIĆ

*Educational Centre for Textile Cadres, Belgrade,
and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade*

Subject of this study is the control of quality of carded fabric by implementing of control cards following the value of numeration from the card to the spinning machine. Following the medium numeration value of the fabric on all machines a tendency for higher numeration has been observed.

ОБАВЕШТЕЊА

МЕЂУНАРОДНА ЛЕТЊА ШКОЛА О МАСЕНОЈ СПЕКТРОМЕТРИЈИ

Југословенско друштво за масену спектрометрију (у оснивању) и Институт „Јожеф Стефан“ из Љубљане организују Међународну школу о масеној спектрометрији у Порто-рожу у времену од 9. до 15. септембра 1977. Школа је намењена заинтересованим научним радницима из индустрије, са Универзитета и других научних институција и то како оним који се непосредно баве (или би желели да се баве) масеном спектрометријом, тако и оним који се баве другим научним дисциплинама, али желе да се упознају са врстом информација које ова савремена техника може да им пружи у решавању њихових проблема.

По својој концепцији Школа омогућује учешће почетницима у овој дисциплини, као и онима који већ поседују неко искуство. Наиме, предвиђено је да прва два радна дана буду посвећена упознавању са основним принципима масене спектрометрије, инструментацијом, као и главним применама ове технике у науци и технологији. У овом делу рада Школе предавачи ће бити наши научни радници са дугогодишњим искуством у области масене спектрометрије, а предавања ће се држати на српско-хрватском језику.

Други део школе, у трајању од 4 радна дана биће посвећен различитим областима примене масене спектрометрије. Слушаоци ће детаљно и кроз бројне конкретне примере из праксе бити упознати са досадашњим искуствима и савременим резултатима у појединим специфичним областима примене. Предавачи ће бити најеминентнији експерти за поједине области, међу којима знатан број иностраних научника. Овај део школе одвијаће се на енглеском језику и на њему је предвиђено учешће и иностраних слушалаца.

Теме које ће бити обрађиване укључујући, између осталог: примену масене спектрометрије у органској хемији, неорганској хемији, медицинским, биохемијским и фармацеутским истраживањима, примену масене спектрометрије у екологији, комбинацију гасни хроматограф-масени спектрометар, савремене јонизационе технике, примену метастабилних јона и јонско-молекулских реакција, примену компјутера за обраду података и тумачење масених спектра, примену масене спектрометрије у анализи површина.

Поред предавања, предвиђен је и већи број дискусионих са станака и семинара на којима ће учесници моћи да остваре неформалан контакт са предавачима, постављају питања, износе на дискусију своје проблеме из праксе, и сл. У оквиру овог дела рада Школе учесницима ће бити омогућено да рефериршу и кратка саопштења из свог делокруга рада, која такође могу да послуже као основа за дискусију.

За цело време рада Школе учесницима ће стајати на расположењу најсавременија опрема коју ће обезбедити произвођачи масених спектрометара и на којој ће се вршити практична обука, демонстрације као и снимање узорака, укључујући и узорке које донесу сами учесници.

Пријаве за учествовање са детаљним информацијама о Школи могу се добити:

Др инж. Теодор Аст, Технолошко-металуршки факултет, Карнегијева 4, Београд, телефон 328-721.

First International Congress on Phosphorus Compounds, Rabat, Morocco, 17—20 October 1977. Information: M. Kabbaj, Director of Technical Research, World Phosphate Rock Institute, 8, rue de Penthièvre, 75008 Paris, France.

**МОНОГРАФСКИ ПОДАЦИ О ПРЕДУЗЕЋИМА —
ПОКРОВИТЕЉИМА ЈУГОСЛОВЕНСКОГ СИМПОЗИЈУМА
О ОРГАНСКОЈ ХЕМИЈИ И ПРЕДУЗЕЋИМА КОЈА СУ
ПОМОГЛА ОРГАНИЗАЦИЈУ СИМПОЗИЈУМА**

ФАРМАЦЕУТСКО-ХЕМИЈСКА ИНДУСТРИЈА „ГАЛЕНИКА“

Након завршетка Другог светског рата на територији Београда заостале су рушевине неколико малих лабораторија за производњу лекова, које су биле у највећој мери влаштитво иностраног капитала. На овим остацима поникла је „Галеника“. Од тада па до данашњих дана „Галеника“ је прошла кроз различите фазе свог развоја проширујући и продубљујући своју делатност. Податак да је отпочела са 45 радника а да данас запошљава 4.850 радника говори сам за себе о степену раста и развоја.

Делатност фармацеутско-хемијске индустрије „Галеника“ дели се у четири основне групе:

а) Делатност фармацеутике која је уједно и најзначајнија по обиму (око 85% укупног прихода). Она обухвата производњу готових лекова у свим формама и облицима, производњу антибиотика пеницилинског реда и производњу фармацеутских сировина органосинтетским и екстрактивним путем.

Фармацеутика је заснована и развија се у свету па и код нас на тимском раду стручњака различитих научно-стручних профила, чији рад резултира кроз нови производ или производњу. У овој области у „Галеници“ ради 10% факултетски образованог кадра различитих струка (лекари, хемичари, биолози, фармацеути, технолози, биохемичари, физико-хемичари) са дугогодишњим искуством као и млађи којима се пружају могућности да се дубље специјализују и дају свој допринос трајном и стабилном развоју основне делатности „Галенике“. Контроли квалитета, како сировина и полупроизвода, тако и финалних производа, намењених људском здрављу, поклања се изванредна пажња. Од самог оснивања „Галенике“ па до данас, контрола квалитета даје посебан допринос развоју фармацеутике. Она поред рутинских послова око свакодневног контролисања квалитета производа, уноси и нова савремена светска достигнућа у овој области имајући у виду основни циљ кроз унапређење људског здравља.

Делатност фармацеутике је у свету па и код нас веома динамична. Број иновација је веома висок. Ово је плод високих улагања у истраживачка пре свега нових фармаколошки активних супстанци. У „Галеници“ се овим послом баве посебне истраживачке лабораторије. Улагања у ову делатност су на нивоу 2% укупног прихода годишње.

„Галеникина“ искуства у области базних фармацеутских сировина заснована су на следећим производима:

— пеницилин кристални, прокаин пеницилин, бензатин пеницилин, полусинтетски пеницилини (ампицилин).

Органохерајсеутички производи

— Жучне киселине, инсулин, холестерин, панкреатин, пепсин, пептон и сл.

Органохерајсеутици

— хлорамфеникол и деривати
— новалгин, прокаинхидрохлорид, р-аминобензоева киселина, ксантиниол никотинат
— деривати 5-нитро имидазола и 5-нитрофуралдехиддиацетата
— стероидни хормони

Поред сопствених истраживачко-развијних лабораторија „Галеника“ сарађује и са низом специјализованих института у Београду и Новом Саду, као и са институтима неких социјалистичких земаља. У домену фармације наредни развојни период се базира посебно на сопственим знањима која ће се уградити у нове производе и производње.

б) Делатност намењена пољопривреди кроз ветеринарске лекове, стимулаторе раста животиња и средства заштите биља.

По обиму ова је област на другом месту, и у задњем периоду бележи висок раст. У будућем развоју она има задатак да пружи помоћ бржем остваривању опште-друштвеног

циља развоја кроз повећање производње хране. И у овој делатности учешће високостручног и специјализованог кадра је значајно и условљава будући развој.

Сарадња са низом специјализованих института из ове области је дугогодишња пракса.

в) Делатност силикатне хемије је заснована на воденом стаклу и производима изведеним од њега, као и силикатним изолационим материјалима.

г) Делатност прераде пластике и гуме у производе:

- широке потрошње
- кооперативну пластику
- амбалажу за фармацеутску индустрију
- фармацеутску гуму.

По свом производном карактеру „Галеника“ је пример високо разуђене делатности која пред људе задужене за развој поставља перманентан задатак како свакој од њих обезбедити складан раст и напредак, као и стабилну будућност.

„Галеника“ је носица развоја фармацеутско-хемијске делатности Београда и Србије, што је посебан и одговоран задатак поверен од друштвене заједнице.

Велики задатак и обавеза управо лежи на стручним људима наше радне организације, посебно на перманентном оспособљавању и остваривању потребних знања из области основних делатности.

ХЕМИЈСКА ИНДУСТРИЈА „ЗОРКА“ — ШАБАЦ

ОСНИВАЊЕ И РАЗВОЈ

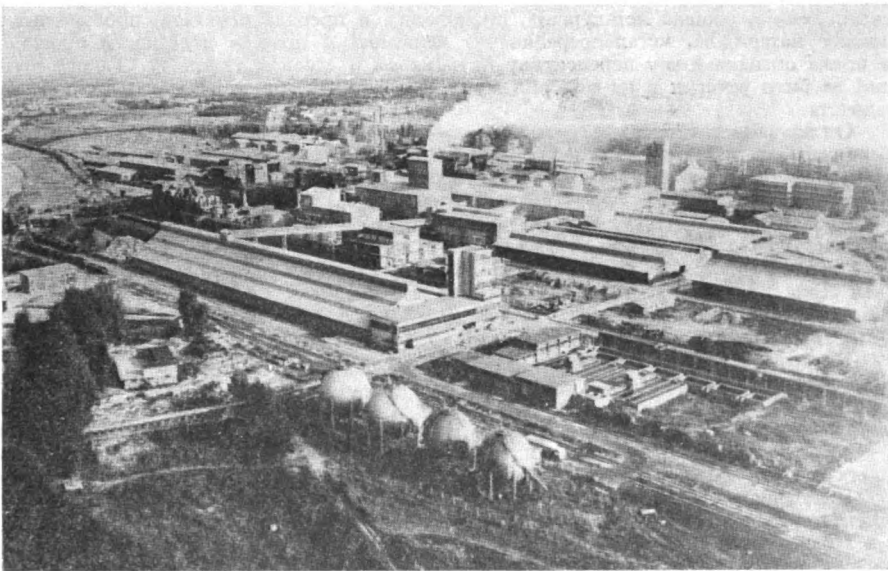
Хемијска индустрија „Зорка“ Шабац почела је са радом 8. новембра 1938. године у саставу Првог југословенског друштва д. д. за хемијску индустрију са седиштем у Београду. Прво је пуштено постројење за производњу сумпорне киселине, а затим постројење за производњу плавог камена и средстава за заштиту биља.

Са скромним капацитетима „Зорка“ је дочекала ослобођење земље, те је одмах после рата почела обнова и изградња нових објеката мањег капацитета.

Интензивни развој почео је 1952. до 1960. године када су изграђени погони за производњу електролитног цинка, суперфосфата, мешаних ђубрива, сумпорне киселине (Турм), средстава за заштиту биља.

У периоду 1965.—1970. год. извршена су знатна улагања у нове објекте комплексних ђубрива, сумпорне киселине, фосфорне киселине, пестицида и енергетских објеката.

Такође, сада се завршава још један плански период и пуштање у погон нових капацитета.



Хемијска индустрија „Зорка“ Шабац по вредности производње спада међу 40 највећих организација у земљи. Садашњу радну организацију сачињавају 15 ООУР-а и 3 радне заједнице, са преко 1.200.000 тона производње годишње, 4.500 запослених радника, од чега 424 са високом и вишом стручном спремом, 692 са средњом, 566 висококвалификованих и 1.350 квалификованих, укупним приходом од 2.800.000.000 и дохотком од преко 600.000.000 динара.

Учешће извоза у укупној реализацији задњих неколико година износи преко 40% и креће се од 200—250.000 тона готових производа годишње. Овакав ниво извоза знатно премашује ниво увозног репроматеријала и резервних делова.

Ради бољег увида у досадашњи рад радне организације, дајемо табеларни приказ укупне производње, вредности те производње и кретање радне снаге по декадама и годишње у периоду 1938.—1975. године:

Година	Производња у тонама	Укупан приход у 000 динара	Број запослених
1938	40	32	250
1948	41.569	610	509
1958	285.586	140.320	1.913
1968	748.450	375.579	2.876
1969	753.503	589.173	3.587
1970	765.371	614.607	3.591
1971	945.039	876.412	3.643
1973	1.173.595	1.382.855	4.032
1974	1.198.700	2.413.389	4.160
1975	1.225.600	2.837.965	4.350

У 1975. години пуштена је у рад фабрика антикорозивних премаза и фабрика фармацеутских производа, док се у 1976. години планира пуштање у рад фабрике керамике и фасадне опеке.

Отварање нових фабрика и проширивање постојећих капацитета условљава запошљавање још већег броја радника и оснивање нових организација удруженог рада.

ПЕРСПЕКТИВНИ РАЗВОЈ

Будући правци развоја радне организације треба да се усмере на шест производних области: хемија, обојена металургија, производња и прерада неметала, производња грађевинског материјала, металопрерађивачка делатност и пратеће делатности производње које према оценама имају перспективу на домаћем и страном тржишту. Такође, будући развој ће бити усмерен и на модернизацију и проширење постојећих и изградњу нових капацитета.

Од значајних објеката изградиће се нови капацитети за производњу сумпорне киселине, фосфорне киселине, комплексних ђубрива, фабрика поливинилхлорида, PVC праха и гранулата, фабрика белих лимова, фабрика керамичких плочица, керамичких цеви и фасадне опеке.

Кроз реализацију плана развоја, нарочита пажња биће посвећена дугорочном обезбеђењу сировинске базе. „Зорка“ ће и даље улагати значајна средства за обезбеђење сировина у руднике оловно-цинкане руде „Велики Мајдан“ Љубовија, каолинске глине у Доњем Црниљеву, оловно-цинкане руде у рудницима у Сребреници и Мојковцу. Такође, предвиђена су знатна улагања са „Железаром“ Смедерево, „ХИП — Панчево“, „Вискозом“ из Лознице и сл.

На основу реализације плана развоја, крајем 1980. године „Зорка“ треба да производи годишње око 2.000.000 тона разних производа, са 7.000 запослених и укупним приходом од 8.486.324.000 динара и дохотком од 1.853.899 динара.

Планирано је да и даље задржимо високо учешће у извозу око 30% производа. Захваљујући благовременом доношењу плана више од 50% предвиђених инвестиционих објеката већ је у реализацији или су затворене конструкције финансирања.

Паралелно са изградњом производних и пратећих објеката, подизаће се и објекти друштвеног стандарда.

Предвиђено је да се изгради још 1.000 станова, довршење рекреационог центра, одмаралишта за дневни, недељни и годишњи одмор радника, установа за прихватање деце, друштвених просторија и др.

Овакав темпо развоја намеће потребу за конституисање у сложену организацију удруженог рада „Зорка“ — Шабац, која ће се састојати из следећих радних организација:

1. „Зорка“ — база хемија
2. „ „ — прерађивачка хемија
3. „ „ — пластичне масе
4. „ „ — обојена металургија
5. „ „ — неметали и грађевински материјал
6. „ „ — производња, заштита и одржавање опреме
7. „ „ — енергетика
8. „ „ — транспорт и складишта

Са оваквом организацијом „Зорка“ наставља рад од 1. јануара 1977. године.



ХЕМИЈСКА ИНДУСТРИЈА „МИЛАН БЛАГОЈЕВИЋ“ — ЛУЧАНИ

Хемијска индустрија „Милан Благојевић“ — Лучани спада у ред водећих југословенских произвођача базне хемије и прерађивача пластике.

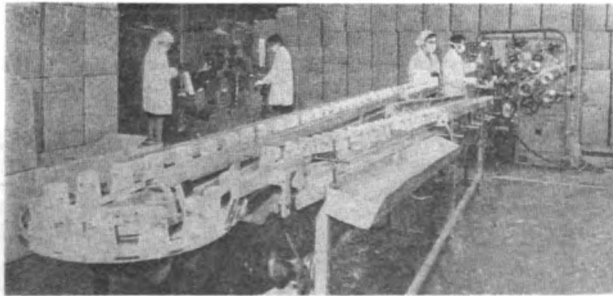
Такође производи процесну опрему, лимену амбалажу и врши продају технологије из области свог производног програма.

„Милан Благојевић“ је изграђен у времену од 1949. до 1952. године, кад је и почела редовна производња, која је имала својих пет производних фаза.

Почетак рада и развоја био је опредељен за производњу производа са потребе оружаних снага Југославије, а у свом даљем развоју производни програм је оријентисан и на потребе производње ширег асортимана.

Производни програм „Милан Благојевић“ обухвата неколико целовитих производњи, које представљају технолошке целине организоване у дванаест организација удруженог рада у три радне заједнице.

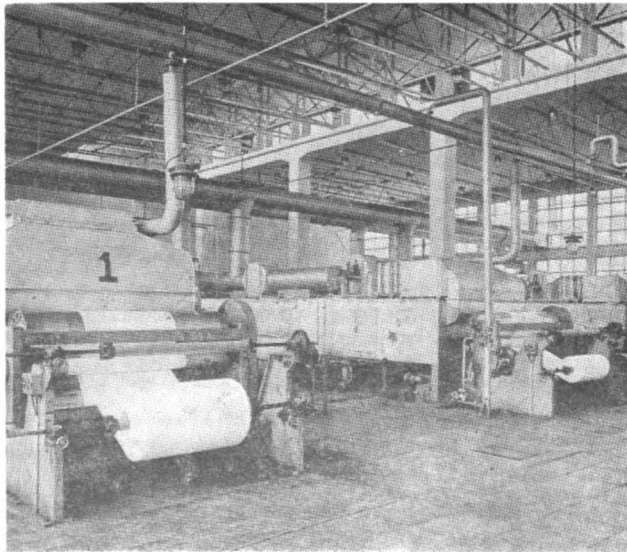
Широк асортиман производа, афирмисани квалитет и расположиви капацитети омогућују му да поред задовољења потреба домаћег тржишта из године у годину повећава обим извоза у земље Европе, Азије и Африке.



Производни програм Хемијске индустрије „Милан Благојевић“ сада обухвата:

- *Индустријску нијпроцелулозу (NCI)* са основном применом у индустрији боја и лакова.
- *Карбоксиметилцелулозу (СМС)* под трговачким називима „ЛУЦЕЛ“ и „ЛУЦЕЛИН“ са применом у индустрији детергената, текстилној, папирној, индустрији нафте, индустрији експлозива, молерско-фарбарским радовима, дуванској, као и прехранбеној индустрији.
- *Нијпроцелулозне безбојне и обојене чийсве* за лакове.
- *Нијпроцелулозни бездимни ловачки баруџ* „ЗЛАТИБОР“ за ловачке пушке свих калибра и муницију пуњену оловном сачмом.
- *Етил-етар* — *тисхнички* за потребе хемијске индустрије и козметике.
- *Целулоид*: фолије и плоче за потребе оптичке, индустрије музичких инструмената и др.
- „*Миблон*“ — *СА*: гранулат целулозног ацетата, за потребе у производњи аутомобилских делова, индустрији алата, оптичкој индустрији и др.

- *Фолије и њлоче од целулозног ацеџаџа, за потребе графичке индустрије и издавачке делатности.*
- *Полиџиџрол фолије и њлоче са применом у производњи амбалаже за паковање производа прехранбене индустрије, фармацевтске и др.*
- *Тврде PVC фолије „ЛУВИТЕРМ“ за паковање производа у прехранбеној и фармацевтској индустрији.*
- *Полиџиџленске савиџљиве и џврде цеви ЗА ИЗГРАДЊУ водовода и система за наводњавање.*
- *PVC цеви за водоводе, канализацију, ТТ канализацију и изградњу хидросистема за наводњавање и одводњавање.*
- *Полиџроџиленске и џолиџиленске цеви и њлоче за израду уређаја, апарата и инсталацију у свим гранама индустрије са наглашеном употребом код хемијске и прехранбене индустрије, као и свуда где постоји изражена могућност корозије.*
- *Вакумирану амбалажу за потребе прехранбене индустрије паковање јогурта, киселог млека, освежавајућих напитака и др.*
- *Дувану амбалажу за паковање хемијских, прехранбених и козметичких производа.*
- *Оџлемењена џисаџа и књиговезачка џлаџина са применом у графичкој индустрији и издавачкој делатности (Питекс, Хартекс, Ланит и др.).*
- *Оџлемењене џаџиџре „МИНОТЕКС“ — имитација текстила са применом у графичкој индустрији и издавачкој делатности.*
- *Каџиџрање џолџурџанских меких џена на текстилне тканине, трикотажне материјале и полуретанску кожу.*
- *Поџурџанску кожу за израду конфеџције и кожне галантерије.*
- *Израду машина, уређаја, делова и алаџа.*
- *Меџаџну амбалажу од белог, вернираног, џоцинкованог и алуминијум-џима за паковање производа хемијске индустрије и др.*
- *Грађевинске елементи из елекџрофиџџерског џеџела за потребе грађевинарства.*
- *Пројекџовање, џродају соџсџивене џехнологије из области соџсџивеног џроизводног џрограма.*



Програм развоја „Милана Благојевића“ усаглашен је са потребама домаћег и иностраног тржишта при чему својим средњорочним и дугорочним плановима развоја предвиђа

повећање капацитета, као и освајање нових производа, због чега и улаже значајна средства у инвестиције.

Поред савремене опреме „Милан Благојевић“ располаже контролним уређајима, централном и погонским лабораторијама за контролу сировина и сопствених производа.

У циљу обезбеђења потребних кадрова за успешно овладавање савременим технологијама „Милан Благојевић“ планира и издваја одговарајућа средства за школовање и дошколовање кадрова и друштвени стандард.

Друштвено-пословна политика „Милана Благојевића“ обезбеђује повезивање и сарадњу са научним установама, произвођачима и другим пословним партнерима унутар земље, као и земљама Европе и Азије.

Реноме стечен на тржишту и двадесетседмогодишње искуство су гаранција пословним партнерима, уредног снабдевања и високог квалитета испоручене робе.



„ПРВА ИСКРА“ — БАРИЧ

ПРВА ИСКРА — Барич, основана у првим послератним годинама, имала је успешан и динамичан раст и развој у свим протеклим годинама. После две године изградње, 1950. године отпочела је прва производња која је имала искључиво наменски карактер. У то време било је запослено око 350 радника и било је потребно доста залагања и самопрегора да би се савладало неискуство и оскудност знања. Прегалаштво њених радника изражено је кроз стални развој и повећање материјалне базе радне организације. Већ 1953. године подигнути су нови погони који су такође били намењени овој специфичној врсти производње за потребе народне одбране. У току јачања материјалне базе, радници Прве Искре створили су услове и за развој тржишне производње. Од средине педесетих година па до данас, Прва Искра је освојила низ нових производњи и постала организација која у свом производном програму подједнако успешно пласира робу базне, али и прерађивачке хемије и машиноградње.

ПРВА ИСКРА, индустрија базне хемије, уређаја за хемијску, фармацеутску и прехранбену индустрију, данас је самоуправно конституисана заједница 10 основних организација удруженог рада и 4 радне заједнице. У њеном састану налазе се, поред ООУР Фабрике наменских производа, ООУР Фабрика површински активних материја, ООУР Фабрика полиуретана, ООУР Фабрика изолационих материјала, ООУР Фабрика силикона и пластике и ООУР Фабрика Балкан, које се баве хемијском делатношћу, док се део машиноградње одвија у три ООУР-а: Фабрика арматура, Фабрика арматура специјалних машина и алата и Фабрика процесне опреме.

Са хемијском производњом у области полуретанских пена и сулфоната, Прва Искра је водећи југословенски произвођач, а у производњи силикона и нитроаромата једини. Производња тензида, односно материја које служе за прање, основни елемент детергента, заузима значајно место, јер 95% укупне југословенске продукције ове врсте производа припада Првој Искри. Значи, хемијска производња даје артикле намењене низу прерађивачких и финалних индустрија, а Фабрика Балкан и производе намењене широјој потрошњи (козметичка средства, аутокозметика, средства за уништавања инсеката, разна друга средства за одржавање и чишћење, школски и канцеларијски материјал и друго).

Меке полиуретанске пене Искрапен користе се у индустрији намештаја, моторних возила, у текстилној и кожарској индустрији. Фабрика изолационих материјала која је недавно формирана издвајањем производње тврдих пена из Фабрике полиуретана и њеном интергацијом са фабриком Плутотехника, биће, када буду окончани радови на њеној изградњи, једна од најсавременијих наших фабрика ове врсте. Она ће задовољавати југословенско тржиште изолационим материјалима на бази плуте, полиуретана и стиropора и тиме ослободити домаће тржиште од увоза, али ће обезбедити и један део производње за извоз.

Основне организације удруженог рада и радне заједнице Прве Искре, усвојиле су инвестициони програм за изградњу фабрике TDI (толуилендиизоцијанат) који представља једну од две најважније сировине за производњу полуретана. Према програму ова би фабрика требала да буде пуштена у рад у току 1977. године.

Од експандираног полистирола који се производи у Фабрици силикона и пластике, израђује се савремена амбалажа за паковање меса, воћа и других прехранбених производа, а PVC филм, такође производ ове фабрике, пружа широке могућности за паковање прехранбених и других производа у индустрији и домаћинству.

У области машинске производње Прва Искра је спремна да изради комплетан инжињеринг по сопственој или технологији инвеститора, за процесну, фармацеутску, пекарску и индустрију алкохолних пића. Поред тога, Фабрика процесне опреме оријентисана је и на подизање великих индустријских хладњача.

Фабрика арматура производи високо квалитетну запорну, регулациону и специјалну арматуру за процесну и прехранбену индустрију, док ООУР ФАСМА, поред арматура, производи специјалне алате и машине за потребе произвођача пластичних маса и других индустрија.

У средњерочном плану развоја Прве Искре, 1976—1980, укупан приход је увећан за 4 пута, исто толико и доходак. Фондовска средства ће се повећати за скоро 6 пута, а средства заједничке потрошње четири и по пута.

Овако значајне резултате Прва Искра ће остварити улагањима у нове производне капацитете и реконструкцијом и модернизацијом постојећих. Предвиђено је да се инвестира преко 1,5 милијарда динара. Цео колектив, све основне организације удруженог рада, интензивно раде и припремају се да планиране програме што брже, и уз што веће економске ефекте реализују.

Битна карактеристика планираног програма развоја је оријентација на базну хемијску производњу, чиме ће, како се сматра, у овом колективу бити омогућен раст сопствених производњи које се сада базирају на великим количинама увозних сировина. Истовремено ће се створити могућност за стимулисање прерађивачке индустрије у целом београдском базену и шире. Затим, планира се подизање производних капацитета за производњу сировина за синтетичка средства за прање. Предвиђено је такође и инвестирање у каландриране пластичне фолије, реакциони папир и самолепљиве траке.

И, опет, у области хемијске производње предвиђени су значајни захвати на модернизацији и проширењу капацитета у области производње полиуретана, површински активних материја и полистирола.

С обзиром да Прва Искра у свом саставу има значајне капацитете машиноградње у области производње комплетних објеката за хемијску, фармацеутску и прехранбену индустрију и производњу појединачних уређаја и апарата, као и специјалних арматура, у току је изградња нове фабрике арматура у Баричу, а врше се припреме за изградњу ливнице киселоотпорног челика са Фабриком одливака Београд.

На крају треба истаћи да ће се у наредне 4 године створити могућност за пријем више од 1.000 нових радника.



REKORD

СПЕЦИЈАЛИЗОВАНИ ПРОИЗВОЂАЧ ТРАКТОРСКЕ ПНЕУМАТИКЕ И ГУМЕНИХ ЦРЕВА

ПРВИ ЖИВОТ ФАБРИКЕ

Име „Рекорд“ траје на тржишту гумених производа од 1925. године. Било је време послератно, и опште немаштине, кад је предузимљиви кожарски трговац Јосип Ђуљковић — да ли из пословних или из патриотских разлога — наумио да у нашим просторима конкурише аустријском „Семпериту“: основао је „Рекорд“. То је прва југословенска фабрика гумених производа која је радила са чистим домаћим капиталом.

Из магаза и преправљених штала, са Ђуљковићевог имања у Лесковцу, кренули су у југословенске крајеве, производи толико потребни босом народу: гумена корита за опанке, гумени полућонови, гумене потпетице.

У историји фабрике остало је записано да је производна опрема набављена у Немачкој: да је из ове земље доведен и мајстор. С почетка то је био једини човек који се разумео у техничка и технолошка питања. Он је монтирао машине, он је обучавао људе, он је набављао сировине, он је организовао производњу. Педесетак радника, без довољно знања и техничке културе али веома окретни, брзо су приучени за послове којима се могло конкурисати и аустријском „Семпериту“ и мађарској „Палми“.

Зна се и то да су освојени и други производи: различите гумене плоче за обућу, обућарско лепило за кожу и гуму, перноспора-прибор, пресоване плоче за заптивање, гумене траке за протезе, билијар-столови и фијакерски точкови, гумени чепови, отирачи за ноге, навлаке за штаци и штапове, вело-прибор, гумене цеви и још десетак производа потребних занатлијама и домаћинствима.

Десет година након оснивања „Рекорд“ је постао акционарско друштво са седиштем у Београду. Склапани су послови са војском и железницом. А крајем тридесетих година, у лесковачкој фабрици, монтирани су кондукс-млинови, први у Југославији за прераду старе гуме и регенерат.

Они који памте ово време у „Рекорд“ — у кажу да су кондукс-млинови одржали производњу у времену које није било наклоњено живоју и раду, у доба растурања старе Југославије.

У памћењу „рекордоваца“ остала су још два податка из лесковачког периода фабрике: 550 запослених, 925 тона годишње производње готове гумене робе. То је било године 1930—1940.

Године 1942. десила се поплава у Лесковцу. Поплављене су и просторије „Рекорд“-а. Давна намера да се фабрика пресели у близину Београда почела је да се остварује.

У смирај рата фабрика је делимично прорадила у Раковици. Случај је удесио да њен други живот почне у приликама у каквима је и први почео. Требало је и овога пута обути бос народа, поправити местове и индустријска постројења. Требало је радити за опште добро тек ослобођене земље.

ОНО ШТО СЕ НЕ ЗАБОРАВЉА

Један инжењер технолог и један машински инжењер, осамдесет шест радника, то су људи „Рекорд“-а који су по ослобођењу Београда имали крупан задатак: произвести што више ћонова од старих аутомобилских гума и дати какву — такву обућу и војсци.

И цеви за заваривање су прављене од регенерата. Употребљене у поправкама порушеног панчевачког моста и железничког моста на Сави код Београда, показале су изван-

редан квалитет. Рад, ударнички, поносан, рад који се плаћа колективним задовољством, даноноћно је давао велике резултате.

Године 1946, и 1947. и 1948. настављено је формирање фабрике у Раковици. Монтиране су и машине довезене из земунског „Југовулкана“, београдског „Аутохема“ и Фабрике обуће „Бостон“ — Београд.

ВРЕМЕ ОДРИЦАЊА

Тешко је било „Рекорд“-у почетком педесетих година. Не само што гумарска индустрија тих година није имала довољну помоћ, већ је морала да сопствена средства издваја за развој тешке базе индустрије.

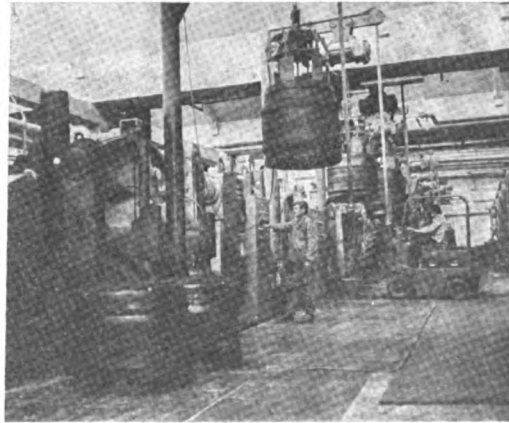
Колектив се, у доба првог петогодишњег плана, свакојако довијао.

Производња гумених цеви, транспортних трака, производња лепила и техничке гуме робе, била је, дакле, омогућена уградњом машина из ратних репарација, и машина које су амортизоване, а по налогу Дирекције, стигле су чак и из Краља, из фабрике „Сава“.

Због тога прва већа улагања у модернизацију производње датирају тек 1959. године. Тада је у нов погон тракторске пнеуматике уложено 390 милиона старих динара, а годину дана касније још 196 милиона. Резултат несумњиво леп: 30.000 спољних и унутрашњих тракторских гума, укупне вредности од преко две милијарде старих динара.

Невеликим кредитима банака, средствима друштвених фондова, сопственим парам, а понављено радом који не преза од одрицања, „Рекорд“ је 1959. године постигао производњу од 3004 тоне гумених производа, имао је бруто-продукт од 2.969 милиона динара, запослених 800 радника. У њихова сећања све дубље је замицало оно време када су имали, у читавом транспортном парку само једна запрежна кола. Године 1966. није више било старог „доца“ ни ислужене „праге“. Али је било задовољства због постигнутог, и због онога што није само чињеница за монографије и пригодне говоре: „Рекорд“ је био и остао средина социјалистички опредељених људи. Нема података да је и један радник ове фабрике у току рата носио униформу издајника. Они који у време рата нису стајали за машином, стајали су насрам непријатеља. Преживели су се већином вратили да у послератној изградњи фабрике часно заслуже наслов неимара. Било је сијасет разних радних акција, и добровољних радова. Било је у „Рекорд“-у ударника и одликованих.

Упоредо са настојањем да рад претворе у задовољство, „рекордовци“ с уразвијали друштвено-политички и културни живот. Новац дат за стандард радних људи, за њихово школовање и културно уздизање, корисно је уложен као и онај који је дат за набавку машина и опреме. Тај новац је потрошен да би се Марковим речима речено „На путу из царства нужности ушло у царство слободе“. Тај пут је дуг, баш као што је и Маркс предсказивао, веома дуг. Знају то радници „Рекорд“-а, али знају и да данас нису тамо где су некада били. Не станују више у чатрљама и приземљушама, у баракама и заједничким становима. Летују они у својем одмаралишту. У политичком животу у пословима самоуправљања, не зазире се више од отворених исказа. Говоре са оном мером храбрости која треба да буде својствена самоуправљачима и односима демократским које у нашем друштву развијамо, а које воде даљем ослобађању радног човека.



РЕКОНСТРУКЦИЈА, МОДЕРНИЗАЦИЈА

Одлука о реконструкцији и модернизацији фабрике донета је по завршном рачуну 1966. године. Може се мирне душе рећи да је била судбоносна.

У првој фази великог посла подизани су грађевински објекти и набављена опрема за припрему полуфабриката, цреваре, за даље проширење тракторске пнеуматике и обезбеђење енергофлуида. Све је то плаћено сопственим средствима: није било другог избора.

Истина, у фондovima „Рекорд“-а имало је тада доста новца, захваљујући самоодрицању читавог колектива. Млада и до тада готово анонимна организација могла је, само улагањем у фондове за своју модернизацију, да се нада бољој сутрашњици.

Три године касније ефекти су постали уочљиви. Забележен је пораст укупног прихода од 60.391.003 динара у 1966. на 117.229.479 динара у 1969. години. Разуме се, повећан је и лични доходак. У 1966. просечна зарада „Рекорд“-ових радних људи била је 72.255 динара, а у 1969. 135.371 динар.

Због тога се није стало са модернизацијом, која иначе нема краја.

Друга фаза реконструкције започиње у 1970. години, а завршава се 1972. године. Капацитет тракторске пнеуматике повећан је за два пута, потпуно је решено питање енергофлуида и припреме полуфабриката. Завршен је грађевински објекат и уведена још једна линија за припрему смеса.

Годину 1973, време великих рестрикција у привреди и мера стабилизације, „Рекорд“ је дочекао спокојније него многе радне организације. Укупан приход био је 251.940.000 динара, а просечан лични доходак запослених 2.100,00. „Рекорд“-ови производи појављују се на светском тржишту. Тракторска пнеуматика, техничка гума, и гумена црева свих врста, са „Рекорд“-овом ознаком, продају се у Енглеској, Западној Немачкој, Данској, Аустрији, ЧССР, Мађарској и Совјетском Савезу. Истина, и у међувремену је што-шта ометало бржи развој фабрике: нафтна криза, која је понајвише погодила гумарску и хемијску индустрију, велика нештапица сировина, стално поскупљење репроматеријала итд. „Рекорд“ је и у насталој ситуацији тражио решење. Кренуо у акцију штедње, коришћење унутрашњих резерви, смањење трошкова производње. То су околности које су га са седмог места југословенских произвођача гуме довеле на четврто.

Успеси, остварени за последњих неколико година, нису били непримећени. Фабрици су дата јавна признања: Октобарска награда града Београда, Првомајска награда Основне привредне коморе града 1970, „Дан Републике 1971“, коју додељује Републичка привредна комора Србије. Посебно признање добијено је поводом 50. годишњице постојања „Орден рада са црвеном заставом“, којим је Председник Републике друг Тито одликовао фабрику гумених производа „РЕКОРД“.



комплета тракторских гума разних димензија, 250.000 комплекта осталих гума, око десет милиона метара свих врста гумених црева, укључујући и флексибилна црева високог притиска за хидрауличне уређаје, и око 2.500 тона гумено-техничке робе. Има добре односе са осталим произвођачима гумених производа, и са својим пословним партнерима. Поштујући поделу рада, своју производњу гумених транспортних трака уступио је предузећу „Балкан“ са Косова. Заједничка улагања „Рекорд“ је предузимао и са неким трговачким кућама: загребачком „Кемикалијом“ и београдским „Рапид“-ом, а предстоји пословно повезивање и са другим фирмама.

Технички, кадровски и организационо, „Рекорд“ је у прилици да брже него икада налази путеве развоја. У њему је седам основних организација удруженог рада. Потписани су сви самоуправни споразуми. Сваки ООУР има свије друштвено-политичке организације. То је, сматра се, услов њихове самосталности и у креирању политике даљег развоја и политике расподеле.

У „РЕКОРД“-у се одувек знало да су инвестиције у кадрове најисплативије инвестиције. Зато је свима који су се истицали примерним радом, омогућено да стекну вишу квалификацију. Они који то нису желели, или нису могли, добили су друга радна места, уступајући дотадашња младим и школованим техничарима, инжењерима, економистима, правницима.

Велика средства „Рекорд“ из дваја и за школовање радничког подмладака. У одсуству школа за КВ раднике гумарске струке, Фабрика у заједници са Школским центром ТХШ на Бановом брду, формира своје одељење. Сви ученици са стипендијом „Рекорд“-а и сви до једнога, у „Рекорд“-у налазе радно место, за које су се припремили.

„Рекорд“, у време кад слави педесету годишњицу постојања, има 1.500 запослених, производи око 172.000

Чини се да, на крају приче о „Рекорд“-у, једно присећање није наодмет. Ни у време великих одрицања, зарад реконструкције и модернизације, није заборављен стандард радника. Само у времену од 1967. до 1973. године решено је 339 стамбених проблема, а лични дохоци радника не само што нису каснили ниједан дан, већ су се повећавали из године у годину, да би у овој јубиларној години достигли највиши ниво. Отуда, несумњиво и потиче поверење радних људи у „Рекорд“-у.

Њихова приврженост радној организацији постаје данас производна снага, која са нараслим могућностима „Рекорд“-а представља покретачку снагу за његова нова достигнућа у будућности.

Планови развоја „Рекорд“-а су врло амбициозни. 1978. године, „Рекорд“ дуплира своје капацитете и треба да постане највећи произвођач тракторске пнеуматике у Европи.



Од 1973. године, конституисањем на новим основама самоуправног удруживања, Радну организацију „Дуга“ — Индустрија боја и лакова чине четири основне организације удруженог рада и три радне заједнице.

Две основне организације удруженог рада су производне, једна услужна и четврта комерцијала.

Три радне заједнице чине службе финансија, кадрова и општих послова и служба развоја.

Да би се боље схватила настојања све организације за прерастање у модерну индустрију боја и лакова и сировина, за праћење ове производње даћемо појединачни преглед производних ООУР-а и њиховог асортимана производње.

ОСНОВНА ОРГАНИЗАЦИЈА „ФАБ“ — ФАБРИКА ПРЕМАЗНИХ СРЕДСТАВА

Ова Основна организација бави се производњом свих врста пигментираних премазних средстава, нитро-лакова и лепкова. Највећу производњу остварује у пигментираним премазним средствима за све гране индустријске потрошње као и широке потрошње.

Ту спадају:

- Комплетни системи индустријске заштите од корозије аутомобила
- Комплетни системи репарирања аутомобила
- Комплетни системи индустријске заштите од корозије камиона
- Комплетни системи индустријске заштите од корозије комбајна
- Комплетни системи индустријске заштите од корозије трактора
- Комплетни системи заштите од корозије челичних и гвоздених конструкција и машина у хемијским атмосферама и индустријама
- Комплетни системи индустријске заштите вагона, цистерни, контејнера и свих транспортних возила
- Комплетни системи за заштиту у стамбеном и индустријском грађевинарству
- Комплетни систем заштите од корозије и пропадања и за санацију мостовских и челичних конструкција
- Комплетни системи лакова за намештај
- Боје и лакови за кожу
- Све врсте штампарских боја
- Лепкови за дрво, папир и метал.

Овако широк асортиман, практично свих премазних средстава које користи наше и светско тржиште, обухвата и широку базу везивних средстава као:

- уљана база
- алкидна база
- акрилна база
- епоксидна база
- полиизоцијанатна база
- фенолна база
- винилна база
- амино-база
- алкидно-фенолна база

и други кополимери који се користе у ове сврхе.

ОСНОВНА ОРГАНИЗАЦИЈА „ПОЛИХЕМ“ — ФАБРИКА СИНТЕТСКИХ СМОЛА И ПИГМЕНАТА

Ова Основна организација бави се углавном производњом синтетских смола и мањим делом пигмената.

За релативно кратки период свог постојања остварила је изузетну производњу синтетских смола и то:

- 1) Алкидне смоле модификоване:
 - ланеним уљем
 - сојиним уљем
 - кикирики-уљем
 - кокосовим уљем
 - рицинусовим уљем
 - синтетским киселинама
 - дрвеним уљем
 - таловим уљем;
- 2) Алкидно-акрилне смоле;
- 3) Алкидно-стиролне смоле;
- 4) Полиестарске смоле.

Од пигмената за сада постоји производња једино цинк-хромата. У развоју нових производа као и праћењу садашње производње у ове две производне организације учествује велики број високостручног кадра. На 5 производних радника долази један стручњак са високом стручном спремом.

Сваки производни ООУР има своју развојно-применску лабораторију у којој раде и стварају нове производе 40 инжењера и 80 техничара.

Заједничка контрола сировина и готових производа, оба производна ООУР-а, опремљена је најмодернијим инструментима и апаратима за праћење овако деликатне производње.

Поменимо само неке:

- електронски микроскоп
- гасни хроматограф
- спектрофотометар
- ИЦ-спектрометар.

Радна организација „Дуга“ контактира, или има пословно-техничке односе, са великим бројем светских фирми сличне производње, и широко размеђује и користи та искуства.



PLIVA

ZAGREB

55 GODINA PROIZVODNE TRADICIJE

ČETIRI DESETLJEĆA PROIZVODNJE SULFONAMIDA

Nakon osnutka 1921, poslije skromnih početaka u vrlo nepovoljnim gospodarskim uvjetima, kroničari su s ponosom zabilježili datum što je vezan uz najstariju sintetsku proizvodnju. Zahvaljujući, naime, uspjehu svojih istraživača PLIVA već 1936. po vlastitu postupku proizvodi streptazol, jedan od sulfonamidskih pripravaka, i to svega godinu dana poslije otkrića njihove važnosti za terapiju bakterijskih infekcija. Danas proizvodnja sulfonamida daje sirovinu osnovu veliku broju finalnih proizvoda kako za humanu tako i za veterinarsku medicinu, a zagrebačka se tvornica ubraja među vodeće svjetske proizvođače te sirovine.

KRONIKA RAZVITKA NAKON II SVJETSKOG RATA

U teškim poratnim prilikama pristupilo se ubrzo preuređenju i povećanju kapaciteta pogona za proizvodnju gotovih lijekova, svestranije se ušlo u proizvodnju organskom sintezom prijeko potrebnih sirovina i poklonila znatnija pozornost razvitku znanstveno-istraživačke djelatnosti. Karakteristično je, naime, za zagrebačku PLIVU, da su se usporedno razvijale i bazna i preradivačka proizvodnja, odnosno da se uvijek težilo da tvornica bude što manje ovisna o uvozu i da se u proizvodnju vlastitih lijekova ugrade i vlastite sirovine.

Osvajanje je proizvodnih tehnologija bilo, naravno, postupno. Godine je 1952. završeno novo — za ondašnje prilike veliko — postrojenje za proizvodnju sulfonamida (novo je povećanje kapaciteta uslijedilo 1971). Slijede barbiturati, antihistaminici, antihipertoniци i dr. Godine 1956. započeta je velika proizvodnja vitamina C (skromni počeci sežu u godinu 1938.). 1959. proizvedene su u industrijskim mjerilima prve količine antibiotika široka spektra, a deset godina kasnije povećana je proizvodnja vitamina B₆ . . .

Proizvodnja vitamina C i oksitetraciklina posebice je važna za tvornicu, jer su tehnološki procesi riješeni u PLIVI po originalnim postupcima — patentima zaštićenim.

Orijentacija na vlastitu proizvodnju osnovnih sirovina i nepošteditna bitka za ekonomičnost te proizvodnje — nije bio lagan put razvitka, ali za PLIVU jedino logičan. Danas PLIVINA proizvodnja baznih sirovina čini oko 3/4 sirovinke osnove cijele jugoslavenske farmaceutske industrije.

Jaka bazna proizvodnja pruža PLIVI samostalnost i sigurnost od brojnih oscilacija na tržištu, a kapaciteti što nadmašuju apsorpcijsku moć jugoslavenskog tržišta i kakvoća roba što se podudara sa svjetskim standardima osiguravaju joj znatan izvoz proizvoda na brojna svjetska tržišta (oko 30% od ukupne realizacije). Zagrebačka tvornica ne izvozi, međutim, samo sirovine već i gotove lijekove za humanu i veterinarsku upotrebu, serume, vakcine, dječju hranu, ljekovito bilje i dr.

Stalna kakvoća PLIVINIh redca pričienijela je ug'edu tvornice u zemlji i u inozemstvu. PLIVA je, primjerice, jedna od malebrojnih tvrtki što su u Madridu po drugi put primile međunarodno priznanje za kakvoću izvezenih roba — „Trofej za kvalitetu“.

NUŽNA POVEZANOST ZNANOSTI I INDUSTRIJE

Stalno unapređivanje proizvodnje traži i neprestanu ugradbu suvremene znanosti u radne procese i stoga ne začuđuje podatak da se u PLIVI susreće velik broj stručnjaka raznovrsnih specijalnosti. Od ukupno 5.600 radnika oko 800 ih je s visokom stručnom spremom, a mnogi su od njih magistri ili doktori nauka.

Najveći je broj visokospecijaliziranih kadrova okupljen u vlastitu Istraživačkom sektoru kojemu tvornica uvelike zahvaljuje uspješan razvitak. Iz tvornice svake godine „izlazi“ velik broj novih proizvoda, stalno se usavršavaju postojeće proizvodne tehnologije . . .

Ne postoji ni jedan novi proizvod koji na neki način ne prolazi „kroz ruke“ Istraživačkog sektora. A PLIVA nije samo proizvođač farmaceutskih sirovina i lijekova za humanu i veterinarsku upotrebu, već i opsežnog asortimana za široku potrošnju, dijetetskih proizvoda, hrane za dojenčad i malu djecu, ljekovitih čajeva, kozmetike. Industrijska proizvodnja hrane za dojenčad bilježi, primjerice, više od 20 godina proizvodnih iskustava.

IZUZETNA 1975 — ČETIRI NOVA POGONA U JEDNOJ GODINI

Razdoblje 1971—1975. etapa je najbržeg razvitka PLIVE do sada, s godišnjom stopom rasta od 23,6%, u kojoj je ukupni prihod 1975. spram 1971. povećan za 2,6 puta. To se razdoblje posebice odlikuje i time što se još krupnijim koracima krenulo k usvajanju novih proizvodnja, što prednjači po broju novoizgrađenih pogona, novim proizvodnim kapacitetima. Po tome je izuzetna 1975, jer su te godine puštena u rad 4 nova pogona: za proizvodnju humanih lijekova (Zagreb), za proizvodnju farmaceutskih sirovina i međuproizvoda (Savski Marof), za proizvodnju gotovih lijekova za potrebe veterinarske medicine (Kalinovica) i za proizvodnju sterilnih otopina (Hrvatski Leskovac).

Stalan razvitak tvornice svjedoci o umijeću i sposobnosti njezinih radnika da oživotvore načela i ciljeve svoje poslovne politike. U tom stalnom kretanju naprijed više od pola stoljeća proizvodne tradicije, 40 godina proizvodnje sulfonamida i više od četiri desetljeća znanstveno-istraživačkog rada baština su što predstavlja jamstvo i budućeg razvitka zagrebačke PLIVE.



МЕРИМА

ХЕМИЈСКА ИНДУСТРИЈА КРУШЕВАЦ

„Мерима“ хемијска индустрија у Крушевцу основана је 1839. године. За време од 137 година свог постојања и рада ова индустрија је постепеним развојем и сталним проширењем обима производње успела да заузме једно од значајних места у својој групацији.

„Мерима“ данас има четири модерно опремљене фабрике у којима се производе сапуни, детерџенти за широку потрошњу, козметички и фармацеутски производи, индустријски детерџенти и масне киселине.

Најпознатији производи ове индустрије су тоалетни сапуни „дечји сапуни“, „лико-сан“, „бели јоргован“, „алпски цвет“, „мелодија“, и колекције воћних тоалетних сапуна са мирисом наранџе, малине, јагоде, кајсије и ананаса који представљају новитет и врхунски квалитет у производњи сапуна.

Фабрика детерџената за широку потрошњу у свом производном програму има неколико веома квалитетних производа од којих треба истаћи „prodixan“, „persil“ и „pervol“. На плану производње детерџената „Мерима“ сарађује са познатом западно немачком кућом „HENKEL“ из Диселдорфа што је најбоља гаранција квалитета поменутих производа.

Фабрика козметичких и фармацеутских производа има у свом производном програму домаћу и лиценцну козметику „Max Factor“. Од домаћих козметичких производа познати су Азулин, Тен-сан, Дечја колекција и мушка колекција „Peer“. У оквиру лиценце козметике најпознатија је декоративна козметика „Max Factor“.

Једна од најмлађих фабрика у саставу „Мериме“ је фабрика индустријских детерџената која је почела са радом 1970. године. Производи ове фабрике користе се у текстилној, машинској, прехранбеној индустрији, индустрији целулозе и вискозе, нафтној индустрији, у грађевинарству и др.

„Мерима“ је иначе највећи произвођач ових средстава у земљи покривајући својом производњом четрдесет пет одсто југословенског тржишта, јер су ранијих година производи ове врсте набављани из увоза.

„Мерима“ посвећује све већу пажњу извозу што је сасвим нормално с обзиром на њене производне капацитете и тржишне могућности.

Непрестано испуњена хтењем да задовољи све захтеве потрошача, „Мерима“ је увек следила најновије домаћаје науке и људског ума.

Тај стари завет предочен бројним потрошачима још пре 137 година када се „Мерима“ родила, остаје до данашњих тренутака прва обавеза коју генерације „Мериминих“ грађитеља достојанствено и дисциплиновано следе.

ОГЛАСИ

1911



F-КА ЗА ПЛАСТИЧНИ
МАСИ
VIOLETA
СКОПЈЕ

ВИОЛЕТА ФАБРИКА ЗА ПЛАСТИЧНИ МАСИ

СКОПЈЕ Првوماјска б.б.

Телефони 23-342, 35-537, 35-016 Телекс 51-487

Телег. ВИОЛЕТА СКОПЈЕ; Пошт. факс 431

ПРОИЗВОДНИ ПРОГРАМ

БОВИЛ ПВХ прах

- суспензиони
- емулзиони
- кополимер

БОВИДУР И БОВИФЛЕКС

- тврди меки ПВХ гранулати
- за грамофонске плоче
- за каблове и др.

БОВИЛИТ винил-азбестне плоче

- подне плоче

БРАНОВИЛ ПВХ кровне плоче

- стандардне и специјалне —
- отпорне на удар
- у десет пастелних боја

МАВИЛ И МАВИЛЕКС

- ПВХ вештачка кожа
- за галантерију
- за тапацирање
- за конфекцију

ВИСКОФОЛ ПВХ фолије

- за пољопривреду
- за галантерију
- за декорацију
- дублирану

ТЕКСОВИЛ пластифициране тканине

- за камионске, вагонске и бродске цекаде
- за шаторске кровове
- за флексибилне резервоаре
- за живинарске фарме — транспортере
- за конфекционирање и др.

БОВИДУР ПВХ цев

- за кућну канализацију
- за наводњавање
- за вањски водовод
- за кабловску канализацију
- и фазонски комади.

БОВИДУР ЦЕВИ ОД ТВРДОГА ПВХ-а

ЦЕВИ ПОД ПРИТИСКОМ — КМ — ПРОГРАМ

За притисак од 6 и 10 ат и пречницима од 50—300 mm са комплетним спојним материјалом и фазонским деловима.

Примењују се: на изградњу водовода, хидромелиоративних система, плинвода, за транспорт разних медија у рударству и индустрији и сл.

ЦЕВИ ЗА КУЋНУ КАНАЛИЗАЦИЈУ — КК — ПРОГРАМ

Производе се у пречницима од 40—150 mm са свим потребним фазонским деловима.

Примењују се: за инсталације у стамбеној и индустријској канализацији за одвод отпадних медија.

ЦЕВИ ЗА КАБЛОВСКУ КАНАЛИЗАЦИЈУ ТК — ПРОГРАМ

Производе се у пречницима од 50—100 mm са свим потребним осталим елементима.

Примењују се: за изградњу кабловске канализације, за ПТТ и друге каблове.

Предности горе наведених производа су: мала тежина, лака и једноставна монтажа дуги век трајања, отпорност према разним хемијским агенсима, велика издржљивост на темени притисак и хидраулични удар, естетски јако угодне, и једноставна манипулација.

БОВИЛИТ ВИНИЛ-АЗБЕСТНЕ ПЛОЧЕ су савремени покривач за подове, који поред велике отпорности на хабање, поседују задовољавајуће изолационе особине.

— БОВОЛИТ ПЛОЧЕ израђене су од термопластичне масе на бази винил-хлоридног кополимера, азбеста и других додатака који им дају тражена својства и одговарајући квалитет. Поред тога, плоче су постојане према већини хемијских агенаса, нису запаљиве и не горе. Поседују и висока електрично-изолациона својства.

— производе се у разним нијансама и то: као једнобојне или нормиране у димензијама 250 — 250 mm различите дебљине 1,6; 2,0; 2,5 и 3,0 mm.

Плоче се лако секу и након лепљења добро примају подлогу.

По квалитету одговарају захтевима ЈУС-а У М9.101 као и захтевима по прописима Британских стандарда BS. 3260/60.



ИНДУСТРИЈА БОЈА И ЛАКОВА ГОРЊИ МИЛАНОВАЦ

Предузеће је основано 1953. године и отпочело је најпре са прерадом камена, производњом коцке и неметала. Након неколико година предузеће мења производни смер, отпочиње са производњом сувих боја да би 1959. године кренуло у правцу производње разних боја, премаза, лакова и др.



Данас Индустрија боја и лакова „ЗВЕЗДА“ представља значајног произвођача у југословенској индустрији премазних средстава и произвођача графичких боја. Производни асортиман предузећа је разноврстан, па производи „ЗВЕЗДЕ“ налазе широку примену у машинској индустрији, индустрији намештаја, графичкој, аутомобилској и гумарској индустрији, затим у прерађивачкој и индустрији пластике и др.

Укратко, производни асортиман чине следећи производи:

- фирнис,
- уљане боје,
- антикорозивни премази,
- ватростални премази,
- безбојни и пигментирани лакови,
- китови,
- цинков оксид,
- штампарске боје за високу, дубоку и офсет штампу,
- боје за бојење пластике,
- разређивачи,
- разни други производи за широку потрошњу.

ZA PODOVE U BOJI

VINFLEX

HOMOGENE — FLEKSIBILNE I TRAKE

VINAZ

VINIL AZBESTNE PLOČE



GRMEČ

**INDUSTRIJA BITUMENSKIH
I SINTETIČKIH PROIZVODA**

11071 BEOGRAD-ZEMUN, AUTOPUT 20 YUGOSLAVIA
Tel. centrala 605-862 Telex: 12399 YU GRMEČ

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

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

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

Rédacteurs de ce numéro: D. VITOROVIĆ, D. DRAŽIĆ
M. MIHAILOVIĆ et Ž. ČEKOVIĆ

Conseil de Rédaction

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

Comité de Rédaction

M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIJOĆ, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

Штампа: „Научно дело”, Београд, Вука Караџића 5



JEDINA AVIOKOMPANIJA KOJA U REDOVNOM SAOBRAĆAJU
POVEZUJE JUGOSLAVIJU SA :
AMERIKOM, EVROPOM, SEVERNOM AFRIKOM,
BLISKIM I DALEKIM ISTOKOM I AUSTRALIJOM.



JUGOSLOVENSKI AEROTRANSPORT

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 42 VOLUME

СВЕСКА 3 NO



1977

Гласник Хемijsког друштва Београд је гласило Српског хемijsког друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитетa у Београду и Новом Саду и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део трошкова штампања часописа покривен је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

САДРЖАЈ — TABLE DES MATIÈRES

<i>Milutin Stefanović, Slavica Solujić, Dragoslav Jeremić, Aleksandar Jokić, Dušan Miljković and Smiljana Velimirović: Chemical Transformations of Arteannuin B — Cadinane Sesquiterpenic Lactone — Isolated from Artemisia annua L.</i>	227
<i>Ratko M. Jankov, Gordana S. Urošević and Milutin Stefanović: Microbial Transformation of Steroids. III. Fermentation of Androstane Diketo- and Keto-steroids by Syncephalastrum racemosum</i>	237
<i>Nada R. Miljević, Živojin V. Knežević, Vidosava R. Dokić and Jovan D. Pupezin: Apparatus for Precise Vapor Pressure Measurements. Vapor Pressure of Solid Benzene</i>	243
<i>Nadežda Jakovljević-Halai: Cation Transference Numbers as a Function of Pressure, Temperature and Molality. The Hydrogen Chloride — Water System</i>	249
<i>Ференц Ф. Гал, Валерија И. Шереш, и Вилим Ј. Вајганд: Прилог термометријском одређивању Ландолтовог ефекта и могућност његове примене у кинетичкој анализи</i>	253
<i>Вилим Ј. Вајганд, Вера Љ. Николић и Љубица В. Ђурић: Потенциометријска титрација арсена калијум-дихроматом</i>	261
<i>Озра Ж. Тајић-Јањић и Анка Р. Филиповић: О равнотежним особинама живине оксидне електроде</i>	267
<i>Јеленка Б. Савковић-Стевановић, Гордана Д. Појовић и Душан М. Симовић: Испитивање континуалне мултикомпонентне дестилације рачунски и експериментално у лабораторијским размерама</i>	273
<i>Александар Ж. Тасић, Душан К. Грозданић, Бојан Д. Ђорђевић и Ненад Радојковић: Оцењивање поузданости експерименталних података за допунске запремине при мешању. Систем бензол — циклохексан на 25 °C</i>	285
<i>Слободан М. Ристић, Јелена Веиша М. Баранац и Драгиша Ч. Спирidonовић: Солвентохромни ефекти на електронским апсорпционим спектрима рибрена</i>	291
<i>Катарина М. Појов-Пергал и Мирослав А. Пергал: Хемија 2,4-диоксотиазолидина. IV. Соли 2,4-диоксотиазолидина са неким аминима</i>	301
<i>Драган С. Јовановић, Савка Б. Грујић и Вања И. Ђорђевић: Адсорпција меланинских смола на површини регенерисаног целулозног гела</i>	305

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, Д. ДЕЛИЋ, А. ЛЕСПИЋ, Ђ. ДИМИТРИЈЕВИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУЋАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, С. СУНКО, П. ТРГИНАЦ
и В. ЦАНИЋ

Редакција

В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, И ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦИ, У. МИОЧ, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, М. БЕЛАП и В. ШЕПАНОВИЋ

CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF ARTEANNUIN B — CADI-
NANE SESQUITERPENIC LACTONE — ISOLATED FROM
ARTEMISIA ANNUA L.

MILUTIN STEFANOVIĆ, SLAVICA SOLUJIĆ, DRAGOSLAV JEREMIĆ,
ALEKSANDAR JOKIĆ

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University,
Studentski trg 16, 11000 Belgrade*

and

DUŠAN MILJKOVIĆ and SMILJANA VELIMIROVIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, Novi Sad University,
Veljka Vlahovića 2, 21000 Novi Sad*

(Received 29 July 1976)

In order to prove the structure of arteannuin B, a new sesquiterpenic lactone of cadinane skeleton, various transformations of arteannuin B have been carried out. The presence of a five-membered lactone ring and a conjugated exocyclic double bond ($\Delta^{11, 13}$) has been proved by the catalytic hydrogenation of the $\Delta^{11, 13}$ — double bond, by the addition of diazomethane to the $\Delta^{11, 13}$ — double bond and by the reduction of the lactone ring into the corresponding diol. The presence of an epoxide ring in arteannuin B has been proved by epoxide — ketone isomerization influenced by Lewis acids. Some by-products have been observed during these transformations whose possible structures have been proposed.

INTRODUCTION

In our chemotaxonomic and phylogenetic studies of Yugoslav plant species of *Artemisia*¹⁻⁶ (fam. *Compositae*, tribe *Anthemideae*), we have reported the structure and the stereochemistry of arteannuin B, based mainly on NMR studies⁷. Surprisingly, it was found that the new isolated lactone had the cadinane skeleton, hitherto not discovered in natural products. We want now to report the chemical evidence concerning this new type of sesquiterpenic lactone.

RESULTS AND DISCUSSION

The following chemical transformations of arteannuin B have been carried out: a) the reduction of arteannuin B (I) with sodium borohydride to arteannuin diol (V), b) cyclization of the diol (V) through the corresponding monotosylate to the arteannuin ether (VI); c) the reaction of I with boron trifluoride etherate, in which three lactones: δ -lactone (II) (previously obtained⁷ by reaction of I with HCl), and the two other lactones (III and IV) were formed. Finally, d) the catalytic hydrogenation (H_2/Pd), at room temperature, afforded two products, namely the dihydroarteannuin B (VIII) and

the lactone (IX) isomeric to the starting arteannuin B; e) the addition of diazomethane to the exocyclic double bond of I afforded the corresponding pyrazoline derivative (VII). These reactions are summarized in the Fig. 1.

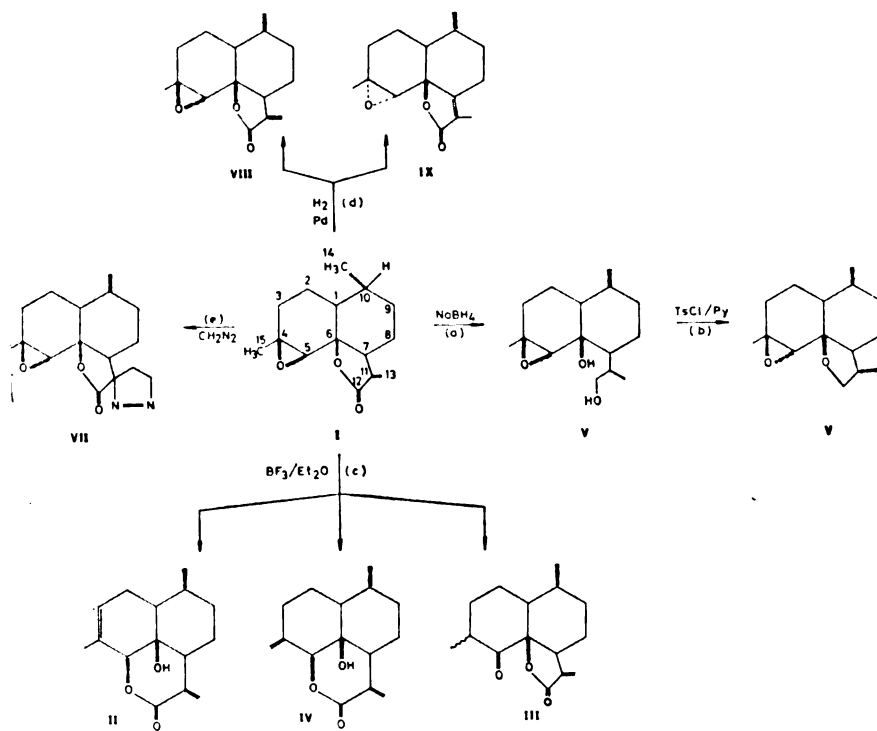


Fig. 1

a) *Reduction of Arteannuin B (I) with sodium borohydride.**

Reduction of I with sodium borohydride was effected in absolute ethanol or dioxane solution at room temperature during 5 hours, and then by boiling the reaction mixture for half an hour, whereupon arteannuin diol (V) was isolated as the main product. The IR spectrum of V indicated that the epoxide ring was not attacked by the reducing reagent (bands at 1250, 930 and 860 cm^{-1}). The NMR spectrum (60 MHz, TMS) did not show the characteristic signals for the exocyclic double bond at C(11) (pair of doublets at 5.41 and 6.41 ppm). The three methyl groups appeared (one tertiary and two secondary). Singlet at 1.45 corresponds to the C(4) methyl group next to the epoxide ring. Hydrogen at C(5) (epoxide ring) is located at 2.9. The shift of this signal from 2.50 (in I) to 2.9 (in V) is probably due

* The attempts to reduce I with zinc in acetic acid, under different experimental conditions failed and no reaction occurred; the reduction with lithium aluminium hydride in ether afforded a complex mixture, which was not further examined.

to the presence of the OH-group at C(6), which can form the hydrogen bridge with the epoxide oxygen. The doublet at 0.98 corresponds to the secondary methyl group at C(10) and the broad triplet at 1.15 is attributed to the C(11) methyl group formed during the reduction. The group of signals between 3 and 4 ppm corresponds to the primary CH_2OH group at C(12).

The mass spectrum of V (70 eV) shows a molecular ion peak at m/e 254 and the elemental analysis corresponds to the molecular formula $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$. It is known that the most favourable ionization process of alcohols, under conditions of mass spectrometry, corresponds to the removal of one electron from the unshared electron pair on oxygen; the resulting ion-radical can be stabilized by the fragmentation of the α -bond of the corresponding radical, thus forming the stable oxonium ion⁸.

Concerning the mass fragmentation pattern of V, the most probable pathway is the formation of a radical at the primary C(12), as a consequence of the favourable formation of the six-membered transition state. By an intramolecular elimination of water, the cyclization to the five-membered ether is then assumed as shown on Fig. 2. This assumption was made due to the similarity of mass spectra of V and arteannuin ether (VI).

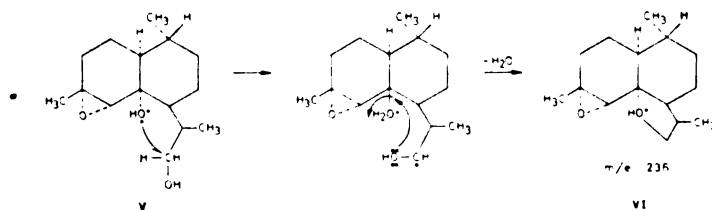


Fig. 2

A possible mechanism of the reduction of I to V is summarized in Fig. 3.

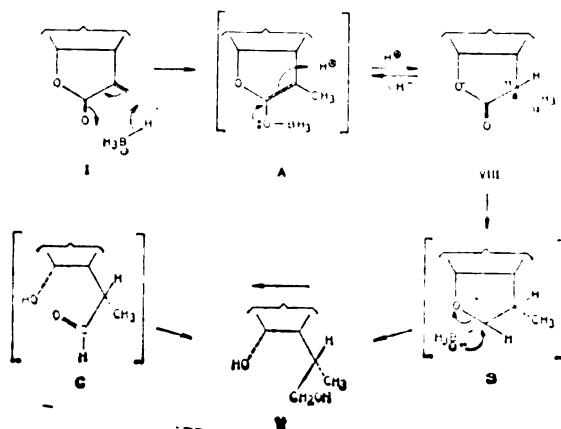


Fig. 3

The first step comprises the 1,4-addition of the borohydride anion to the α , β -unsaturated lactone, whereupon the enolate anion (A) is formed. By the protonation of the enolate (A), 11, 13-dihydroarteannuin (VIII) is formed. In this step the new asymmetric center at C(11) is created. We believe that the absolute configuration of this new chiral center is 11(S), i.e. the methyl group has an α -orientation. This proposition was made on the basis of the NMR data and the examination of Dreiding models of VIII. The distance between the C(13) methyl group and the neighbouring H-atom at C(5), if C(13) methyl group is β -oriented 11(R), should be only 1.3 Å, while the distance from the axial C(8) H-atom is approximately 1.9 Å. Taking into consideration the fact that the axial methyl group in methylcyclohexane is 1.9 Å from C(3) H or C(5) H, the strong nonbonding interactions would occur (in hypothetical 11(R) configuration) specially from the C(5) H-atom. Contrary to these facts, the α -oriented C(13) methyl group, 11(S), has in its neighbourhood only the H-atom at C(7) (at the distance of 2.2 Å). It is clear that the 11(S) isomer is thermodynamically considerably more stable than the 11(R) isomer. Finally, supposing that the experimental conditions of the reduction with sodium borohydride are close to the conditions of thermodynamical control (presence of OH⁻), it can be safely assumed that the substances (V and VIII) have both the 11(S) absolute configuration.

In the further reduction of the lactone (VIII), through the intermediates B and C, the retention of the 11(S) configuration is supposed, although the intermediate aldehyde C can theoretically be isomerized to the 11(R) isomer. Supposing that aldehydes are reduced very rapidly with sodium borohydride, this step should be kinetically controlled, so that isomerization at C(11) should not occur.

b) *Intramolecular cyclization of arteannuin diol (V)*

The structure of arteannuin diol (V) offers a possibility of an intramolecular cyclization through the formation of the corresponding primary tosylate. Indeed, on treatment of V with *p*-toluenesulfonyl chloride in pyridine the arteannuin ether (VI) was formed.

The IR spectrum of VI shows the absence of the tosyl group (no bands at about 1600 cm⁻¹ — benzene ring, or at 1420—1330 cm⁻¹, and 1200—1145 cm⁻¹ — SO₂ group). Characteristic bands are found at 1250, 930 and 860 cm⁻¹, for the epoxide ring, and at 1130 cm⁻¹ for the C—O vibrations (five-membered ether).

The NMR spectrum shows a singlet at 1.35 ppm for the C(15) methyl group. The hydrogen at C(5) (epoxide ring) appears as singlet at 2.45. The secondary C(14) methyl group appears as a doublet at 1.08 ($J = 4$ Hz), and the methyl group at C(11) appears also as a doublet at 1.25 ($J = 8$ Hz). A part of this doublet is probably covered by the signal of the C(15) methyl group.

It is worthwhile to compare the NMR-spectrum of VI with the spectrum of 2-methyl-4-oxacyclopentan-1-one (D) given by Williams and Fleming⁸, Fig. 4. Except for the carbon atoms C(1) and C(5), the rest of the molecule corresponds to the C(11), C(12) and C(13) part of the ether (VI).

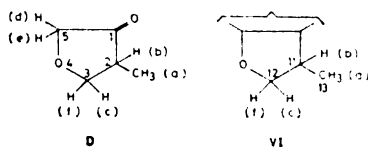


Fig. 4

From a detailed analysis of the NMR spectrum of D, it can be concluded that the methylene protons (c and f), being nonequivalent, are mutually coupled, and also coupled with the proton b. It was also found that: $J_{e,f} = J_{b,e} = J_{b,f} = 8.5$ Hz. Therefore, the protons c and f are resonating as triplets, centered at 3.73 and 4.79 ppm. In that case it was found that $J_{a,b} = 7$ Hz, i.e. close to the value of $J_{e,f}$.

In our case there are two very characteristic triplets corresponding to c and f protons at C(12), centered at 3.32 and 4.13 ppm. The C(13) methyl group in our case appears as a doublet with $J_{a,b} = 8$ Hz. In our case, too, the coupling constants $J_{e,f} = J_{b,e} = J_{b,f} = 8$ Hz, which is in a very good agreement with the data of the NMR-spectrum of the compound D.

The mass spectrum of arteannuin ether (VI) shows the molecular ion peak at m/e 236, and elemental analysis corresponds to the formula $C_{15}H_{24}O_2$.

The formation of the basic ion peak m/e 165 (100%), in the mass spectrum of VI, can be explained as a fragmentation process starting at the ether oxygen, whereupon the ion-radical (VI) is formed as shown on Fig. 5. The latter is further split by the fragmentation of the α -bond, so

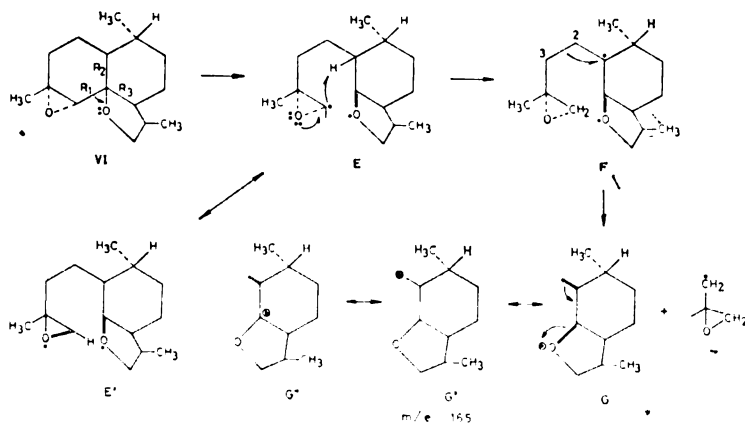


Fig. 5

that ion-radical E is formed, which is stabilized by resonance (E). Now, the radical E abstracts intramolecularly the H-atom from C(1), whereupon the radical F is formed, which is also stabilized by the resonance. Finally by the fragmentation of the C(2) — C(3) bond, the basic peak of m/e 165 is formed (oxonium-ion stabilized by the resonance-structures G; G'; G'').

The following mechanism shown on Fig. 6, can be proposed for the cyclization of arteannuin diol (V) to arteannuin ether (VI).

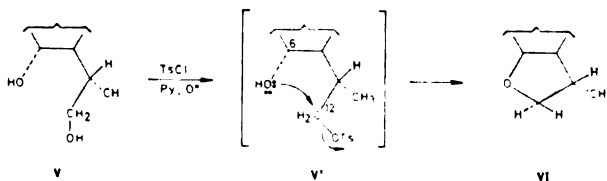


Fig. 6

Concerning the proposed mechanism, it can be supposed that the cyclization occurs through the intermediate monotosylate (V') by the intramolecular nucleophilic substitution reaction. This is an example of the neighbouring group participation of the tertiary hydroxyl-group via favourable five-membered transition state.

c) Reaction of arteannuin B with boron trifluoride etherate

In the reaction of arteannuin B with boron trifluoride etherate products of the epoxide transformations under the influence of Lewis acids, in the absence of nucleophile, can be expected. It was assumed that arteannuin B (I) was partly isomerized to the ketone (III) (epoxide-ketone isomerization). On the other hand, the formation of olefinic alcohols (II and IV) is also possible followed by further isomerization of the five-membered lactone ring into the six-membered one. This assumption was experimentally proved and a probable mechanism of these transformations is outlined on the Fig. 7.

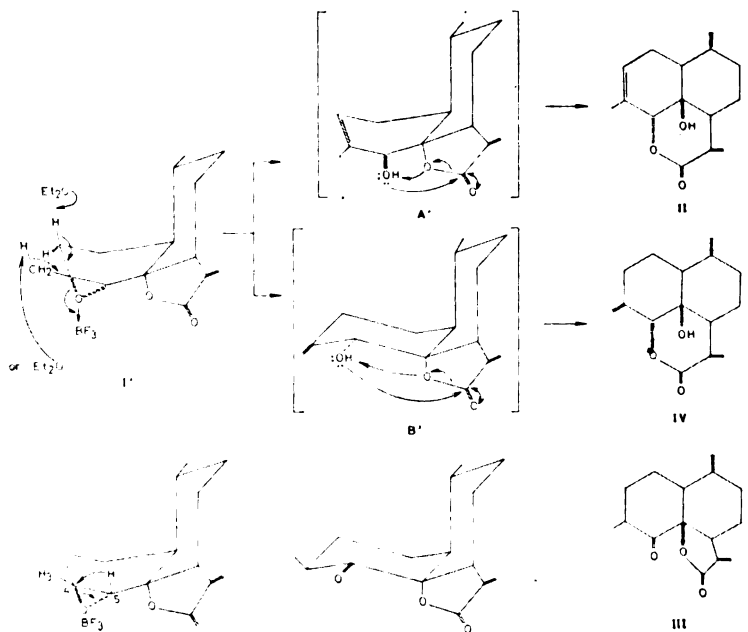


Fig. 7

Arteannuin B — boron trifluoride complex (I'), in the absence of nucleophile, undergoes a Saytzeff or Hoffmann type of elimination, whereupon intermediates A' or B' are formed. Isomerization of A' into δ -lactone (II, and B' into the lactone IV) follows the mechanism of intramolecular transesterification catalyzed by coordinate bonding of boron trifluoride with the carbonyl-oxygen of the γ -lactone ring. On the other hand, the complex I' can be converted into the ketone III by a hydride shift from C(5) to C(4) together with simultaneous cleavage of C₄—O bond, whereupon a new π -bond (carbonyl function) is formed.

The structure of the lactone II was deduced on the basis of IR, NMR and mass spectra (the same product has been obtained in our previous work by the isomerization of arteannuin B under the influence of HCl ?).

The structure of the lactone IV has been deduced on the basis of IR, NMR and mass spectra. The NMR spectrum of IV shows a characteristic signal at cca 4.9 ppm (irregular AB quartet) from the exocyclic C(4)—C(15) double bond.

The structure of keto-lactone III has been assumed on the basis of its IR, NMR, and mass spectra. The characteristic bands in IR-spectrum of III appeared at 1790, 1712, 1678 cm^{-1} corresponding to the carbonyl-group of the γ -lactone ring, to the carbonyl-group of six-membered cyclic ketone, and to the conjugated exocyclic double bond.

d) Catalytic hydrogenation of arteannuin B

Arteannuin B has been catalytically hydrogenated (5% Pd/C in ethyl alcohol, H₂ at 1 atm, room temperature) giving two products (VIII and IX) whose structures were deduced on the basis of IR, UV and NMR spectra. The IR spectrum of VIII shows a band at 1780 cm^{-1} (lactone carbonyl function), and the absence of a band characteristic for a conjugated double bond. Taking into consideration that the substance was UV inactive, and the fact that vinyl protons were not observed in the NMR-spectrum, the structure of VIII was assumed to be dihydroarteannuin B. This assumption was further confirmed by the examination of the NMR spectrum of VIII where the signals for one tertiary and two secondary methyl groups were observed (d, cca 0.9 ppm, 3H; d, cca 1 ppm, 3H; s, cca 1.1 ppm, 3H).

Similar to the reduction of arteannuin B with sodium borohydride, we assumed that the absolute configuration of the newly created asymmetric center was 11 (S).

In the reaction of catalytic hydrogenation of arteannuin B a side-product (IX) was isolated, as well. The structure of IX was assumed on the basis of IR, NMR and mass spectra. In the IR spectrum a characteristic intense band at 1780 cm^{-1} shows the presence of a γ -lactone ring. The band which appears at 1690 cm^{-1} shows the presence of a double bond conjugated with the carbonyl group of the lactone ring (this band appears in the starting arteannuin B at 1665 cm^{-1} ; the observed shift is due to the isomerization of the double bond from *exo*- to *endo*-position). UV spectrum of IX shows λ_{max} at 238 nm ($E = 11,735$) proving the existence of a *trans* conjugated α, β -unsaturated lactone ring. The absence of NMR signals for

vinyl protons indirectly proves the existence of the tetrasubstituted double bond. One allylic methyl group is also seen in the NMR spectrum, proving the proposed structure.

e) *Addition of diazomethane to arteannuin B*

By the addition of diazomethane to the conjugated exocyclic double bond of arteannuin B, the expected pyrazoline derivative (VII) has been obtained. This reaction unambiguously proves the existence of the exocyclic double bond in arteannuin B.

EXPERIMENTAL

IR spectra have been taken with Perkin-Elmer Grating Spectrophotometer, Model 337 (as film or in CHCl_3). NMR spectra have been taken with a Varian — 60 A (60 MHz) spectrometer in CDCl_3 , using TMS as internal standard. Chemical shifts are given in ppm and coupling constants in Hz; s, d, t and m correspond to singlet, doublet, triplet and multiplet; numbers in parentheses correspond to the number of hydrogen atoms of a given NMR signal. Mass spectra have been taken with a Varian-MAT, CH5 at 70 eV. UV spectra have been taken with a Perkin-Elmer spectrophotometer (210—300 nm).

a) *Reduction of arteannuin B with sodium borohydride*

A solution of arteannuin B (0.180 g, 0.7 mmol) and sodium borohydride (1.01 g, 26 mmol) in 15 ml of absolute ethanol, or in 15 ml of 98% dioxane, is stirred at room temperature during 5 hours and then is refluxed for half an hour. The reaction mixture is then diluted with aqueous HCl (to pH = 1) and the reaction product is extracted few times with ether. Ether extract is successively washed with water and aq. NaHCO_3 , and finally dried with anhyd. Na_2SO_4 . Evaporation of ether gave a crude product which was chromatographed on a column of silica gel (20 g silica gel, benzene — ethyl acetate, 7:3). As main product was isolated arteannuin diol (V), 0.123 g (67%).

Arteannuin diol: mp 51—52 °C (hexane-acetone, 95:5)

IR spectrum: λ_{max} : 1250, 930, 860 cm^{-1} ;

NMR spectrum: δ = 1.45 (s) (3, C(4) CH_3); (d) 0.98 (3, C(10) CH_3);

(s) 1.15 (3, C(11) CH_3); (s) 2.9 (1, H(5));

Mass spectrum: m/e 254, 236, 196, 178, 165, 137

Calculated for $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C 70.83% H 10.30%

Found: C 70.83% H 10.15%

b) *Intramolecular cyclization of arteannuin diol (V)*

Arteannuin diol (0.150 g, 0.58 mmol) is dissolved in 15 ml of absolute pyridine followed by the addition of *p*-toluenesulfonyl chloride (0.553 g, 2.9 mmol), and the reaction mixture is left at room temperature for 24 hours. The reaction mixture is then poured into aqueous cold HCl (to pH = 1) and crude reaction products are extracted with ether. Ether extract is washed with aq. NaHCO_3 and dried over anhyd. Na_2SO_4 . After chromatography on a column of silica gel (20 g silica gel, benzene — ethyl acetate, 4:1) arteannuin ether (VI) was obtained as an oil (0.103 g, 74.5%).

Arteannuin ether (VI): α_D^{20} = -9° (CHCl_3)

IR spectrum: λ_{max} 1250, 1130, 930 i 860 cm^{-1} ;

NMR spectrum: δ = 2.45 (s) (1, H(5)); 1.35 (s) (3, C(15) CH_3); 1.08 (d) (J = 4) (3, C(14) CH_3); 1.25 (d) (J = 8) (3, C(11) CH_3); 3.32, 4.13 (t) (J = 8) (2, H(12)).

Mass spectrum: m/e 236, 196, 178, 165, 137

Calculated for $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$: C 76.22% H 10.24%

Found: C 75.38% H 10.63%

c) *Reaction of arteannuin B with boron trifluoride etherate*

Arteannuin B (0.350 g, 1.4 mmol) is dissolved in 10 ml absolute ether followed by the addition of 2 ml of freshly distilled boron trifluoride etherate. The reaction mixture is kept at 25–30 °C and then is washed with 5% aq. NaHCO₃. Aqueous layer is extracted several times with ether. The crude mixture is separated by preparative thin layer chromatography (10 g silica gel G, on a plate 20 × 20 cm, benzene-ethyl acetate, 7 : 3) in three main products:

Compound II, mp. 190–192 °C (hexane-acetone, 95 : 5); 40 mg (11.4%) — a six-membered lactone with endocyclic double bond (Δ^6).

IR spectrum: λ_{max} 3400, 3098, 1690, 1620 cm⁻¹;

NMR spectrum: δ = 5.50, 6.35 (t) (J = 1.28) (2, H(13)); 5.48, 4.85 (s) (2, H(3), H(5)); 1.85 (m) (3, C(4) CH₂); 2.0–2.5 (m) (4, C(1), C(2), C(5)); 0.98 (3, C(10) CH₃).

Mass spectrum: m/e 248, 230, 215, 202, 187, 172, 135

Calculated for C₁₅H₂₀O₃: C 72.55% H 8.12%

Found: 73.13% 8.20%

Compound III, α_D^{20} –48.5° (CHCl₃); 50 mg (14.2%) — a five-membered lactone with 5-oxo group

IR spectrum: λ_{max} 1790, 1720, 1678 cm⁻¹

NMR spectrum: δ = 0.98 (d) (J = 1) (3, C(10) CH₃); 1.26 (d) (J = 8) (3, C(4) CH₂); 2.98 (m) (1, H(7)); 5.31, 5.90 (d) (J = 3) (2, H(13)).

Mass spectrum: m/e 248, 230, 205, 177, 164, 135

Calculated for C₁₅H₂₀O₃: C 72.55% H 8.12%

Found: 72.52% 7.96%

Compound IV, mp = 135–140 °C (hexane-acetone); 25 mg (7.9%) — a six-membered lactone with exocyclic double bond ($\Delta^{4,15}$).

IR spectrum: λ_{max} 3400, 3098, 1720 (CHCl₃), 1648, 1620 cm⁻¹

NMR spectrum: δ = 5.50, 6.35 (t) (J = 1.28) (2, H(13)); 5.05, 5.20 (s) (2, H(15)); 2.02, 2.80 (m) (3, H(3), H(7)); 0.98 (d) (J = 5.1) (3, C(10) CH₃).

Mass spectrum: m/e 248, 230, 215, 202, 201, 159, 135

Calculated for C₁₅H₂₀O₃: C 72.55% H 8.12%

Found: 72.84% 8.38%

d) *Catalytic hydrogenation of arteannuin B*

Arteannuin B is catalytically hydrogenated (H₂/1 atm) over 5% Pd/C in ethanol at room temperature for 8 hours, whereupon two products (VIII and IX) were obtained which were separated by preparative thin layer chromatography (silica gel G, benzene — ethyl acetate, 95 : 5).

Compound VIII, mp 190 °C, IR spectrum: λ_{max} , 1780, no absorption in the region of 1690 and 1665 cm⁻¹.

NMR spectrum: δ = 1.40 (s) (3, C(15) CH₃); 1.25 (d) (3, C(11) CH₂); 1.0 (d) (3, C(14) CH₃); 2.95 (s) (1, H(5)); absence of vinylic protons.

UV spectrum: no absorption,

Compound IX: IR spectrum: λ_{max} 1780, 1690 cm⁻¹;

NMR spectrum: δ = 1.5 (s) (3, C(15) CH₃); 1.35 (d) (3, C(11) CH₂); 1.10 (d) (3, C(14) CH₃); UV spectrum: λ_{max} = 238 nm (E = 11,725).

e) *Addition of diazomethane to arteannuin B*

Arteannuin B (0.150 g, 0.6 mmol) is dissolved in a mixture of ether and chloroform and an excess of diazomethane in ether is added. After standing for 24 hours at room temperature, ether is removed in vacuo giving the compound VII in almost pure state.

Compound VII: mp 170 °C (hexane-acetone, 95 : 5) — decompose

Mass spectrum: m/e 290

Calculated for C₁₆H₂₁O₃N₂: C 66.2% H 7.58% N 9.65%

Found: 65.82% 7.4% 9.48%

ИЗВОД

ХЕМИЈСКЕ ТРАНСФОРМАЦИЈЕ АРТЕАНУИНА Б — КАДИНАНСКОГ
СЕСКВИТЕРПЕНСКОГ ЛАКТОНА — ИЗОЛОВАНОГ
ИЗ ARTEMISIA ANNUA L.МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ, СЛАВИЦА СОЛУЈИЋ, ДРАГОСЛАВ ЈЕРВЕМИЋ
и АЛЕКСАНДАР ЈОКИЋ*Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета
у Београду*

и

ДУШАН МИЉКОВИЋ и СМИЉАНА ВЕЛИМИРОВИЋ

*Институт за хемију Природно-математичког факултета Универзитета
у Новом Саду*

У циљу доказивања структуре артеануина Б, новог сесквитерпенског лактона, са кадинанским скелетом, изведене су различите хемијске трансформације артеануина В. Присуство једне конјуговане егзоцикличне двогубе везе ($\Delta^{11,13}$) и присуство једног петочланог лактонског прстена у молекулу артеануина В доказани су каталитичком хидрогенизацијом $\Delta^{11,13}$ — двогубе везе, адисијом диазометана на $\Delta^{11,13}$ — двогубу везу и редукцијом лактонског прстена у одговарајући диол. Присуство једног епоксидног прстена у молекулу артеануина В доказано је изомеризацијом епоксида у кетон под дејством Lewis-ових киселина. У току ових трансформација уочени су и извесни споредни производи и предложене су њихове могуће структуре.

(Примљено 29. јула 1976)

REFERENCES

1. R. Hegnauer, „*Chemotaxonomie der Pflanzen*“, Band 3, Birkhauser Verlag, Basel and Stuttgart 1964, p. 447—544 and 653—661; „*Flora Srbije*“, edit. M. Josifović, knj. VII, SANU, Beograd 1975, str. 121—130; D. Simonović, „*Botanički rečnik*“, SANU, Beograd 1959, str. 48—51; J. Tucakov, „*Farmakognozija*“, Naučna knjiga, Beograd 1948, str. 491
2. V. Vajs, D. Jeremić, M. Stefanović and S. Milosavljević, *Phytochemistry*, **14**, 1659 (1975)
3. M. Stefanović, A. A. Jokić and A. Behbud, *This Journal*, **37**, 463 (1972)
4. M. Stefanović, A. A. Jokić, A. Behbud and D. Jeremić, *Glas SANU*, **38**, 145 (1974)
5. M. Đermanović, A. A. Jokić, S. Mladenović and M. Stefanović, *Phytochemistry*, **14**, 1873 (1975)
6. M. Đermanović, S. Mladenović and M. Stefanović, *This Journal*, **41**, 287 (1976)
7. D. Jeremić, A. A. Jokić, A. Behbud and M. Stefanović, *Tetrahedron Letters*, 3039 (1973); 8th Int. Symp. on Chemistry of Natural Products, New Delhi 1972
8. D. Williams, J. Fleming, „*Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*“, 2nd Ed., McGraw-Hill, London 1973, and references therein.

MICROBIAL TRANSFORMATION OF STEROIDS.
III. FERMENTATION OF ANDROSTANE DIKETO- AND
KETO-STEROIDS BY *SYNCEPHALASTRUM RACEMOSUM*

RATKO M. JANKOV, GORDANA S. UROŠEVIĆ and MILUTIN STEFANOVIĆ

*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, and
Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

(Received 12 July 1976)

Five androstane derivatives: 5 α -androstane-3,17-dione (I), 4-androstene-3,17-dione (II), 1,4-androstadiene-3,17-dione (III), 5 α -androstan-17-one (IV) and 5 α -androst-2-en-17-one (V) were submitted to the enzymatic activity of *Syncephalastrum racemosum*. Contrary to the previously published results of other authors, instead of hydroxylation, an introduction of double bonds into the ring A of steroid molecule was observed. With either of first three substrates, different mixtures of following three fermentation products were obtained: 1,4-androstadiene-3,17-dione (VI), 17 β -hydroxy-1,4-androstadien-3-one (VII) and 8 β -hydroxy-1,4-androstadiene-3,17-dione (VIII). The two double bonds in ring A were, probably, introduced simultaneously, the yield of dienone (VI) obtained by fermentation of the saturated steroid (I) being higher than that obtained from α,β -conjugated ketone (II). Steroid substrates (IV) and (V) resisted the enzymatic transformation by *Syncephalastrum racemosum*.

The steroid substrates reported so far to be hydroxylated by the action of *Syncephalastrum racemosum* were those of pregnane series. These steroids were hydroxylated to a number of corresponding derivatives: 6 β -, 7 α -, 11 β -, 11 α -, 14 α - and 15 β -hydroxy, 6 β ,11 α -, 6 β ,15 β - and 7 β ,15 β -dihydroxy, as well as 7 β ,14 α ,15 β -trihydroxy derivatives^{1,2}. Besides, the observed reduction of pregnanes with C₄—C₅ double bond to 5 α -pregnane derivatives, suggested the presence in the same microorganism of reducing enzymes as well³.

Recently, the same microorganism was reported to hydroxylate the steroids of androstane series. The examined substrates were androstane derivatives with two oxygen functions in different positions of the steroid nucleus, and the corresponding hydroxylated androstane derivatives were obtained in a yield of 10—30%, with up to 65% of recovered starting substrates⁴.

The subject of this work has been the investigation of the dependence of the microbial steroid hydroxylation process upon the stereochemical properties of the substrate molecules. In order to establish this relationship, the following five substrates: 5 α -androstane-3,17-dione (I), 4-androstene-3,17-dione (II), 1,4-androstadiene-3,17-dione (III), 5 α -androstan-17-one (IV) and 5 α -androst-2-en-17-one (V) — each having different numbers of double bonds in ring A — were subjected to the microbial hydroxylation. Instead of hydroxylation, however, the fermentation of first three substrates (I, II and III) by a strain of *Syncephalastrum racemosum*, gave as the major

result, the introduction of the C_1-C_2 double bond. The fermentation of these three examined substances gave varying mixtures of the same reaction products, accompanied by different percentages of recovered starting substrates. The remaining substrates (IV) and (V) were not transformed at all.

The obtained results may be summarized as follows:

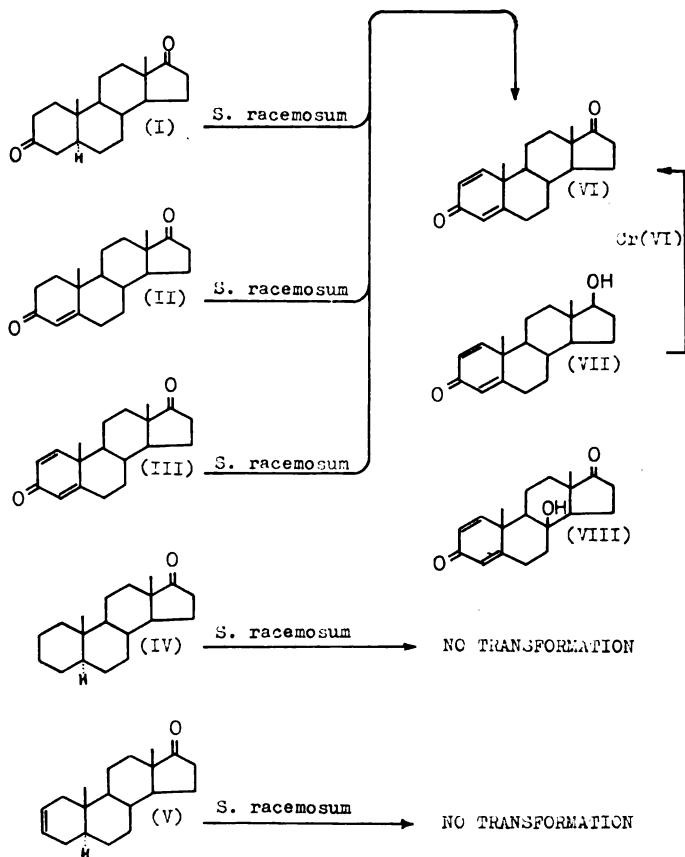


Fig. 1. Survey of substances submitted to the, and obtained by the enzymatic transformation of *S. racemosum*.

The transformation of the saturated 5 α -androstane-3,17-dione (I) is complete, with no starting steroid left. The reaction product 1,4-androstadiene-3,17-dione (VI) was obtained in 50% yield, 17 β -hydroxy-1,4-androstadien-3-one (VII) in 7% yield and 8 β -hydroxy-1,4-androstadiene-3,17-dione (VIII) in 4% yield. Among these products, the only hydroxylation product was the substance (VIII). Its mass spectrum showed the M^+ at m/e 300, suggesting that one oxygen was introduced into the steroid molecule during the fermentation process. The IR spectrum of (VIII) showed the presence

of one hydroxyl group (3400 cm^{-1}), of two carbonyl groups (1730 and 1665 cm^{-1}) as well as the presence of two conjugated double bonds (1615 and 1605 cm^{-1}). NMR spectrum of (VIII) showed that the newly introduced hydroxyl-group was attached to a tertiary C-atom, as there was no signal for a carbinol proton downfield. Besides, (VIII) did not undergo the oxidation with Jones' reagent. Both signals for C-18 and C-19 angular methyl groups were strongly shifted downfield (15.5 and 7 Hz , resp.), indicating that 8β -position is the only possible position of the hydroxyl-group^{5,6}.

The transformation of 4-androstene-3,17-dione (II) gave similar results: (VI) in 41% yield, (VII) in 5% yield and (VIII) in 2% yield. However, the starting substrate was recovered in yield up to 10%.

The transformation of 1,4-androstadiene-3,17-dione (III) gave as reaction products substances (VII) and (VIII) in 3% yield each; the recovered starting material amounted up to 50%.

The fermentation of 5α -androst-17-one (IV) as well as the fermentation of 5α -androst-2-en-17-one (V) did not give any transformation product.

The most surprising result of the experiments with our strain of *S. racemosum* were the introduction of double bonds into the steroid ring A, and the reduction of the 17-keto function. The expected hydroxylation of the steroid substrates — reported in all previous works — occurred in poor yield. Surprising as well was the fact that — under the same reaction conditions — the transformation of the saturated diketone (I) gave much better yields of 1,4-androstadiene-3,17-dione (VI) than the transformation of 4-androstene-3,17-dione (II), in spite of the fact that in the latter substrate one double bond was already present. This result may be explained by the assumption that the introduction of two double bonds into the steroid ring A proceeds simultaneously and much easier than the introduction of just one double bond.

The observed inactivity of *S. racemosum* towards mono-keto androstane derivatives (IV) and (V) can be rationalized by the absence of two attachment points on the substrate molecule, postulated for its fixation to the enzyme surface⁷. With just one carbonyl group existing in the substrate molecule, the latter swings and rotates about the single attachment point, thus preventing the hydroxylation and/or introduction of a double bond to take place.

EXPERIMENTAL

Instruments. Melting points (uncorrected) were taken on a Büchi melting-point apparatus. Infrared spectra were recorded (in KBr pellets) on a Perkin-Elmer spectrophotometer Model 337, and UV spectra on a Perkin-Elmer instrument Model 137. NMR spectra were determined with a Varian A-60 spectrometer, using CDCl_3 as solvent, with TMS as internal standard. Mass spectra were recorded on a Varian-MAT CH-5. Optical rotations were determined in 1% solutions. Thin layer chromatograms were run on Merck Silica gel G coated glass plates, and detected by a 50% aqueous H_2SO_4 , the glass plates being heated to 100°C . For the microbial fermentation, a „New Brunswick Scientific Co. Inc.“, Model FS-607 fermentor was used; it is provided with six containers, each having a usefull volume of 3 l.

Microorganism. The strain of *Syncephalastrum racemosum* used originates from the collection of our Institute. The culture is maintained on malt agar slopes by periodical transfers carried out every ten weeks.

Cultivation procedure. Erlenmeyer flasks (3 l) containing 300 ml of a sterile medium (composition: yeast extract 10 g, sucrose 5 g, distilled water 1000 ml) were inoculated

with *S. racemosum*, placed on a shaker and incubated at 28° for 24 hours. After this period, the young liquid culture from each flask was poured into one of the fermentor vessels, each containing 3 l of fresh sterile medium (composition: peptone 25 g, yeast extract 3 g, glucose 20 g, K_2HPO_4 5 g, distilled water 1000 ml), and these were incubated for another 24-hours period, at 28°, with stirring (200 rpm), and aeration (2 litres air/min). Thereupon, the contents of all vessels were filtered off, the microbial mass washed with distilled water and resuspended in sterile distilled water to the original volume (3 l). A solution of 3 g of steroid in 12 ml of acetone was then added to each vessel containing 3 l of microbial suspension. The enzymatic transformation of steroids proceeded during 24 hours, under the experimental conditions mentioned above (except for the aeration, which was 4 lits. air/min), and was checked by thin layer chromatography.

Isolation of transformation products. After the fermentation, the microbial mass was filtered off, washed with water and then with $CHCl_3$. The washing liquid was pooled with the filtrate and extracted three times with one liter of $CHCl_3$. Organic extracts were washed with half a volume of water, dried with anhydrous sodium sulphate, and the solvent was removed by distillation *in vacuo*.

The enzymatic conversion of 5 α -androstane-3,17-dione (I) (3g) gave 3,4 g of crude transformation product. The crude extract was chromatographed on 120 g of silica gel (Merck, 0.05–0.2 mm), and eluated, first with pure benzene, and subsequently with mixtures of benzene and ether, the percentage of the latter being increased up to 20%. The least polar product obtained from crude chloroform extract was 1,4-androstadiene-3,17-dione (VI), (1.45 g), m.p. 138° (lit. (*) 137–146°), whose i.r. spectrum was identical with the one made of authentic sample.

Next substance eluated with ether-benzene (1 : 9) appeared to be 17 β -hydroxy-1,4-androstadien-3-one (VII), (200 mg), having m.p. 163° (lit. (*) 164–174°). The i.r. spectrum of a substance (VII) was identical with i.r. spectrum of the authentic sample. Moreover, oxidation of (VII) in acetone solution with Jones' reagent gave (VI).

The most polar substance obtained (in yield of 110 mg) from crude extract by eluation with ether-benzene (1 : 4) was 8 β -hydroxy-1,4-androstadiene-3,17-dione (VIII). The sample, recrystallized from ethyl acetate/*n*-hexane, had the following characteristics m.p. 197–201 °C, $[\alpha]_D^{25} -52.5^\circ$.

i.r. spectrum, λ_{max} : 3400, 1730, 1665, 1615 and 1605 cm^{-1} .

n.m.r. ppm (δ): 1,21 3H s; 1,40 3H s; 6,10 1H s; 6,20 1H q; 7,10 1H d ($J = 10$ Hz).

Mass spectrum: M^+ at m/e 300 (18%), other ions at m/e 285 (3%), 282 (5%), 279 (27%), 167 (34%), 149 (100%).

Anal. calcd. for $C_{19}H_{34}O_3$	C, 75.97;	H, 8.05
Found:	C, 75.20;	H, 8.42

The same substances (VI to VIII), but in different yields, were obtained by chromatographical separation of the crude extract after fermentation of 4-androstene-3,17-dione 300 mg of the recovered II, 1.20 g of VI, 150 mg of VII and 50 mg of VIII), as well as 1,4-androstadiene-3,17-dione (1,50 g of recovered III, 100 mg of VII and 100 mg of VIII).

The crude extract obtained after the fermentation of 5 α -androstan-17-one (IV) or 5 α -androst-2-en-17-one (V) contained the respective starting substrate only.

ИЗВОД

МИКРОБИОЛОШКА ТРАНСФОРМАЦИЈА СТЕРоиДА. III. ФЕрМЕНТАЦИЈА АНДРОСТАНСКИХ ДИКЕТО- И КЕТО-СТЕроиДА ПОМОЋУ *Syncephalastrum racemosum*

РАТКО М. ЈАНКОВ, ГОРДАНА С. УРОШЕВИЋ И МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ

*Хемијски институт, Природно-математички факултет Универзитета у Београду
и Институт за Хемију, Технологију и Металургију, Београд*

Пет андростанских деривата: 5 α -андростан-3,17-дион (I), 4-андростен-3,17-дион (II), 1,4-андростадие-н-3,17-дион (III), 5 α -андростан-17-он (IV) и 5 α -андрост-2-ен-17-он (V) подвргнуто је ензиматичном дејству гљивнице *Syncephalastrum racemosum*.

Док до сада објављени радови других аутора обавештавају да ова гљивица врши хидроксиловање стероидних супстрата, у нашим експериментима испитивани сој *S. gasemosum* показао је способност да уведе двогубу везу у прстен А стероидног језгра, као и да редукује карбонилну групу у прстену D.

Ферментација било ког од прва три стероидна супстрата (I, II и III) дала је смешу трију производа (у међусобно различитим односима) и то: 1,4-андростадиен-3,17-дион (VI), 17 β -хидрокси-1,4-андростадиен-3-она (VII) и 8 β -хидрокси-1,4-андростадиен-3,17-диона (VIII).

Вероватно је да се двогубе везе у прстену А уводе истовремено, јер је принос супстанце (VI) добијене трансформацијом засићеног стероида (I) већи него принос исте супстанце (VI) добијене трансформацијом α , β -незасићеног конјугованог кетона (II). Стероидни супстрати (IV) и (V) нису се трансформисали при ферментацији са гљивицом *S. gasemosum*.

(Примљено 12. јула 1976)

REFERENCES

1. W. Charney, H. L. Herzog, „*Microbial Transformation of Steroids*“, Academic Press, New York 1967
2. A. A. Ahrem, J. A. Titov, „*Steroidy i mikroorganizmy*“, Nauka, Moskva 1970
3. Sato Yoshihiro, T. Tanaka, M. Kuto, and K. Tsuda, *Chem. & Pharm. Bull. (Tokyo)*, **11**, 1589 (1963)
4. A. M. Bell, E. R. H. Jones, G. D. Meakins, J. O. Miners and A. L. Wilkins, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **20**, 2040 (1975)
5. Bhacca N. S. and Williams D. H., „*Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*“, Holden-Day Inc., San Francisco, London, Amsterdam 1964, p. 21
6. K. Tori and E. Kondo, *Tetrahedron Letters*, **10**, 645 (1963)
7. R. Jankov and M. Stefanović, *This Journal*, **39**, 591 (1974)
8. R. M. Dodson, A. H. Goldkamp and R. D. Muir, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4026 (1960)
9. A. Petit et M. Pesetz, *Bull. Soc. chim. France*, **14**, 705 (1947)

APPARATUS FOR PRECISE VAPOR PRESSURE
MEASUREMENTS. VAPOR PRESSURE OF SOLID BENZENE

NADA R. MILJEVIĆ, ŽIVOJIN V. KNEŽEVIĆ, VIDOSAVA R. DOKIĆ
and JOVAN D. PUPEZIN

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O.B. 522, 11001, Belgrade

(Received 16 July 1976)

An apparatus has been designed for vapor pressure measurements in the temperature range between 193 and 293 K and pressure from 0 to 100 Torr. Temperature variations were of the order of ± 0.002 K. The apparatus was adapted for precise determinations of isotopic vapor pressure differences.

Vapor pressure of solid benzene was determined for the temperature range from 200 to 280 K. The vapor pressure was measured in the region between 35 and 0.02 Torr, with an accuracy of 0.05 to 5%. Obtained experimental results are fitted to the equation $\log(p/\text{Torr}) = -2910.659(K/T) + 23.2374 - 4.59629(\log T/K)$.

They are compared with the known published data for the same temperature range.

I. DESCRIPTION OF THE SYSTEM

The apparatus for vapor pressure measurements is shown in Fig. 1. The system consists of a thermostat to maintain constant cell temperature, a sample cell, a pressure transducer to measure both isotopic pressure differences and the total pressure, heated connecting lines, a system for sample handling, an auxiliary vacuum system, and a thermometer.

The thermostat is placed in a large metal Dewar vessel (25 l) immersed in a glass double walled vessel (4 l), filled with a liquid having a low freezing point. The space between the walls of this vessel may be evacuated to adjust the heat flow rate by varying the thermal conductivity. A Teflon tube, whose interior constitutes the working space, is immersed in the inner vessel. A stirrer drives the cryostat liquid vertically up the interior of the tube and out through openings at the top, causing it to return downwards through the annulus between the tube and the glass container. The inner glass vessel is fixed to the insulating cover. A 50 Ω heater is wired around the outer wall of the Teflon tube and a thermistor temperature sensor, both freely suspended in the liquid. Ethyl alcohol was used down to 193 K. The laboratory temperature controller, produced by Artronix, St. Louis, Mo., was used for keeping the temperature constant. The controller adjusts the heat input according to the size, duration and rate of the temperature changes.

The scheme of the sample cell is shown in Fig. 2a. The cell is made of a copper cylinder. The hole for the stirrer is drilled through the center of the block. Two symmetrically spaced holes (each of 5 cm³ volume) serve as sample chambers, which are connected with the pressure transducer and with the system for sample handling by means of stainless steel tubes. The

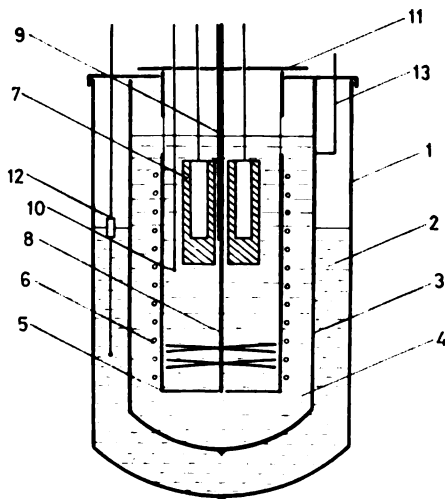


Fig. 1. Schematic view of the apparatus for vapor pressure measurements. 1. Metal Dewar vessel, 2. Liquid nitrogen, 3. Double walled vessel, 4. Ethyl alcohol, 5. Teflon tube, 6. Heater, 7. Copper block, 8. Stirrer shaft, 9. Platinum resistance thermometer, 10. Thermistor temperature sensor, 11. Insulating cover, 12. Level controller, 13. To vacuum pump.

sample chambers are nickel plated. The sample block also contains a smaller hole for a platinum resistance thermometer placed symmetrically with respect to the sample chambers. It is fastened to the system for sample handling and can easily be separated from the thermostat when needed. The scheme of the connection of the copper block is shown in Fig. 2b.

The system for sample handling includes a vacuum manifold with a rotary pump and a vapor diffusion pump. It serves for filling and emptying of the sample chambers as well as for vacuum distillation. This part of the apparatus is made of glass with Teflon valves and, partly, of stainless steel tubes (3.2 mm O.D.) with tube fittings and bellows sealed valves. The part of the system for sample handling and the transducer are assembled in a box which can be heated and thus enables measurements above room temperature.

Temperature was measured with a four-terminal platinum resistance thermometer of 100 Ω nominal resistance, which was calibrated against a Leeds and Northrup 1691077 four-terminal platinum resistance thermometer of 24.5 Ω nominal resistance. The resistance is read off a Hewlett-Packard five-digit integrating digital ohmmeter. Temperatures were calculated by the Callender formula and are reported on the 1948 scale. The temperature was controlled to ± 0.002 K by balancing the energy supplied to it through an electrical heater against the cooling from the surrounding thermostat bath. The temperature could be estimated with an accuracy of ± 0.005 K.

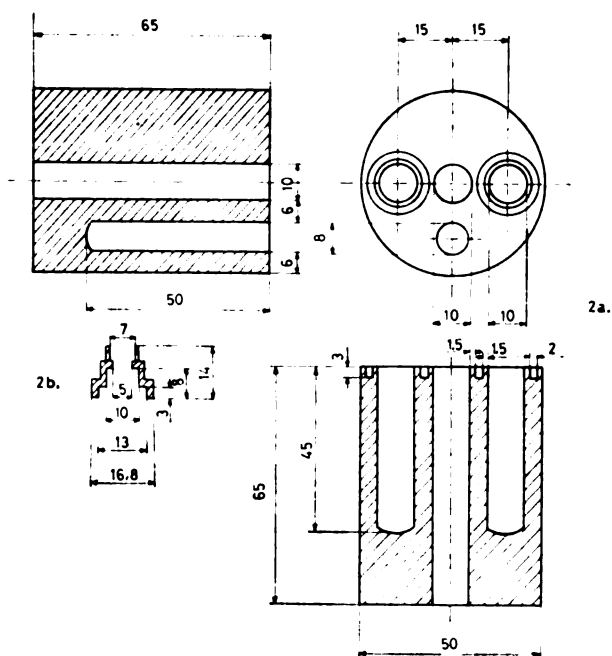


Fig. 2. The sample cell; 2a. Top view and cross sections, 2b. The connection of the copper block. Dimensions in millimeters.

The pressure was measured with a differential capacitance manometer produced by Datametrics, Inc., Wilmington, Mass. The total vapor pressure from 0 to 100 Torr was measured by the cell. This gauge displays four significant figures on any of four scale ranges 0—0.1, 0.1—1.0, 1.0—10 and 10—100 Torr with a precision of 0.02% of the full scale range.

II. VAPOR PRESSURE OF BENZENE

The vapor pressure of solid benzene was determined with the aim to examine the thermostat operation at low temperatures. Experiments were performed the temperature range 200 to 280 K.

a. Experimental

Commercial grade benzene was purified by the method suggested by Kraus¹ in order to remove thiophene. After that it was distilled in a laboratory column. The purified benzene was stored over A4 molecular sieve. The refractive index was $n_D^{20} = 1.5008$.

An amount of about 2 cm³ of the purified benzene was distilled into the sample chamber of the copper block. It was first frozen by liquid nitrogen and all the system was evacuated to a pressure of the order of 10^{-8} Torr. Then the vapor pressures of solid benzene were measured with respect to vacuum at different temperatures.

b. Results

The vapor pressure determined for solid benzene is presented in Table I. The obtained experimental results were fitted to the equation

$$\log p = -\frac{A}{T} + B + C \log T. \quad (1)$$

The constants in this equation were evaluated by the method of least squares² $A = 2910.659 \pm 11.832$, $B = 23.2374 \pm 0.3026$ and $C = -4.59629 \pm 0.10641$. The variance of the fit was 5.3×10^{-8} .

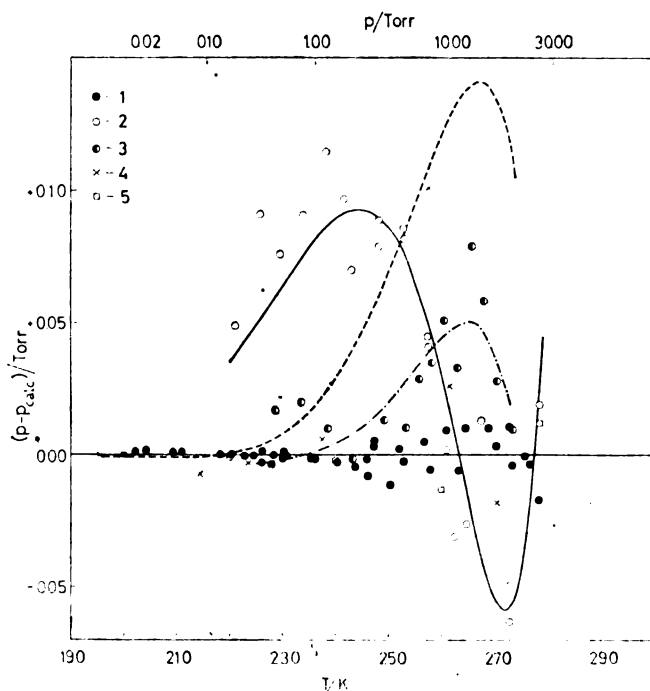


Fig. 3. Comparison of measured vapor pressure of solid benzene with published values. 1 — Present results, the horizontal line corresponds to the eq.:

$$\log(p_{\text{calc}}/\text{Torr}) = -2910.659/T + 23.2374 - 4.59629 \log T$$

2 — Jackowski⁴, full-line curve, 3 — Morrison et al.³, dash-dot line, 4 — Milazzo⁵, dashed line, 5 — Miller⁶.

In Fig. 3 our data are graphically compared with those published by Morrison et al.³, Jackowski⁴, Milazzo⁵ and Miller⁶. Deviations of the observed vapor pressures and the corresponding calculated equations from our function are shown.

TABLE I
Vapor pressure of solid benzene
 (OK = -273.15 °C)

<i>T/K</i>	<i>p/Torr</i>	<i>T/K</i>	<i>p/Torr</i>	<i>T/K</i>	<i>p/Torr</i>
278.532	35.47	252.309	4.588	228.274	0.4432
276.705	31.20	250.538	3.914	227.920	0.4230
276.034	29.75	247.448	2.981	226.652	0.3723
273.571	24.91	247.423	2.972	226.071	0.3452
272.915	23.76	246.233	2.655	224.642	0.2969
270.606	20.120	246.087	2.626	222.744	0.2394
269.205	19.04	243.193	2.002	220.300	0.1807
264.715	12.78	240.639	1.569	218.464	0.1457
263.592	11.685	236.228	1.0163	218.282	0.0776
261.035	9.540	235.628	0.9565	211.168	0.0599
258.015	7.439	230.722	0.5761	209.394	0.0479
256.761	6.711	230.381	0.5568	204.274	0.0253
252.961	4.850	230.115	0.5394	202.076	0.0189

III. DISCUSSION AND CONCLUSION

As it has been shown in Fig. 3, the obtained results are in agreement with those of the mentioned authors. Milazzo⁵ determined the vapor pressure by a capacitance manometer in the region from 200 to 230 K, where very good agreement between his and our results has been obtained. A considerable deviation is observed at higher pressures due to a smaller accuracy of his measurements. The obtained results agree with those of Jackowski⁴ to about 0.05 Torr. With respect to their probable accuracy in the range between 230 and 270 K, our results agree with those Morrison et al.³ to about 0.03 Torr. Their individually measured pressures are fitted by the method of least squares to the equation (1), and the obtained constants are: $A = 3119.914 \pm 112.109$, $B = 28.6256 \pm 2.7960$ and $C = -6.49328 \pm 0.97920$. The best agreement was obtained between our and Miller's⁶ results, who calculated the vapor pressures by extrapolation from higher temperatures.

TABLE II
The molar enthalpy of sublimation of benzene
at its triple point

<i>T/K</i>	<i>L_T/kJ mol⁻¹</i>	References
278.69	45.61 ± 0.92	4
278.68	44.87 ± 0.05	6
278.68	45.07 ± 0.05	this work

The literature values for the triple point of benzene are different⁷. The molar enthalpy of sublimation of benzene at the triple point of 278.68 K is calculated from equation (1). The agreement between molar enthalpies of sublimation, obtained by various authors is shown in Table II. Our result agrees best with Miller's value.

Thus his theoretical calculations are proved experimentally within the estimated errors.

ИЗВОД

АПАРАТУРА ЗА ПРЕЦИЗНО МЕРЕЊЕ НАПОНА ПАРА.
НАПОН ПАРЕ ЧВРСТОГ БЕНЗОЛАНАДА Р. МИЉЕВИЋ, ЖИВОЈИН В. КНЕЖЕВИЋ, ВИДОСАВА Р. ДОКИЋ
и ЈОВАН Д. ПУПЕЗИН*Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“ — Вигча*

Конструисан је уређај за мерење напона пара у температурском опсегу од 193 до 293 K и притисака од 0 до 100 Torr. Постигнута је стабилност температуре од $\pm 0,002$ K. Посебно је уређај прилагођен за прецизна мерења напона пара изотопских молекула. Мерење је напон паре чврстог бензола у температурском интервалу од 200 до 280 K. Мерење је притисак од 35 до 0,02 Torr са тачношћу од 0,05 до 5%. Добивени експериментални подаци одрађени су методом најмањих квадрата и могу се приказати једначином

$$\log(p/\text{Torr}) = -2910,659 (K/T) + 23,2374 - 4,59629 (\log T/K).$$

Подаци су упоређени са до сада објављеним вредностима у том температурском интервалу.

(Примљено 16. јула 1976)

REFERENCES

1. A. Weissberger, ed., „*Technique of Organic Chemistry*“ Vol. VII, „Organic Solvents“, Interscience Publ. Co., New York 1955
2. C. B. Willingham, W. J. Taylor, J. M. Pignocco, F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **35**, 219 (1945)
3. H. Ha, J. A. Morrison and E. L. Richards, *J. Chem. Soc., Faraday I*, **72**, 1051 (1976)
4. A. W. Jackowski, *J. Chem. Thermodynamics*, **6**, 49 (1974)
5. G. Milazzo, *Ann. Chim. (Roma)*, **46**, 1105 (1956)
6. G. A. Miller, *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 353 (1962)
7. J. Timmermans, „*Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*“, Vols. I & II. Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1950, 1965

CATION TRANSFERENCE NUMBERS AS A FUNCTION
OF PRESSURE, TEMPERATURE AND MOLALITY.
THE HYDROGEN CHLORIDE — WATER SYSTEM

NADEŽDA Đ. JAKOVLJEVIĆ-HALAI

*Department of Physical Chemistry and Electrochemistry, Faculty of Technology
and Metallurgy, University of Belgrade, P.O.B. 494, 11001 Belgrade*

(Received 10 June 1976)

The relationship between the anion transference number and the pressure was used to evaluate the pressure dependence of the cation transference number (1 to 1500 atm) in an aqueous hydrogen chloride solution. By combining this relationship with the function describing the dependences on temperature (273 to 333 K) and on molality (0 to 0.2 mol kg⁻¹) the following equation is derived

$$n_{p,T,m}^+ = [1.1282 - 1.027 \times 10^{-3} T + \sqrt{m} (0.000458 T - 0.1062)] \exp (1.70 \times 10^{-9} P^2 + 1.86 \times 10^{-6} P).$$

The transference number calculated by it and the values found experimentally by Wall and Gill (Ref. 1) appear to be in a good agreement.

The knowledge of the dependence of transference numbers on pressure, temperature, and molality is essential for the separation of the dependence of the equivalent conductance on the same variable into a corresponding dependence for ionic components of an electrolyte. The latter dependence, as well known, are the characteristic properties of electrolytes only.

It is difficult to determine the absolute values of the transference numbers directly with a sufficient number of significant digits¹. Hence, in order to obtain the pressure function of transference numbers, it is necessary to determine the pressure coefficient by some independent method, which provides the sufficient accuracy. The pressure dependence of the electromotive force of a concentration cell with liquid junction could serve this purpose. From results of measurements² of the electromotive force as a function of pressure (up to 1500 atm) for the cell



described elsewhere², it has been possible to derive a function of the following type:

$$\left(\frac{\partial \ln E_g}{\partial P} \right)_T = AP + B, \quad (2)$$

where E_a (volts) is the measured electromotive force corrected for the change of activity coefficients with pressure^{2,3}.

Since the change of the corrected electromotive force (E_a) with pressure is due to the change of the transference numbers only, it follows:

$$\left(\frac{\partial \ln E_a}{\partial P}\right)_T \equiv \left(\frac{\partial \ln n^-}{\partial P}\right)_T = AP + B. \quad (3)$$

It was experimentally found that coefficients A and B in equation (2) have values of $(-1.72 \pm 0.04) \times 10^{-8} \text{ atm}^{-2}$ and $(-0.937 \pm 0.032) \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$, respectively, which are temperature independent (in the range 293—318 K). Hence, instead of a partial, a total differential can be used in further analysis.

With $n^+ + n^- = 1$, and $dn^+/dP = -dn^-/dP$, equation (3) can be transformed into

$$\frac{d \ln n^+}{dP} = \left(1 - \frac{1}{n^+}\right) \left(\frac{d \ln n^-}{dP}\right). \quad (4)$$

Since the transference number is a function of pressure^{1,2}, the coefficient $(1 - 1/n^+)$ is a function of pressure too. The calculated value of the coefficient on 1 atm is -0.202 and on 1500 atm -0.194 , i.e., the change is only 0.008 units, while the coefficients A and B were determined with a higher error. Therefore, the coefficient $(1 - 1/n^+)$ can be taken as a constant and equal to -0.198 ± 0.004 . By combining equations (3) and (4) it is obtained

$$\frac{d \ln n^+}{dP} = A'P + B' \quad (5)$$

where $A' = (3.41 \pm 0.11) \times 10^{-9} \text{ atm}^{-2}$ and $B' = (1.86 \pm 0.07) \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$.

From equation (5) it follows

$$\ln n_P^+ = \ln n_{P=1}^+ + \frac{A'}{2}(P-1)^2 + B'(P-1) \quad (6)$$

i.e.

$$n_P^+ = n_{P=1}^+ \exp(1.70 \times 10^{-9} P^2 + 1.86 \times 10^{-6} P), \quad (6a)$$

where $n_{P=1}^+$ denotes the cation transference number for the particular molality m , at a pressure of one atmosphere and a given temperature.

For the system HCl—H₂O (at $P=1$ atm) the cation transference number as a function of temperature (273 to 333 K) and molality (0 to 0.2 mol kg⁻¹) is found⁴ using results of Harned and Dreby⁵:

$$n_{T,m,P=1}^+ = 1.1282 - 1.027 \times 10^{-3} T + 10^{-3} \sqrt{m} (0.458 T - 106.2). \quad (7)$$

Combining equations (6a) and (7) a more general relationship is obtained

$$n_{P,T,m}^+ = [1.1282 - 1.027 \times 10^{-3} T + 10^{-3} \sqrt{m} (0.458 T - 106.2)] \exp(1.70 \times 10^{-9} P^2 + 1.86 \times 10^{-6} P). \quad (8)$$

Equation (8) gives the dependence of the cation transference number (n^+) in the HCl—H₂O system as a function of pressure (1—1500 atm), temperature (273—333 K) and molality (0—0.2 mol kg⁻¹).

The values of transference numbers calculated according to the given relationship and the experimental ones, as found by Wall and Gill¹, are in a good agreement as presented in Table I.

TABLE I
Cation Transference Number in the System HCl—H₂O,
0.1 mol kg⁻¹ at 298 K as a function of pressure (atm)

P (atm)	Experimental results from Ref. 1				Theoretical re- sults from Eq. 8	
	No.	exper.	mean value	maximum differ- ence	absolute value	max. error
	1	2				
1	—	—	—	—	0.8318	0.0001
500	0.8320	0.8330	0.8325	0.0010	0.8329	0.0001
1000	0.8338	0.8357	0.8347	0.0019	0.8348	0.0001
1500	—	—	—	—	0.8373	0.0002

ИЗВОД

КАТЈОНСКИ ПРЕВОДНИ БРОЈ КАО ФУНКЦИЈА ПРИТИСКА,
ТЕМПЕРАТУРЕ И МОЛАЛНОСТИ
(СИСТЕМ: ХЛОРОВОДНИЧНА КИСЕЛИНА — ВОДА)

НАДЕЖДА Ђ. ЈАКОВЉЕВИЋ—ХАЛАИ

*Завод за физичку хемију и електрохемију,
Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Да би се одредила зависност катјонског преводног броја од притиска у систему HCl—H₂O, коришћена је већ изведена функција анјонског преводног броја од притиска (1—1500 atm). Комбиновањем изведене зависности са функцијом катјонског преводног броја од температуре (273—333 K) и молалности (0—0,2 kg mol⁻¹) изведена је следећа једначина

$$n_{p,T,m}^+ = [1,1282 - 1,027 \times 10^{-3} T + \sqrt{m} (0,000458 T - 0,1062)] \exp(1,70 \times 10^{-9} P^2 + 1,86 \times 10^{-9} P).$$

Катјонски преводни број израчунат на основу дате зависности на 298 K за молалност 0,1 mol kg⁻¹ а на притисцима од 500 и 1000 atm се веома добро слаже са експериментално одређеним вредностима Wall-а и Gill-а.¹

(Примљено 10. јуна 1976)

REFERENCES

1. F. T. Wall, S. J. Gill, *J. Phys. Chem.*, **59**, 278 (1955)
2. N. Ђ. Jakovljević-Halaj, Ph. M. Thesis, Southampton 1970
3. H. S. Harned, B. B. Owen, "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions" 3rd ed., Reinhold Publ. Corp., New York 1958, p. 507
4. N. Ђ. Jakovljević-Halaj, *This Journal*, **36**, 119 (1971)
5. H. S. Harned, E. C. Dreby, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3113 (1939)

ПРИЛОГ ТЕРМОМЕТРИЈСКОМ ОДРЕЂИВАЊУ ЛАНДОЛТОВОГ
ЕФЕКТА И МОГУЋНОСТ ЊЕГОВЕ ПРИМЕНЕ У КИНЕТИЧКОЈ
АНАЛИЗИ*

ФЕРЕНЦ Ф. ГАЛ**, ВАЛЕРИЈА И. ШЕРЕШ и ВИЛИМ Ј. ВАЈГАНД

*Институт за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет
у Новом Саду и Хемијски институт, Природно-математички факултет,
Универзитет у Београду*

(Примљено 27. августа 1976)

Одређивање Ландолтовог ефекта на примеру индикаторске реакције бромат — бромид — аскорбинска киселина вршено је термометријским путем. На основу каталитичког дејства које испољавају у овој индикаторској реакцији успешно су одређиване мале количине јонана гвожђа(III), цирконијума(IV), ванадијума(V) и молибдена(VI). Применом одговарајућих кинетичких једначина представљене су термометријска крива и калибрациона крива индикаторске реакције катализоване ванадијумом(V). Испитиван је утицај концентрације бромата, бромида и концентрације водоникових јонана на облик теоријске термометријске криве.

УВОД

Прво одређивање засновано на Ландолтовом ефекту применио је Vaines¹ за одређивање јодида. Затим је Околов² применио реакцију између водоник-пероксида и јодида у присуству аскорбинске киселине за кинетичко одређивање аскорбинске киселине, док су Erdey и Svehla³ исту индикаторску реакцију применили за кинетичко одређивање молибдена. Vognar и сарадници⁴ су разрадили и применили још низ редокс реакција Ландолтовог типа за разна кинетичка одређивања. Обзиром да се наступање Ландолтовог ефекта код ових реакција може пратити не само визуелно него и инструменталним методама у доста скромним експерименталним условима, ове реакције налазе примену у кинетичкој анализи металних и неметалних јонана. Од инструменталних метода за одређивање Ландолтовог ефекта до сада су примењене фотометријска^{5,6}, спектрофотометријска⁷, потенциометријска⁸, поларографска⁸, амперометријска⁹ и биамперометријска метода^{10,11}. Термометријска метода за одређивање Ландолтовог ефекта први пут је примењена са наше стране при чему је Ландолтов ефекат одређиван у индикаторској реакцији водоник-пероксид — јодид — аскорбинска киселина у циљу одређи-

* Неки од резултата овог рада саопштени су на II Југословенском конгресу за индустријску хемију, Скопље, 1—4. јуни 1976. год.

Захваљујемо се Самоуправној интересној заједници за научни рад САН Војводине за делимично финансирање израде овог рада.

** Адреса за кореспонденцију: Институт за хемију, Вељка Влаховића 2, 21000 Нови Сад.

вања малих количина металних јонова^{12,13} и флуорида¹⁶. Настављајући наша истраживања у овом раду смо применом индикаторске реакције бромат — бромид — аскорбинска киселина, на основу њиховог каталитичког дејства, одређивали мале количине јонова гвожђа(III), цирконијума(IV), ванадијума(V) и молибдена(VI) уз термометријско одређивање Ландолтовог ефекта. Да би се испитале могућности тачнијег одређивања Ландолтовог ефекта применом одговарајућих кинетичких једначина представљена је промена енталпије која прати ток индикаторске реакције, као и калибрациона крива која се добива при одређивању ванадијума и на основу добивених функција разматран је утицај појединих параметара на њихов облик.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Хемикалије и раствори. Коришћене хемикалије су биле чистоће р.а.

Раствор за редукцију I: 25,19 g калијум-бромида и 3,70 g аскорбинске киселине растворено је у 22,2 ml концентроване хлороводоничне киселине и 420,0 ml 0,3 M натријум-цитрата и допуњено водом до 1 литра.

Раствор за редукцију II: 10,08 g калијум-бромида и 5,92 g аскорбинске киселине је растворено и допуњено водом до 200 ml.

Пуфер рН 1,6: у 500 ml раствора налазило се 175,0 ml 2 M калијум-хлорида и 75,0 ml 2 M хлороводоничне киселине.

Раствор за оксидацију: засићен раствор калијум-бромата (7,5 g у 100 g воде).

За припремање основних раствора појединих металних јонова коришћени су $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Раствор цирконијума(IV) је припремљен топлењем цирконијумнитрата са натријум-бисулфатом, затим је добивени растоп растворен у топлој води, цирконијум је из раствора таложен амонијаком у облику хидроксида, а затим поново преведен у раствор хлороводоничном киселином. Од појединих основних раствора су припремани одговарајући разблажени раствори металних јонова.

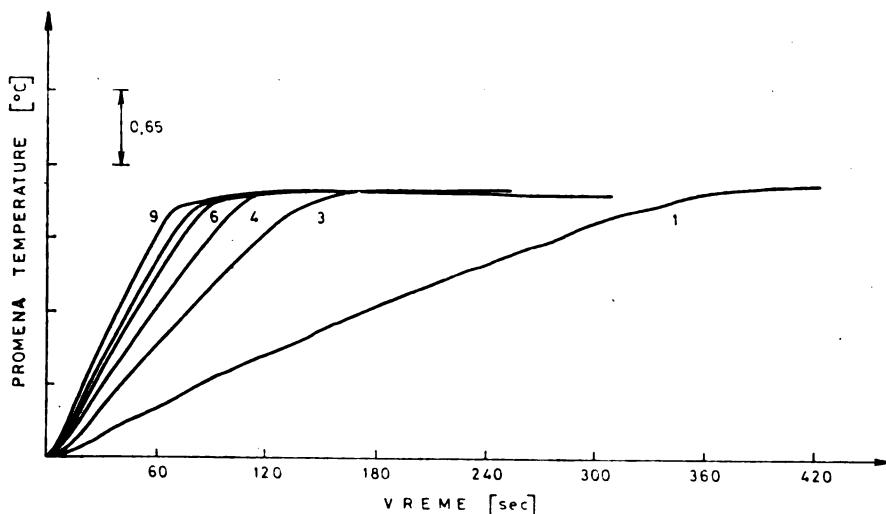
Сви наведени раствори су припремани у два пута дестилованој води.

Апаратура. Промена температуре у току реакције праћена је помоћу термистора на уобичајени начин. Коришћен је термистор 4 ТН-7 (Kőbányai Porcelángyár) чији је отпор износио 7 kΩ. При одређивањима се реакциона смеша налазила у Dewar-овом суду који је постављан у суд за термостатирање кроз чију облогу циркулише термостатирана вода. Термостатирање је вршено термостатом U3 (VEB Prüfgerätwerk). За мешање реакционе смеше коришћена је магнетна мешалица „Kovo“ и магнетна језгра обложена тефлоном. Промена температуре је регистрована помоћу писача Servogor RE511 (Goerz-Electro). При одређивању топлоте реакције методом директне термометрије коришћен је Spektrothermom (MOM). За нумеричку обраду података коришћен је рачунар Varian 620-L-100 са BASIC програмом.

Поступак одређивања. При одређивању гвожђа(III), ванадијума(V) и молибдена(VI) реакциона смеша се припремала мешањем 5 ml раствора за редукцију I и 5 ml одговарајућег разблаженог раствора металног јона. При одређивању цирконијума(IV) реакциона смеша се састојала од 2,5 ml раствора за редукцију II, 9,5 ml пуфера рН 1,6 и 2,5 ml одговарајућег разблаженог раствора цирконијума(IV). У припремљену реакциону смешу уроњен је термистор, стављено је магнетно језгро, укључена је мешалица и писач. Након извесног времена термостатирања ($24,0 \pm 0,1^\circ$) у раствор је пипетом нагло додато 0,5 ml раствора за оксидацију чиме је започет ток индикаторске реакције.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Криве које су добивене при термометријском праћењу брзине индикаторске реакције приказане су на слици 1. Преломи на термометријским кривама показују време наступања Ландолтовог ефекта, односно дужину инкубационог периода реакције. Време наступања Лан-



Слика 1 Figure

Термометријске кинетичке криве добивене при одређивању ванадијума применом индикаторске реакције бромат — бромид аскорбинска киселина. Бројеви поред кривих показују количину ванадијума у $\mu\text{g ml}^{-1}$.

Thermometric kinetic curves obtained in determination of vanadium by application of the bromate — bromide — ascorbic acid indicator reaction. Numbers on the curves show the amounts of vanadium in $\mu\text{g ml}^{-1}$.

долтовог ефекта одређивано је екстраполацијом делова кривих пре и после наступања Ландолтовог ефекта. Представљањем реципрочне вредности времена трајања инкубационог периода реакције у зависности од концентрације јонова катализатора конструисане су калибрационе криве за одређивање појединих металних јонова. Све добивене калибрационе криве показивале су линеарну зависност између концентрације катализатора и реципрочне вредности времена наступања Ландолтовог ефекта сем у случају цирконијумом(IV) катализоване индикаторске реакције где зависност није била линеарна што указује на вероватно нешто сложенији однос између брзине реакције и концентрације катализатора.

Резултати добивени при одређивању појединих металних јонова дати су у табlici I. Као што се види из таблице, наведени метални јоновци се на описани начин могу веома успешно одређивати применом термометријске методе за праћење брзине индикаторске реакције бромат — бромид — аскорбинска киселина.

У циљу што тачнијег одређивања Ландолтовог ефекта представљена је промена енталпије која прати ток ове индикаторске реакције и испитиван је утицај појединих параметара на ова одређивања.

Прихватајући тумачење механизма и кинетике ове реакције, предложено од стране Vognar-a¹⁴, брзина индикаторске реакције катализоване ванадијумом(V) може се описати следећом кинетичком једначином:

ТАБЛИЦА I TABLE

Термометријско одређивање металних јонова применом индикаторске реакције бромата — бромид — аскорбинска киселина

Thermometric determination of metal ions by application of bromate — bromide — ascorbic acid indicator reaction

Јонов	Опсег одређивања ($\mu\text{g/ml}$) Useful range	Одмерено ($\mu\text{g/ml}$) Taken	Нађено* ($\mu\text{g/ml}$) Found	Грешка (%) Error	Просечно одступање (%) Average deviation
Fe(III)	10—100	41,9 62,8	43,0 62,7	+2,6 -0,2	1,8 1,8
Zr(IV)	20—170	74,9 124,8	75,0 124,3	+0,1 -0,4	0,6 0,4
V(V)	1—10	4,00 6,00	4,15 5,90	+3,8 -1,7	1,9 0,6
Mo(VI)	100—1000	419 628	410 630	-2,2 +0,3	1,1 1,0

* Средње вредности четири мерења
Average of 4 measurements

$$-\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = [\text{BrO}_3^-] (k_1 [\text{H}^+]^2 [\text{Br}^-] + k_2 [\text{V}]) \quad (1)$$

где је k_1 — константа брзине некатализоване реакције ($2 \cdot 10^3 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-3} \text{ min}^{-1}$),

k_2 — константа брзине катализоване реакције ($7,7 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$),

[V] — концентрација ванадијума (mol l^{-1}).

Пораст концентрације бромида у току инкубационог периода реакције сразмеран је утрошку бромата у том периоду и може се представити следећом једначином:

$$[\text{Br}^-]_t = [\text{Br}^-]_0 + ([\text{BrO}_3^-]_0 - [\text{BrO}_3^-]_t) \quad (2)$$

Имајући у виду једначину (2) може се решењем кинетичке једначине (1), за граничне услове инкубационог периода, израчунати концентрација бромата у неком времену овог периода реакције:

$$[\text{BrO}_3^-]_t = \frac{-A}{\exp(A t_t) \left(k_1 [\text{H}^+]^2 - \frac{A}{[\text{BrO}_3^-]_0} \right) - k_1 [\text{H}^+]^2} \quad (3)$$

где је $A = k_1 [\text{H}^+]^2 ([\text{BrO}_3^-]_0 + [\text{Br}^-]_0) + k_2 [\text{V}]$.

У горњим једначинама су са индексом „0“ означене одговарајуће почетне концентрације, а са индексом „t“ актуелне концентрације у неком времену инкубационог периода. Посматрано време у инкубационом периоду (закључно са временом у коме наступа Ландолтов ефекат) означено је са t_t . Све концентрације су дате у $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, а време у минутима.

Концентрација утрошеног бромата $[\text{BrO}_3^-]_1$ у току инкубационог периода, односно концентрација настале дехидроаскорбинске киселине $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6]_t$, може се израчунати на основу следеће једначине:

$$[\text{BrO}_3^-]_1 = [\text{BrO}_3^-]_0 - [\text{BrO}_3^-]_t = \frac{1}{3} [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6]_t \quad (4)$$

Концентрација бромида у постинкубационом периоду реакције $[\text{Br}^-]_t$ може се представити као:

$$[\text{Br}^-]_t = [\text{Br}^-]_0 - 5([\text{BrO}_3^-]_t - [\text{BrO}_3^-]_0) \quad (5)$$

Узимајући у обзир једначину (5) концентрација бромата у овом периоду реакције може се такође израчунати на основу једначине (1), те следи:

$$[\text{BrO}_3^-]_t = \frac{B}{e^{B \cdot (t-t_0)} \cdot \left(5k_1 [\text{H}^+]^2 + \frac{B}{[\text{BrO}_3^-]_t} \right) - 5k_1 [\text{H}^+]^2} \quad (6)$$

где је $B = k_1 [\text{H}^+]^2 \cdot ([\text{Br}^-]_0 - 5[\text{BrO}_3^-]_0)$.

У овим једначинама су са индексом „t“ означене одговарајуће актуелне концентрације у постинкубационом периоду реакције, а посматрано време у овом периоду је обележено са t.

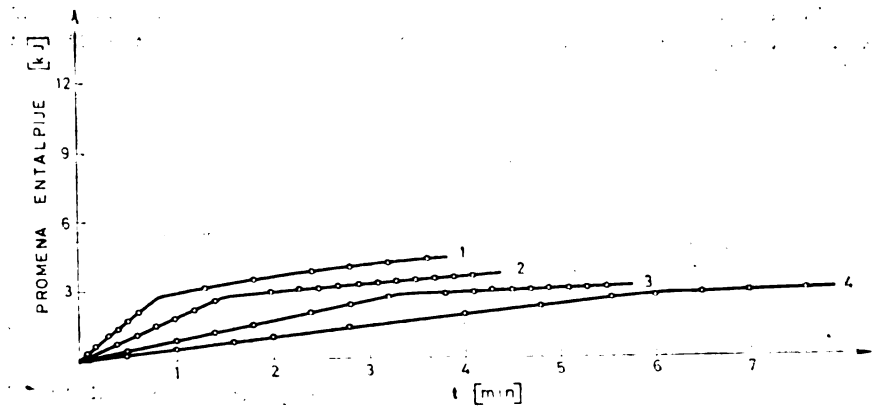
Концентрација утрошеног бромата у постинкубационом периоду $[\text{BrO}_3^-]_2$, односно концентрација насталог брома $[\text{Br}_2]_t$, може се израчунати на основу следеће једначине:

$$[\text{BrO}_3^-]_2 = [\text{BrO}_3^-]_1 - [\text{BrO}_3^-]_t = \frac{1}{3} [\text{Br}_2]_t \quad (7)$$

Промена температуре која прати ток индикаторске реакције може се на основу претходних разматрања представити као:

$$\Delta T = \frac{V}{c} \cdot \left[\left(\frac{1}{3} \Delta H_1 + \Delta H_2 \right) \cdot [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6]_t + \frac{1}{3} \Delta H_1 \cdot [\text{Br}_2]_t \right] \quad (8)$$

где је V запремина реакционе смеше (у литрама), c је топлотни капацитет (у JK^{-1}), ΔH_1 је топлота реакције између бромата и бромида у киселој средини, а ΔH_2 је топлота реакције између брома и аскорбинске киселине (обе дате у J mol^{-1}). У недостатку литературних података топлота реакције између брома и аскорбинске киселине одређивана је методом директне термометрије и њена вредност је $\Delta H_2 = -199,74 \text{ kJ mol}^{-1}$. Обзиром да је реакција између бромата и бромида доста спора, топлота ове реакције одређена је приближно на основу одговарајућих топлота стварања и она износи $\Delta H_1 = -222,38 \text{ kJ mol}^{-1}$ бромата.



Слика 2 Figure

Промена енталпије система бромат — бромид — аскорбинска киселина добијена на основу кинетичких једначина. Криве 1 и 4 представљене су за $0,0214 \text{ M KBrO}_3$ и $0,1 \text{ M KBr}$, а при следећим рН вредностима: 1) рН=1; 4) рН=1,5. Криве 1, 2 и 3 представљене су за $0,0214 \text{ M KBrO}_3$ и рН=1, а при следећим концентрацијама бромида: 1) $0,1 \text{ M KBr}$; 2) $0,05 \text{ M KBr}$; 3) $0,02 \text{ M KBr}$. Дате вредности се односе на одговарајуће почетне концентрације.

Enthalpy change of the bromate — bromide — ascorbic acid system obtained by application of kinetic equations. Curves 1 and 4 are given for 0.0214 M KBrO_3 and 0.1 M KBr and for the following pH values: 1) pH = 1; 4) pH = 1.5. Curves 1, 2 and 3 are given for 0.0214 M KBrO_3 and pH = 1 and for the following concentrations of bromide: 1) 0.1 M KBr ; 2) 0.05 M KBr ; 3) 0.02 M KBr . All of these refer to initial concentrations.

На основу датих једначина (4), (7) и (8), прихватајући да је $V/c = \text{const.}$, представљена је промена енталпије која прати ток ове индикаторске реакције (слика 2). При концентрацији ванадијума(V) од 10^{-4} M и при концентрацији аскорбинске киселине од 10^{-3} M испитиван је утицај концентрације бромата, бромида и водоникових јонова на облик термометријске криве. Криве 1 и 4 на слици 2 представљају утицај концентрације водоникових јонова, а криве 1, 2 и 3 утицај концентрације бромида. Види се, да промена рН вредности највише утиче на брзину реакције, односно на облик криве, а да концентрација бромида нешто мање утиче на њен облик. Преломи на кривама су оштрији уколико је рН вредност реакционе смеше мања и уколико је концентрација бромида већа. Констатовано је, да концентрација бромата нема битнијег утицаја на облик криве.

Треба нагласити, да код одређене индикаторске реакције преломи који се јављају на термометријским кривама у великој мери зависе од механизма саме реакције као и од разлике у енталпијама реакција у инкубационом и постинкубационом периоду. Међутим, избором оптималне брзине кретања хартије писача могу се донекле побољшати и слабије изражени преломи на кривама.

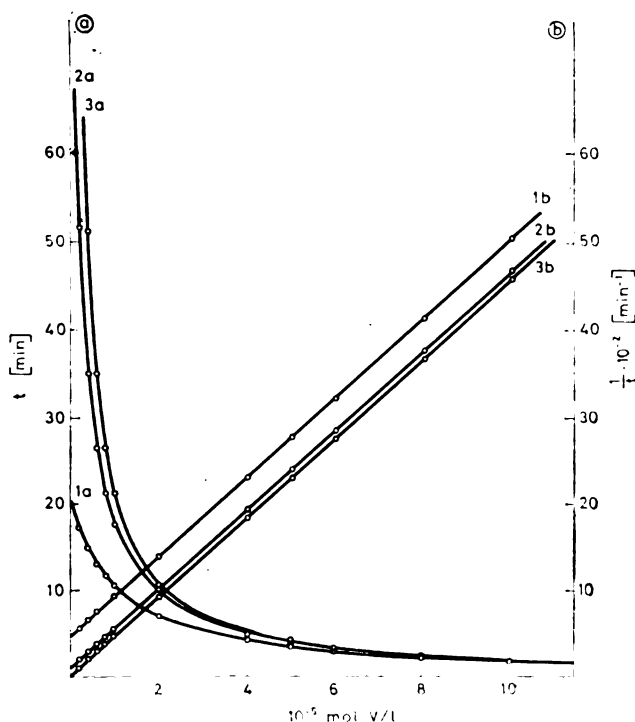
Имајући у виду чињеницу да је при истој почетној концентрацији аскорбинске киселине утршак бромата до наступања Ландолтовог ефекта увек исти, може се на основу једначине (4), трансформисане

у облик једначине (9), представити зависности дужине инкубационог периода реакције од концентрације катализатора (слика 3, криве а).

$$\ln \frac{[\text{BrO}_3^-]_0 \cdot [k_1[\text{H}^+]^2 ([\text{Br}^-]_0 + [\text{BrO}_3^-]_1) + k_2[\text{V}]]}{([\text{BrO}_3^-]_0 - [\text{BrO}_3^-]_1) (k_1[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{Br}^-]_0 + k_2[\text{V}])} \quad (9)$$

$$t_i = \frac{k_1[\text{H}^+]^2 ([\text{Br}^-]_0 + [\text{BrO}_3^-]_0) + k_2[\text{V}]}{k_1[\text{H}^+]^2 ([\text{Br}^-]_0 + [\text{BrO}_3^-]_0) + k_2[\text{V}]}$$

Са слике се види, да су велике рН вредности и мале концентрације бромида неповољне за одређивање малих концентрација ванадијума(V) јер је при тим условима реакција јако спора. Такође се види, да постоји линеарна зависност између концентрације катализатора и реципрочне вредности времена наступања Ландолтовог ефекта (криве б на слици 3).



Слика 3 Figure

Калибрационе криве добивене на основу кинетичких једначина. Криве 1 и 2 приказане су за рН=1,7 и при следећим концентрацијама бромида: 1) 0,1 М КВr; 2) 0,02 М КВr. Криве 1 и 3 приказане су за 0,1 М КВr и при следећим рН вредностима: 1) рН=1,7; 3) рН=2,5. За све криве је концентрација бромата 0,0214 М, а концентрација аскорбинске киселине 0,01 М.

Calibration curves obtained by application of kinetic equations. Curves 1 and 2 are given for рН = 1.7 and for following concentrations of bromide: 1) 0.1 M KBr; 2) 0.02 M KBr. Curves 1 and 3 are given for 0.1 M KBr and for following рН values: 1) рН = 1.7; 3) рН = 2.5. For all curves, the bromate concentration is 0.0214 M and the ascorbic acid concentration is 0.01 M.

Из изложеног се може закључити, да се дате једначине које описују ток индикаторске реакције могу искористити за тумачење облика експерименталне криве и за побољшање експерименталних услова при термометријском одређивању Ландолтовог ефекта.

S U M M A R Y

CONTRIBUTION TO THE THERMOMETRIC DETERMINATION OF THE LANDOLT EFFECT AND THE POSSIBILITY OF ITS APPLICATION IN KINETIC ANALYSIS

FERENC F. GAÁL, VALÉRIA I. SÖRÖS and VILIM J. VAJGAND

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad,
and Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade*

In the bromate — bromide — ascorbic acid indicator reaction the Landolt effect was determined applying the thermometric method. On the basis of the catalytic activity showed in this indicator reaction, small amounts of ions of iron(III), zirconium(IV), vanadium(V) and molybdenum(VI) were successfully determined. The thermometric and the calibration curves of the indicator reaction catalyzed by vanadium (V) were plotted using the corresponding kinetic equations. The effect of the bromate, bromide and hydrogen ion concentrations on the shape of the theoretical thermometric curve was examined.

(Received 27 August 1976)

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Baines, *J. Soc. Chem. Ind. Trans.*, **49**, 481 (1930)
2. Ф. С. Околов, *Гигиена и санит.*, **3**, 25 (1949)
3. L. Erdey, G. Svehla, *Acta Chim. Hung.*, **26**, 77 (1961)
4. J. Bognár, *Mikrochim. Acta*, 455 (1968)
5. J. Bognár, O. Jellinek, *Ibid.*, 366 (1969)
6. H. Weisz, K. Rothmaier, *Anal. Chim. Acta*, **66**, 93 (1974)
7. M. Karayannis, S. Tzouwara-Karayanni, T. Hadjiioannou, *Ibid.*, **70**, 351 (1974)
8. В. Торопова, Л. Тамарченко, *Ж. анал. хим.*, **22**, 234 (1967)
9. F. F. Gaál, V. I. Sörös, F. B. Szebenyi, V. D. Canić, (u štampi)
10. F. F. Gaál, V. I. Sörös, V. D. Canić, *Mikrochim. Acta*, **2**, 689 (1975)
11. H. Weisz, S. Pantel, *Anal. Chim. Acta*, **76**, 487 (1975)
12. V. J. Vajgand, F. F. Gaál, Lj. P. Zrnić—Zeremski, V. I. Sörös, *Proceedings of the 3rd International Conference on Thermal Analysis, Davos*, Vol. 2, 437 (1971)
13. F. F. Gaál, V. I. Sörös, V. J. Vajgand, *Anal. Chim. Acta*, **84**, 127 (1976)
14. J. Bognár, *Mikrochim. Acta*, 1070 (1968)

ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКА ТИТРАЦИЈА АРСЕНА КАЛИЈУМ-ДИХРОМАТОМ

ВИЛИМ Ј. ВАЈГАНД, ВЕРА Љ. НИКОЛИЋ И ЉУБИЦА В. ЂУРИЋ

Природно-математички факултет Универзитета у Београду

(Примљено 21. јула 1976)

У овом раду је проучавана потенциометријска титрација As(III) калијум-дихроматом у растворима HCl и H_2SO_4 . Брзо успостављање равнотежног потенцијала на платинској електроди, као и већи скок на еквивалентној тачки (120—150 mV) омогућио је медијатор-систем J^0/J^- . Нађено је, да се у 3—8 N H_2SO_4 у присуству 10^{-3} M KJ количине арсена од 8—80 mg одређују са тачношћу $100,0 \pm 0,2\%$.

УВОД

У нашем претходном раду¹ указали смо на чињеницу, да се потпуна оксидација As(III) и Sb(III) калијум-дихроматом врши само у јако киселој средини и да се њихова директна титрација може изводити искључиво инструменталним методама. При томе смо показали могућност амперометријске методе.

Циљ овога рада је био проучавање директне потенциометријске титрације арсена дихроматом у растворима хлороводоничне и сумпорне киселине различитих концентрација, а затим, одређивање оптималних услова извођења, као и тачност и репродуктивност ове методе. Истовремено смо испитали и примену система J^0/J^- као медијатора код ове потенциометријске методе. У хемијској литератури нема података да је медијатор употребљен за редокс титрацију неравнотежних система, а овде су оба система баш таква.

Потенциометријска титрација антимоно дихроматом, са свим својим особеностима, биће саопштена у нашем следећем раду.

Мерење редокс потенцијала у системима $\text{As(V)}/\text{As(III)}$ и $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}$ помоћу платинске електроде, као што је познато, има тај недостатак, што је за успостављање равнотеже потребно неколико часова, дана или недеља. Ово се при потенциометријској титрацији таквих система манифестује на тај начин, што су вредности потенцијала непостојане, а његове промене веома мале, чак и непосредно испред еквивалентне тачке, што онемогућује њено оштро запажање.

Luther² је, при мерењу редокс потенцијала система $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}$, постигао брзо успостављање равнотеже додатком бромидних, хлоридних или феро јонова. Ове супстанце деполаризују платинску электроду и због тога их је Luther назвао „деполаризационим катализаторима“.

За мерење редокс потенцијала система $\text{As(V)}/\text{As(III)}$ и $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}$ платинском електродом Loimaranta³ је употребио јод и јодид

у концентрацији 10^{-2} и 10^{-3} M, развијајући их посредницима који убрзавају успостављање равнотежног потенцијала.

Потенцијал система J^0/J^- се тренутно успоставља, а пошто је његова вредност врло блиска потенцијалу система As(V)/As(III), то га може замењивати. Супстанце са таквим особинама Charlot⁴ назива медијаторима.

Wock и Greiner⁵ су помоћу додатка чврстог јода као катализатора за брзо успостављање равнотежног потенцијала мерили реалне потенцијале система: As(V)/As(III), Sb(V)/Sb(III), Sn(IV)/Sn(II), Ti(IV)/Ti(III) и Cr(VI)/Cr(III) у растворима различитих киселина. За систем As(V)/As(III) су нашли, да се равнотежни потенцијали у HCl успостављају релативно брзо (за два сата) и да на ову брзину катализатор нема утицаја, а да је важење Nernst-ове једначине испуњено за 1—6 M растворе киселине. Исти систем у H_2SO_4 захтева дуго време (пет до шест сати) чак и у присуству катализатора, а и репродуктивност није добра. Систем Cr(VI)/Cr(III) у HCl нису проучавали, због могућности настајања хлора. Овај систем је у H_2SO_4 захтевао два дана за успостављање равнотежног потенцијала, а катализатор није имао утицаја на ово.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Стандардне 0,1 N растворе калијум-дихромата и натријум-арсенита смо правили на већ описани начин¹. Раствор медијатора је био 10^{-3} M калијум-јодид.

Потенциометријске титрације смо вршили са рН-метром „Radiometer M 22“ са zasiћеном каломеловом електродом и електродом од платинског лима површине око 3 cm². Фотометријска мерења су вршена на колориметру „Lange“. Временске функције промене потенцијала и фотострује снимане су писачем поларографа „Radiometer Po 2“ и „Radelkis OH-102“, што нам је омогућило запажање промена и у првих тридесет секунди по додатку титрационог средства. За мерење потенцијала су употребљене платинска и хинкидронска електрода. Подешавање нуле код фотометријских мерења вршено је са растворима исте апсорбанције (зелене боје хромијона), добивена потпуном редукцијом дихромата арсенитом.

Интересантно је запажање до кога се долази када се потенциометријски и фотометријски прати оксидација арсена церијом и упореди са оксидацијом дихроматом.

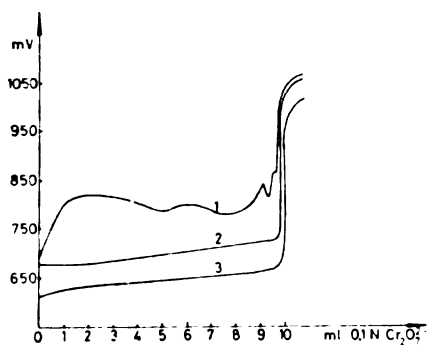
Прву реакцију катализује јодид и криве које показују временску функцију промене потенцијала и фотострује имају исти облик, тј. нема знатне промене ни потенцијала ни фотострује док се не дода катализатор.

Код друге реакције овакве криве су различите. Крива добивена потенциометријски веома личи на криву праве, катализоване реакције. Међутим, фотометријска крива показује наглу промену фотострује, јер оксидација арсена дихроматом тече спонтано. Очигледно је, да је јодид само медијатор при мерењу потенцијала платинском електродом у овим неравнотежним системима.

Директна потенциометријска титрација арсенита дихроматом у 3,5 N раствору HCl приказана је кривама на сл. 1. Крива 1 је добивена читањем потенцијала један минут после додатка титрационог средства. Запажа се мали скок на еквивалентној тачки и нестабилне вредности потенцијала пре ње. Крива 2 је добивена када су потенцијали читани после десет минута, када се игла умири. Добива се већи скок на еквивалентној тачки, али таква титрација траје три до четири сата. Крива 3 приказује потенциометријску титрацију у присуству медијатора, где је потенцијал читан после једног минута.

Код инверзне титрације под истим условима, у одсуству медијатора скок потенцијала на завршној тачки је мали, ма да су вредности потенцијала стабилније. У присуству медијатора скок се знатно повећава.

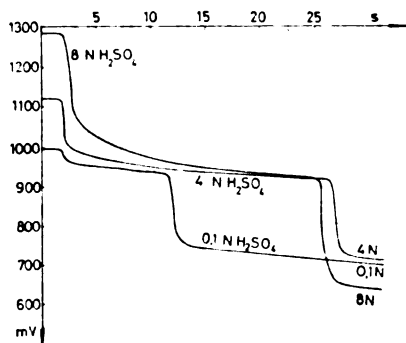
У рас... ма сумпорне киселине се запажају исте појаве.



Слика 1 Figure

Потенциометријске криве титрације арсена дихроматом у 3,5 N HCl. Потенцијал мерен после: једног минута — 1; десет минута — 2; једног минута у присуству медијатора 10^{-5} M KJ — 3.

Curves of potentiometric titration of As(III) with Cr(VI) in 3.5 N HCl. Potential measured after: one minute — 1; ten minutes — 2; one minute in the presence of mediator 10^{-5} M KI — 3.

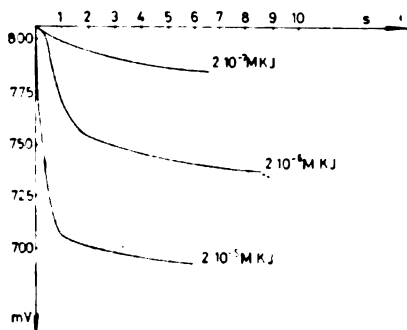


Слика 2 Figure

Утицај киселости на потенцијал система $2 \cdot 10^{-3}$ N Cr(VI) после додатка $2 \cdot 10^{-2}$ N As(III). Други пад потенцијала проузрокује додаток 10^{-5} M KJ.

Acidity effect on potential of system 2×10^{-3} N Cr(VI) after addition of 2×10^{-2} N As(III). Second decrease of potential is caused by addition of 10^{-5} M KI.

Утицај киселости. Промене потенцијала раствора дихромата по додатку раствора арсенита у сумпорној киселини различитих концентрација приказане су на сл. 2. Први пад потенцијала проузрокује додаток арсенита. Види се, да је у 0,1 N раствору киселине овај пад незнатан и да са порастом концентрације киселине и он расте. Други пад потенцијала проузрокован је накнадним додатком калијум-јодида (10^{-5} M). Овде киселост има мањи утицај на вредности потенцијала, али је очигледно, да је и ту најнижи потенцијал добивен у 8 N киселини. Ови огледи потврђују, да се већи скокови потенцијала на еквивалентној тачки јављају у јако киселим растворима.



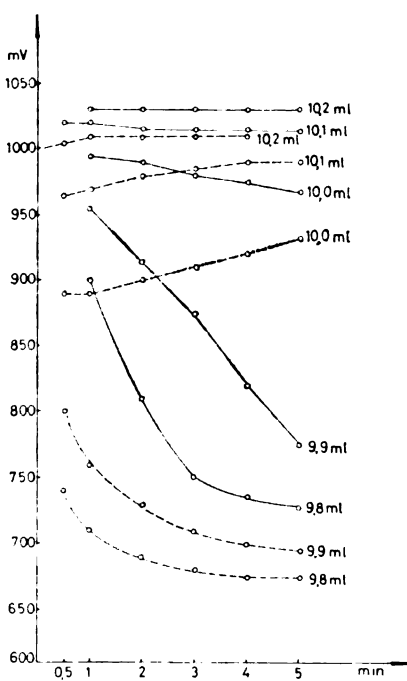
Слика 3 Figure

Утицај концентрације јодида на потенцијал система $2 \cdot 10^{-3}$ N As(III) по додатку $1 \cdot 10^{-2}$ N Cr(VI) у 3,5 N H_2SO_4 . The effect of iodide concentration on the potential of system 2×10^{-3} N As(III) after addition of 1×10^{-2} N Cr(VI) in 3.5 N H_2SO_4 .

Концентрација јодида. На сл. 3 су приказане промене потенцијала раствора арсенита у $3,5 N H_2SO_4$, који је до пола био иститрован дихроматом, а по додатку различитих количина калијум-јодида. Нашли смо, да већ количина од $2 \cdot 10^{-7} M KJ$ почиње да снижава потенцијал, ма да споро, а да количина од $2 \cdot 10^{-6} M KJ$ смањује потенцијал за $100 mV$ у току од две секунде.

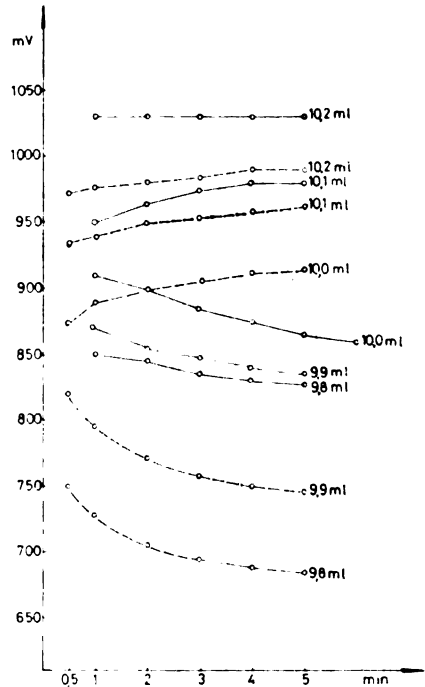
Концентрација медијатора мора да буде толико мала⁶, да утрошак оксидационог средства за оксидацију у јод буде занемарљиво мали. У нашим огледима концентрација медијатора у проби била је око $2 \cdot 10^{-6} M$. Водени раствор јода исте концентрације имао је исти ефекат као и раствор калијум-јодида.

Одређивање еквивалентне тачке код титрације арсена дихроматом. Посебно смо пратили кинетику промене потенцијала платинске електроде са временом непосредно око еквивалентне тачке при титрацији арсенита калијум-дихроматом. Ова испитивања смо вршили у



Слика 4 Figure

Промена потенцијала са временом у близини еквивалентне тачке при титрацији $10 ml 0,1 N As(III)$ са $0,1 N Cr(VI)$ у $4,8 N HCl$. — без KI , --- са KI
 Time-change of the potential in the vicinity of the equivalence point in the titration of $10 ml 0.1 N As(III)$ with $0.1 N Cr(VI)$ in $4.8 N HCl$. — without KI , --- with KI

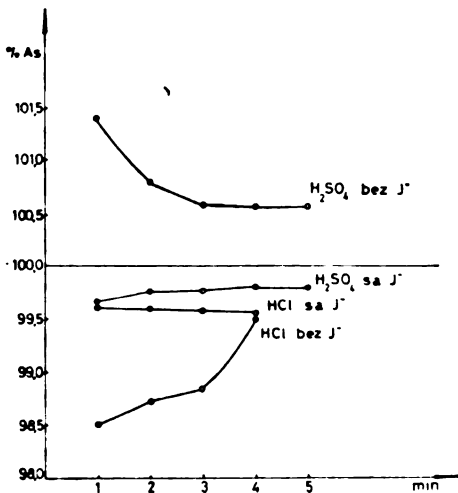


Слика 5 Figure

Исто као сл. 4, само у $4,8 N H_2SO_4$
 Same as Fig. 4 but in $4.8 N H_2SO_4$

4,8 N растворима HCl и H₂SO₄, једном без додавања KJ, а други пут додавајући га у концентрацији 2 · 10⁻³ M. Титровано је 10 ml 0,1000 N арсенита помоћу 0,1000 N калијум-дихромата. Титрационо средство је додавано по 0,1 ml, а потенцијал је читан сваки минут у току од пет минута. Резултати су приказани дијаграмима на сл. 4 и 5. Запажа се, да се при титрацијама у одсуству јодида, у оба случаја, у првом минуту добивају на еквиваленционој тачки мале промене потенцијала, око 40—50 mV, а чак се она и погрешно одређује, у HCl преурањено, а у H₂SO₄ касније. Ово је у сагласности са запажањима Вок-а и Greiner-а⁵. Очигледно је, да је у том случају потребно сачекати најмање четири минута после додатка титрационог средства, да би се добили употребљиви резултати. У присуству калијум-јодида еквиваленциона тачка је јасно изражена, у растворима H₂SO₄ у првом минуту, а у HCl у другом минуту. Скок потенцијала износи 120—150 mV. Интересантно је истаћи, да су у растворима HCl промене потенцијала нешто веће него код H₂SO₄, што вероватно потиче од медијаторске улоге хлоридног јона или можда награђеног јодхлора.

Да бисмо показали при којим је условима грешка одређивања арсена најмања, ми смо израчунали проценат арсена из еквиваленционе тачке у сваком минуту са дијаграма сл. 4 и 5. Добивени дијаграм на сл. 6 јасно показује да се арсен најтачније одређује у раствору H₂SO₄ у присуству медијатора KJ, а да два минута чекања сасвим добро дефинишу завршну тачку. Нешто ниже, али задовољавајуће резултате даје и исти начин одређивања у HCl.



Слика 6 Figure

Тачност одређивања As (III) у функцији времена читања потенцијала на еквиваленционој тачки у 4,8 N HCl и H₂SO₄ у одсуству и присуству медијатора

Accuracy of the As(III) determination as a function of the time elapsed after reaching the equivalence point. 4.8 N HCl and H₂SO₄, with and without mediator

Тачносћ и рејродукиивносћ смо испитали у растворима 3,5 до 8 N H₂SO₄ уз додатак медијатора KJ (1 ml 10⁻³ M раствора) где је количина арсена била од 2—80 mg/50 ml раствора. Резултати су приказани у таблицај I.

ТАБЛИЦА I TABLE

Резултати одређивања As (III) потенциометријском титрацијом калијум-дихроматом у раствору H_2SO_4 у присуству медијатора KJ.

Results of determination of As(III) with potassium dichromate by potentiometric titration in H_2SO_4 in the presence of KI as a mediator.

Одмерено mg As Taken	Број одређивања Number of deter- minations	Средње вредности нађеног As Average value of As found	
		mg	%
74,8	4	74,7	99,9 ± 0,2
56,1	2	56,1	100,0 ± 0,1
37,4	13	37,4	100,0 ± 0,1
			$S = 0,14$
18,7	11	18,7	100,0 ± 0,2
7,48	3	7,48	100,0 ± 0,2
5,61	3	5,60	99,8 ± 0,1
3,74	3	3,75	100,3 ± 0,3
1,87	3	1,86	99,7 ± 0,5

Како се види, тачност методе је врло велика за количине од 8—80 mg As, а и репродуктивност задовољава. Преимунство ове методе лежи у томе, што омогућује одређивање арсена у растворима где је концентрација киселине веома велика, а индикатор није потребан.

S U M M A R Y

POTENTIOMETRIC TITRATION
OF ARSENIC WITH POTASSIUM DICHROMATE

VILIM J. VAJGAND, VERA LJ. NIKOLIĆ and LJUBICA V. ĐURIC

Faculty of Science, University of Belgrade

A potentiometric titration of As (III) with $K_2Cr_2O_7$ in solutions of HCl and H_2SO_4 was performed. The presence of the system I^0-I^- as a mediator makes possible to attain the equilibrium potential jump at the equivalence point at 120—150 mV. In the solution of 3—8 N H_2SO_4 and 10^{-6} M KI the accuracy of As (III) determination is $100,0 \pm 0,2\%$.

(Received 21 July 1976)

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Вајганд, В. Николић, В. Антонијевић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **40**, 347 (1975)
2. R. Luther, *Z. phys. Chem.*, **36**, 385 (1901)
3. L. Loimaranta, *Z. Elektrochem.*, **13**, 33 (1907)
4. G. Charlot, J. Badoz-Lambling, B. Trémillon, „*Les réactions électrochimiques*“, Masson et Cie, Paris 1959, p. 159
5. R. Bock, G. Greiner, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **295**, 61 (1958)
6. H. Rossini, „*Chemical Application of Potentiometry*“ D. Van Nostrand Co., London 1960

О РАВНОТЕЖНИМ ОСОБИНАМА
ЖИВИНЕ ОКСИДНЕ ЕЛЕКТРОДЕ

ОЗРА Ж. ТАТИЋ-ЈАЊИЋ и АНКА Р. ФИЛИПОВИЋ

*Завод за физичку хемију и електирохемију, Технолошко-металуришки
факултет Универзитета у Београду, П. бр. 494, 11001 Београд*

(Примљено 15. јула 1976)

Живина оксидна електрода често се користи као референтна електрода у алкалним растворима. Вредност њеног стандардног потенцијала је позната, али не и вредност потенцијала при разним концентрацијама хидроксида. У овом раду измерени су равнотежни напони електроде Hg/HgO , KOH , $aq.$, у спрегу са zasiћеном каломеловом електродом за концентрације KOH од 1 до 10 M , у интервалу температура од 25 до 60°. Добијене вредности омогућују да се резултати мерења напона према електроди Hg/HgO , који се често наводе у литератури, преведу апроксимативно на уобичајену релативну скалу потенцијала. Изведена су и мерења равнотежног напона живине оксидне електроде према водоничној електроди у растворима наведених концентрација и на наведеним температурама. Потенцијали оваквих водоничних електрода измерени су према каломеловој електроди.

УВОД

У алкалним воденим растворима често се као референтна електрода користи живина оксидна електрода, пошто њен електродни потенцијал линеарно зависи од активности хидроксилних јона. Особине ове електроде и начин справљања описани су више пута у литератури¹. Почев од 1910. године, када је Allemand² први пут испитивао ову электроду као референтну, многи аутори мерили су потенцијале живине оксидне електроде према разним референтним електродама, и то већином у разблаженим воденим растворима и на температурама блиским собој³.

При раду са алкалним растворима високе концентрације јавља се практична потреба да се употреби живина оксидна електрода у раствору високе концентрације хидроксида. Самим тим јавља се и потреба да се познају бројне вредности потенцијала ове електроде у водоничној скали, и то на низу температура нешто удаљених од собне температуре. Из чисто практичних разлога постоји интерес за могућност прерачунавања потенцијала мерених zasiћеном каломеловом електродом на вредности потенцијала живине оксидне електроде и обрнуто. Прегледом литературе установљено је да недостају подаци потребни за израчунавање вредности ових потенцијала.

Да би се добили жељени подаци, предузето је систематско испитивање понашања живине оксидне електроде у концентрованим воденим растворима калијум хидроксида. У том циљу изведена су мерења равнотежних напона следећих ћелија:



при 6 различитих концентрација раствора KOH од 1 до 10 M, што обухвата интервал концентрација од 5 до 40 теж. % KOH. Мерења су извођена на 5 разних температура између 25 и 60°.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Живине електроде, како оксидна, тако и каломелова, справљане су од лабораторијски пречишћене и дестилисане живе. Раствори су справљани са два пута дестилованом водом, од трговачких хемикалија квалитета „*pro analysi*“ (KOH B.D.H., HgO црвени Merck, Hg₂Cl₂ Merck). Посудице за електроде биле су израђене од рутех - стакла, са брушеним затварачима. Водонична електрода напајана је електролитички произведеним водоником, из којег је уклањан кисеоник провођењем кроз алкални раствор пирогалола.

За мерење напона коришћен је цевни волтметар типа pH-метар Radiometer 26, који омогућава тачно очитивање милivolта и добру оцену њихових десетих делова. За одржавање константне температуре коришћен је ваздушни термостат са воденим омотачем, са могућношћу одржавања температуре са тачношћу од ± 1°.

Водонична електрода одржавана је на атмосферском притиску. Корекција због евентуалне промене притиска није извођена, а такође ни због промене напона водене паре са променом концентрације KOH. Поправка услед промене напона паре износи до 10 милибара, што преведено на напон износи 0,1 mV, тј. налази се на граници прецизности мерења. Ефекат натпритиска услед уроњавања цеви за увођења водоника такође је био незнатан (уроњавање мање од 1 cm).

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У табели I приказани су резултати мерења равнотежних напона ћелије типа (1), чија електрична енергија потиче од спонтане хемијске реакције



Равнотежни напон ћелије (1), на основу реакције (4) може да се прикаже изразом:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2} \cdot a_{HgO}}{a_{H_2O}} \quad (5)$$

где ознаке имају уобичајено значење. При сталном притиску водоника, на сталној температури, у разблаженим воденим растворима алкалија (активност воде блиска јединици), равнотежни напон ћелије (1) је константан. У таквој ћелији концентрација KOH теоријски не утиче на напон, осим утолико, што са порастом концентрације, односно активности KOH опада активност воде, а то изазива повећање напона, с обзиром на једначину (5).

ТАБЕЛА I TABLE

Равнотежни напони ћелија (Pt) H₂ / KOH (aq) HgO / Hg
за разне концентрације KOH и на разним температурама

Cell voltages of the cells (Pt)H₂/KOH (aq) HgO / Hg for various KOH concentrations and at various temperatures

KOH (mol/l)	Напон ћелије Cell voltage (volt) Температура Temperature °C				
	25	30	40	50	60
1,0	0,9268	0,9265	0,9230	0,9200	0,9167
2,0	0,9273	0,9266	0,9235	0,9220	0,9180
4,0	0,9275	0,9269	0,9241	0,9225	0,9195
6,0	0,9320	0,9275	0,9255	0,9240	0,9230
8,0	0,9348	0,9330	0,9300	0,9270	0,9261
10,0	0,9355	0,9339	0,9310	0,9285	0,9270

На основу мерења приказаних у табели I, може се израчунати да је температурни коефицијент ћелије (1) негативан и да износи око $-0,27 \text{ mV/K}$, што се слаже са мерењима других аутора³ у разблаженим растворима, где је утврђен температурни коефицијент од $-0,28 \text{ mV/K}$.

Резултати приказани у табели I могу се донекле поредити са резултатима Salkind-a⁴, који је користио шири опсег концентрација KOH, за разлику од осталих аутора³ који су радили са живином оксидном електродом у области нижих концентрација.

На основу мерења приказаних у табели I израчунате су вредности активности воде у растворима наведених концентрација KOH и на наведеним температурама. Показало се, да се активност воде смањује у концентрованим растворима KOH на сличан начин као и у растворима NaOH.⁵

У табели II приказани су измерени напони ћелије (2), у којој је живина оксидна електрода спрегнута са каломеловом електродом преко електролитичког кључа.

ТАБЕЛА II TABLE

Равнотежни напони ћелија Hg / HgO, KOH (aq) // KCl_{sat.}, Hg₂Cl₂ / Hg
за разне концентрације KOH и на разним температурама

Cell voltages of the cells Hg / HgO, KOH (aq) // KCl_{sat.}, Hg₂Cl₂ / Hg for various KOH concentrations and at various temperatures

KOH (mol/l)	Напон ћелије Cell voltage (volt) Температура Temperature °C				
	25	30	40	50	60
1,0	0,1301	0,1341	0,1420	0,1455	0,1500
2,0	0,1501	0,1535	0,1610	0,1710	0,1774
4,0	0,1909	0,1940	0,1994	0,2065	0,2112
6,01	0,2132	0,2192	0,2265	0,2345	0,2420
8,0	0,2295	0,2330	0,2395	0,2470	0,2531
10,0	0,2420	0,2475	0,2531	0,2610	0,2675

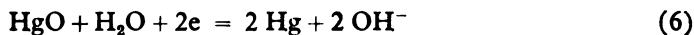
ТАБЕЛА III TABLE

*Равнотежни напони ћелије (Pt) H₂ / КОН (aq) // KCl₂₂₃, Hg₂Cl₂/Hg
за разне концентрације КОН и на разним температурама*
Cell voltages of the cells (Pt) H₂ / КОН (aq) // KCl₂₂₃, Hg₂Cl₂ / Hg for various КОН
concentrations and at various temperatures

КОН mol/l)	Напон ћелије Cell voltage (volt) Температура Temperature °C				
	25	30	40	50	60
1,0	1,0571	1,0600	1,0630	1,0650	1,0668
2,0	1,0775	1,0795	1,0840	1,0930	1,0960
4,0	1,1181	1,1210	1,1234	1,1280	1,1320
6,0	1,1451	1,1461	1,1515	1,1580	1,1645
8,0	1,1622	1,1657	1,1692	1,1738	1,1785
10,0	1,1770	1,1808	1,1845	1,1894	1,1940

У табели III приказани су измерени напони ћелије (3), у којој је водонична електрода у одговарајућим алкалним растворима спрегнута са каломеловом електродом преко електролитичког кључа.

У ћелијама (2) и (3) референтна електрода је засићена каломелова електрода, чија вредност потенцијала остаје практично стална (мења се са температуром), док се код живине оксидне електроде и водоничне електроде показују знатне промене вредности потенцијала у зависности од концентрације КОН, што је у сагласности са електродним реакцијама:



и



Електродним реакцијама (6) и (7) одговарају следећи електродни потенцијали:

$$E_{\text{Hg, HgO}} = E^{\circ}_{\text{Hg, HgO}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (8)$$

$$E_{\text{H}_2, \text{OH}^-} = E^{\circ}_{\text{H}_2, \text{OH}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (9)$$

Температурни коефицијент напона за ћелију (2), у којој је живина оксидна електрода спрегнута са засићеном каломеловом износи +0,72 mV/K, док температурни коефицијент напона за ћелију (3) (водонична — каломелова електрода) износи + 0,44 mV/K.

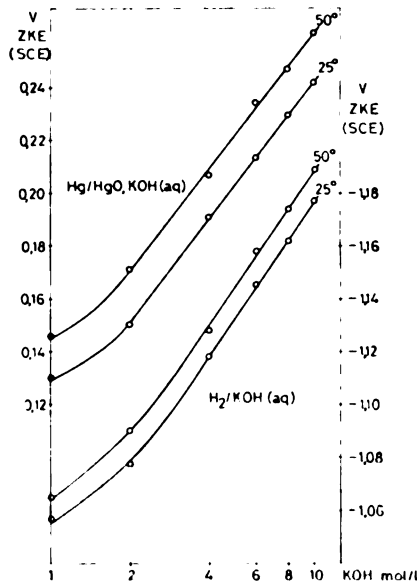
Мерење напона ћелије (3) извођено је узгред, у циљу контроле мерења напона ћелије (2), а такође и због интереса да се измери потенцијал водоничне електроде у таквим растворима. Упоредба мерења

напона појединих ћелија типа (1), (2) и (3) може се закључити да је тачност мерења била у границама од $\pm 0,5 \text{ mV}$, а сасвим сигурно $\pm 1 \text{ mV}$.

Директна поређења мерења напона приказаних у табелама II и III са мерењима других аутора углавном нису била могућна, пошто је већина тих мерења изведена у разблаженијим растворима. Најбоља могућност поређења нашла се на температури од 30° са мерењима Fricke-а ⁶, која су изведена према децинормалној каломеловој електроди.

Ако се вредности измерених напона, наведене у табелама II и III прикажу графички као функције од концентрације КОН, за низ температура добијају се снопови скоро паралелних линија правилног облика. У дијаграму напон — $\log c_{\text{KOH}}$, сагласно једначинама (8) и (9) добија се при вишим концентрацијама КОН скоро линеарна зависност напона од логаритма концентрације КОН. На сл. 1 приказана је зависност потенцијала живине оксидне и водоничне електроде од логаритма концентрације КОН за температуре од 25 и 50° . Из слике се може видети, да мерене вредности добро леже на повученим линијама, што сведочи о постигнутој прецизности мерења.

У свим ћелијама типа (2) и (3), где је коришћена засићена каломелова електрода, у измерену вредност напона укључен је дифузиони потенцијал, који се не може избећи у датој комбинацији електрода.



Слика 1 Figure

Утицај концентрације КОН на потенцијале електроде $\text{Hg} / \text{HgO}, \text{KOH} (\text{aq})$ и електроде $(\text{Pt}) \text{H}_2 / \text{KOH} (\text{aq})$ на 25 и 50° , према засићеној каломеловој електроди
 Effect of KOH concentration on the potentials of the electrodes $\text{Hg} / \text{HgO}, \text{KOH} (\text{aq})$ and $(\text{Pt}) \text{H}_2 / \text{KOH} (\text{aq})$ at 25 and 50 C vs. SCE

Помоћу Henderson-ове једначине било је могућно да се грубо оцени вредност укљученог дифузионог потенцијала на 25°, и по тој оцени вредност дифузионог потенцијала креће се око 6 до 20 mV за концентрације KOH од 1 до 10 M.

Ако се на свим температурама у интервалу од 25 до 60° засићеној каломеловој електроди припише нека одређена вредност, на основу мерења приказаних у табелама I, II и III могуће је израчунати са добром сигурношћу вредност електродног потенцијала Hg/HgO електроде за све наведене концентрације и за све наведене температуре, у водичној скали. Овакви подаци могу корисно да послуже при раду са живином оксидном електродом у концентрованим алкалним растворима

S U M M A R Y

EQUILIBRIUM PROPERTIES OF THE MERCURY OXIDE ELECTRODE

OZRA Ž. TATIĆ-JANJIĆ and ANKA R. FILIPOVIĆ

Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.B.494, 11001 Belgrade

The mercuric oxide electrode is frequently used as a reference electrode in alkaline solutions. The value of its standard potential is well known, but data concerning its potential dependence on KOH concentration are still lacking. Electromotive force measurements of the Hg/HgO, KOH, aq. electrode vs. saturated calomel electrode were made for a series of KOH concentrations between 1 M and 10 M, in the temperature range 25° to 60 °C. The results can be used to correlate approximately the values measured against the Hg/HgO electrode with the usual relative scale of electrode potentials. Cell voltages of the cells H₂/KOH, HgO/Hg and H₂/KOH//SCE have been measured in the same temperature and KOH concentration range.

(Received 15 July 1976)

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Ives and G. Janz, „Reference Electrodes“, Academic Press, New York 1961, p. 335
2. A. J. Allemand, *Z. Elektrochem.*, **16**, 254 (1910)
3. „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie“, System Nr. 34, Hg (A), p. 501
4. A. J. Salkind, F. P. Bruins, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 356 (1962)
5. G. C. Akerlöf and P. Bender, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2366 (1948)
6. R. Fricke, *Z. Elektrochem.*, **26**, 134 (1920)

ИСПИТИВАЊЕ КОНТИНУАЛНЕ МУЛТИКОМПОНЕНТНЕ
ДЕСТИЛАЦИЈЕ РАЧУНСКИ И ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО
У ЛАБОРАТОРИЈСКИМ РАЗМЕРАМА*

ЈЕЛЕНКА Б. САВКОВИЋ-СТЕВАНОВИЋ, ГОРДАНА Д. ПОПОВИЋ
и ДУШАН М. СИМОВИЋ

Технолошко-металурички факултет Универзитета у Београду

(Примљено 5. јула 1976)

Изграђена је лабораторијска апаратура за континуалну ректификацију. Апаратура је снабдевана потребним инструментима и аутоматиком за мерење и варирање карактеристичних променљивих система. Дестилацији је подвргнута трокомпонентна смеша бензол — толуол — ксилол. Променљиве величине у посматраном систему су биле: састав и проток напојне смеше и рефлуксни однос. Овај систем је симулиран на дигиталном електронском рачунару помоћу математичких модела мултикомпонентне дестилације. Приказани су и упоређени добијени експериментални и рачунски резултати.

УВОД

Циљ овог рада је био да се на лабораторијском уређају за континуалну ректификацију испита утицај промене пројектних променљивих на ефикасност сепарације мултикомпонентних смеша.

Као модел смеше за испитивање коришћена је тернерна смеша бензол — толуол — ксилол. Рађено је са смешама различитог састава при различитим протоцима и рефлуксним односима.

Упоредивани су експериментално добивени резултати са рачунским резултатима, добивеним симулирањем математичких модела мултикомпонентне дестилације на дигиталном електронском рачунару.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД

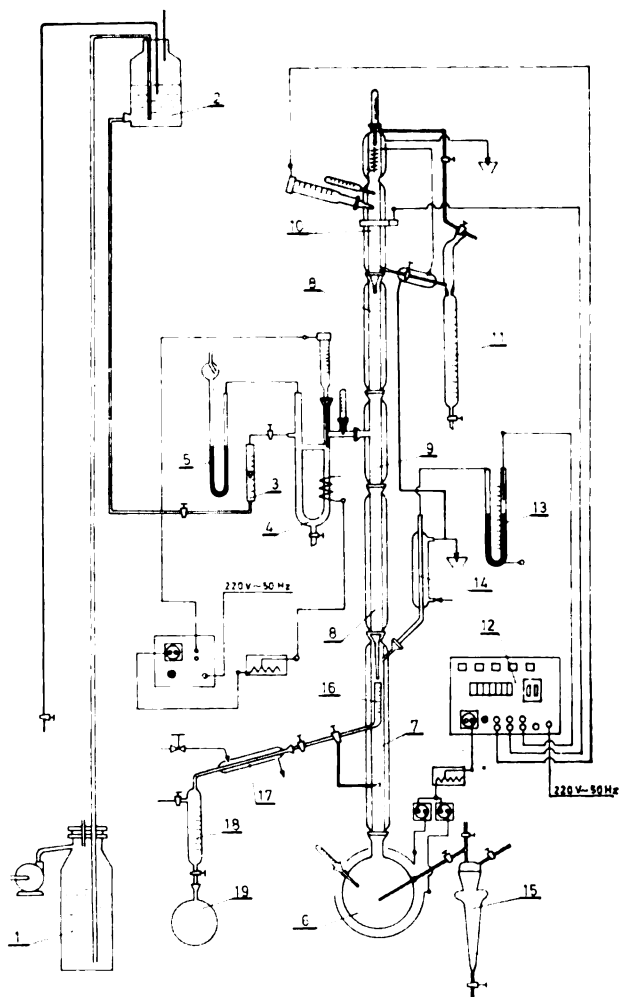
У сврху наведених испитивања изграђена је и испитана лабораторијска колона за континуалну ректификацију, са свим потребним инструментима за контролу и управљање њеним радом¹⁻⁴. Скица апаратуре показана је на сл. 1.

Помоћу пулзометра 1 напојна смеша се пребацује у Бојлову боцу 2, за одржавање константног протока, а затим се преко ротаметра 3 и предгрејача 4 уводи у расподелјивач колоне 9. Напојна смеша се слива у балон 6, где се загрева, а пара која се диже навише кроз колону 8 тотално се кондензује у глави колоне 10.

За аутоматско регулисање рефлукса и протока кроз колону коришћен је „logmatron“ 12 (фирма Normag, Hofheim/Ts). Продукт са дна одводи се изнад балона на доњем наставку колоне 7, у коме се подешава доњи рефлукс. Брзина одвођења остатка се регулише помоћу осетљиве славине и контролише мерном биретом 18.

На скици апаратуре се виде и контактни манометар 13, хладњаци 14 и 17, спрувете за прихватање пробе 11 и 15, манометар са куглом 5 и посудница за узимање продукта са дна 19.

* Саопштено на састанку кемичара СР Хрватске, Загреб, 1975.



Слика 1 Figure
 Апаратура за континуалну дестилацију
 Apparatus for continuous distillation

Рађено је са смешама различитог почетног састава (у молским процентима):

Бензол	тулуол	ксилол
30	30	40
40	35	25
60	30	10
70	20	10

за различите протоке: 4,0, 7,7, 9,2, 12,5 и 15,4 (mol/l) и рефлуксне односе: 1,0, 2,0, 5,0, 7,0 и 10,0.

Равнотежни подаци за смешу бензол — тулуол — ксилол, повезани са индексима рефракције и густином, коришћени су из рада ⁵.

СИМУЛИРАЊЕ ПРОЦЕСА НА ДИГИТАЛНОМ
ЕЛЕКТРОНСКОМ РАЧУНАРУ

Пре сваког експерименталног испитивања симулиран је процес, на дигиталном електронском рачунару, помоћу математичких модела до којих смо дошли и познатих математичких модела мултикомпонентне дестилације.

Експерименталним испитивањем карактеристичних параметара колоне нађени су математички модели који дају зависност: брзине плављења од густине паре кроз колону,

$$w_{pg} = 0,51 \sqrt{\frac{1}{\rho_p}} \quad (1)$$

броја теоријских подова од фактора струјања,

$$N_t = 0,55 \xi \quad (\text{у опсегу главног одсечка}) \quad (2)$$

и

$$N_t = 13,93 + 0,29 \cdot 10^{-1} \xi \quad (\text{за ниже протоке}) \quad (3)$$

где су: w_{pg} — брзина плављења, ρ_p — густина паре, N_t — број равнотежних ступења у колони и ξ фактор струјања.

За постављање ових модела израђени су програми написани на језику FORTRAN-IV прилагођеном за машину IBM 1130.

На основу горњих модела, након избора променљивих за спецификацију^{6,7}, одређивана је брзина плављења⁸⁻¹² и оптимална брзина паре кроз колону¹³, брзине одвођења крајњих продуката раздвајања и број теоријских подова¹¹ за нове услове ректификације.

За прорачун минималног рефлуксног односа, R_m , коришћени су следећи модели: Fenske—Underwood-ов¹³⁻¹⁵, Colburn-ов проксимативни^{13,16}, Underwood-ов ригорозни^{13,17}, Gilliland-ов^{13,18,19}, Shigas-ов²⁰ и Mayfield—May-ов^{21,22}. Прорачун минималног броја теоријских подова, N_m , вршен је помоћу класичног Fenske-овог модела¹⁴. Пошто је прорачунат минимални рефлуксни однос и минимални број теоријских подова, одређиван је број теоријских подова, за оперативни рефлуксни однос, на основу познате Gilliland-ове корелационе зависности²³.

За ригорозни прорачун комплетног стања у колони одређивање броја теоријских подова, оптималног положаја напојног пода и температурног и концентрационог профила кроз колону, коришћен је модел Lewis — Matheson-а^{24,25}.

Да би се вођење процеса аутоматизовало за различите спецификације раздвајања, различите саставе улазне смеше, рефлуксне односе и протоке уз коришћење дигиталног електронског рачунара на „off-line“ начин, израђени су комплетни програми према алгоритмима наведених модела, на језику FORTRAN-IV и обрађивани на машини IBM 1130.

На основу извршеног симулирања у граничним условима које диктира колона предвиђане су могућности специфицираног раздвајања на нашем систему. На тај начин су одређиване теоријске могућности система као и могућности његовог реалног искоришћења на оптимални начин.

РЕЗУЛТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИХ ИСПИТИВАЊА
И УПОРЕЂИВАЊЕ СА РАЧУНСКИМ РЕЗУЛТАТИМА

Непосредни параметри мерења који се контролишу и одређују у току експеримента дати су у табели I. У овој табели су дате нумеричке вредности експерименталних параметара за смешу 60 mol % бензола – 30 mol % толуола – 10 mol % ксилола, за проток $F = 6,5 \text{ ml/min} = 4,0 \text{ mol/h}$ и рефлуксни однос $R = 5$.

ТАБЕЛА I TABLE

Резултати мерења у току једног експеримента. Смеша 60 мол % бензола — 30 мол % толуола — 10 мол % ксилола

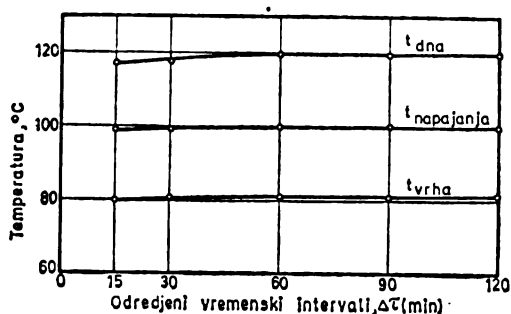
Data of a particular experiment. Mixture of 60 mol % benzene — 30 mol % toluene — 10 mol % xylene

Време τ (min) Time		30	60	90	120
Проток (ml/min) Flow	F	6,5	6,5	6,5	6,5
	D*	3,5	3,5	3,5	3,5
	B**	3,0	3,0	3,0	3,0
Пад прит. (mm В.С.) Press. drop (mm W.C.)		55	55	55	55
Рефлуксни однос R Reflux ratio		5	5	5	5
Темп. врха колоне t_V Temp. of column head		80,5	81	81	81
Темп. дна колоне Temp. of column bottom	t_B	119	120	120	120,2
Темп. у тачки напајања t_F Temp. at feed pt.		99,5	100	100	100
Индекс преламања n_D^{25} Refraction index	D	1,49707	1,49770	1,49705	1,49705
	B	1,49389	1,49390	1,49390	1,49390
Густина ρ^{25} Density	D	0,8779	0,8777	0,8778	0,8778
	B	0,8650	0,8648	0,8650	0,8650
D	бензол benzene	0,999	0,996	0,995	0,995
	толуол toluene	0,001	0,004	0,005	0,005
Састав	ксилол xylene	0,000	0,000	0,000	0,000
	бензол benzene	0,003	0,004	0,007	0,007
B	толуол toluene	0,760	0,757	0,775	0,755
	ксилол xylene	0,235	0,239	0,238	0,238

* Дестилат — Distillate

** Остатак — Bottoms

Зависност температуре напајања, врха и дна колоне од броја узетих проба у одређеним временским интервалима од почетка експеримента дата је на сл. 2.



Слика 2 Figure

Температуре напајања, врха и дна колоне у функцији времена
Time change of feed, head and bottoms temperatures

Поређењем резултата за саставе крајњих продуката раздвајања установљена су добра слагања експериментално одређених параметара са израчунатим вредностима. Ово поређење показано је у табели II.

ТАБЕЛА II TABLE

Поређење експерименталних са рачунским резултатима
Comparison of experimental and calculated results

		Експерим. вредности Experimental values	Израчунате вредности Calculated values	Одступање Difference	Квадрат одступ. Squared diff.	Сума квад. одст. Sum of squ. diff.
Дестилат Distillate	x_1^*	0,995	0,995	0,000	0,0	
	x_2	0,005	0,005	0,000	0,0	$< 10^{-7}$
	x_3	0,000	0,000	0,000	0,0	
Остатак Bottoms	x_1	0,007	0,005	0,002	$4 \cdot 10^{-6}$	
	x_2	0,755	0,744	0,011	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
	x_3	0,238	0,250	0,012	$1,4 \cdot 10^{-4}$	

* Индекси 1, 2 и 3 се односе на бензол, толуол и ксилол респективно.

Indexes, 1, 2 and 3 refer to benzene, toluene and xylene respectively

Запажена су сасвим добра слагања код продуката на врху, док су у продукту на дну одступања реда величине, квадрата одступања $0,3 \cdot 10^{-3}$. И при осталим експериментима са другим протоцима, рефлуксним односима и смешама изведени су слични закључци. Одступања експериментално измерених вредности од рачунских за све случајеве била су највише реда величине суме квадрата одступања $0,5 \cdot 10^{-4}$ за дестилат и $0,5 \cdot 10^{-3}$ за остатак.

ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

Према постављеном задатку наших истраживања за функцију циља одабрали смо степен раздвајања и посматрали како се он мења са променом протока, рефлуксног односа у почетног састава напојне смеше дуж колоне:

$$x_{Dik} - x_{Bik} = f(F, R, x_F, N_i) \tag{3}$$

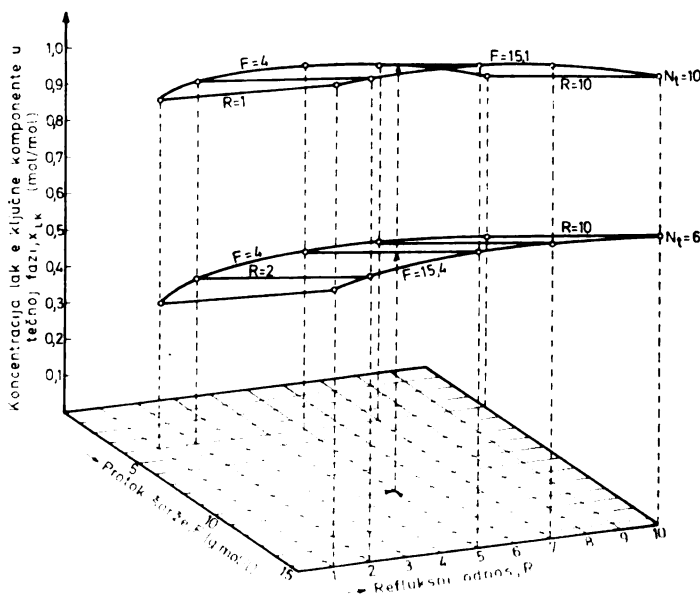
где су: F — проток напојне смеше, R — рефлуксни однос, x_F — састав напојне смеше и N_i — број теоријских подова, x_{Dik} молски удео лаке кључне компоненте у дестилату, x_{Bik} — молски удео лаке кључне компоненте у остатку.

Такође је праћена и промена концентрација кључних компонената као функције циља

$$x_{i(i=1,2)} = f(F, R, x_F, N_i). \tag{5}$$

Табеларни приказ резултата на основу којих је направљена следећа анализа због обимности рада неће бити дат. Геометријска интерпретација ових резултата дата је на дијаграмима сл. 3 до сл. 7.

Помоћу дијаграма на сл. 3 може се пратити узајамни утицај рефлуксног односа и протока на концентрацију лаке кључне компоненте у течnoj фази дуж колоне $x_{1k} = f(F, R, N_i)$. Просторне одзивне површине на промену рефлуксног односа и протока приказане су за под 6 и 10. Ако се прате линије константног рефлуксног односа, види се да је утицај протока доста мали и да је све мањи са већим рефлуксним одно-

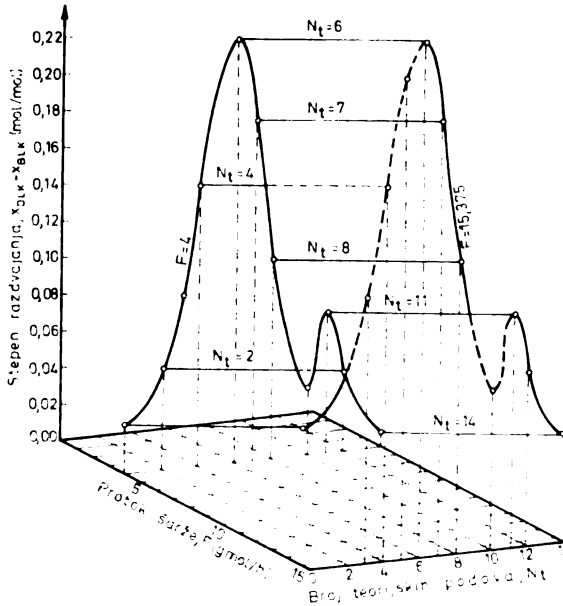


Слика 3 Figure

Промена концентрације лаке кључне компоненте у течnoj фази по подовима са променом рефлуксног односа и протока; $x_{1k} = f(F, R)$ са линијама $F = \text{const.}$ и $R = \text{const.}$ Смеша: 60 mol% бензола — 30 mol% толуола — 10 mol% ксилола

Concentration change per plate of the most volatile component as a function of reflux ratio and flow; $x_{1k} = f(F, R)$ with lines of constant F and R . Mixture: benzene — toluene — xylene in molar ratio 60 : 30 : 10

сима. И овде се уочава позната чињеница, да повећање рефлузног односа знатно утиче на побољшање успеха раздвајања. Једноставном анализом ових просторних површина изводе се очевидни закључци у погледу оптималних услова рада колоне.



Слика 4 Figure

Степен раздвајања $(x_{D1k} - x_{B1k}) = f(F, N_t)$ са линијама $F = \text{const.}$ и $N_t = \text{const.}$
Смеша као код сл. 3

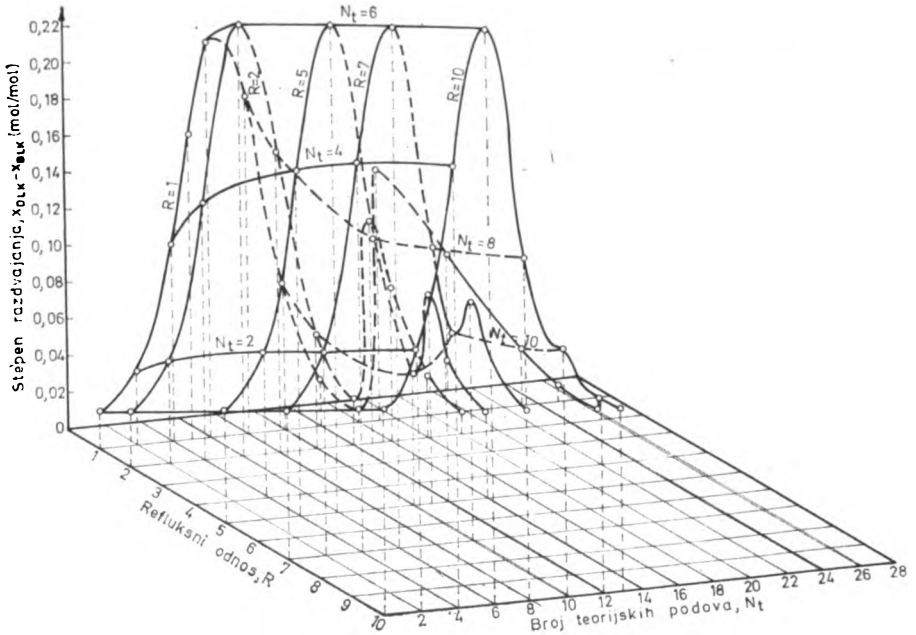
Degree of separation $(x_{D1k} - x_{B1k}) = f(F, N_t)$ with lines of constant F and N_t .
Mixture same as in Fig. 3

Просторна површина на сл. 4 представља узајамни утицај протока и степена раздвајања дуж колоне, $(x_{D1k} - x_{B1k}) = f(F, N_t)$. Ако се прате линије $F = \text{const.}$ изводи се закључак да степен раздвајања са порастом броја теоријских подова у почетку расте, да би у близини средине колоне, тачније у области шестог пода достигао максимум, а затим опада ка врху колоне. За ове оптималне услове са становишта степена раздвајања, услове раздвајања на шестом поду, нађено је да се концентрација лаке кључне компоненте у течnoj фази мења са променом протока напојне смеше по следећем математичком односу:

$$x_{1k} = 0,446 + 0,139 \cdot 10^{-5} F. \tag{6}$$

Тачност ове једначине дата је сумом квадрата одступања $0,5 \cdot 10^{-8}$.

Према линијама константног броја теоријских подова зажажа се незнатна промена степена раздвајања са променом протока у наведеним границама.



Слика 5 Figure

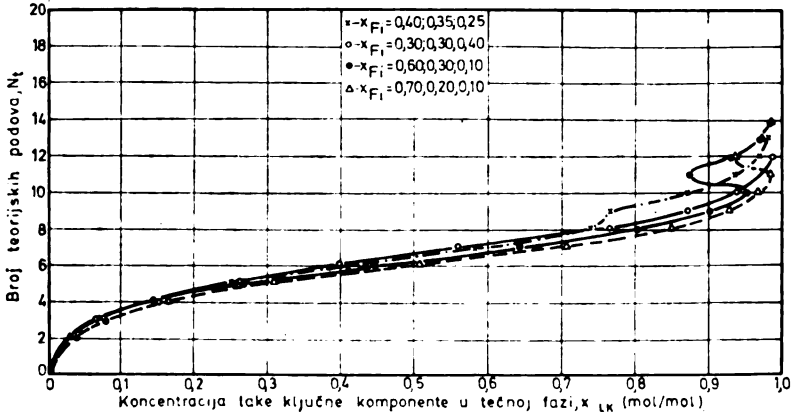
Степен раздвајања $(x_{D1k} - x_{B1k}) = f(R, N_t)$ са линијама $R = \text{const.}$ и $N_t = \text{const.}$
 Смеша као код сл. 3. Проток $F = 9,225 \text{ mol/h}$
 Degree of separation $(x_{D1k} - x_{B1k}) = f(R, N_t)$ with lines of constant R and N_t .
 Mixture same as in Fig. 3. Flow: 9.225 mol/h

Дијаграм на сл. 5 показује утицај рефлуксног односа на степен раздвајања дуж колоне, $(x_{D1k} - x_{B1k}) = f(R, N_t)$. Пратећи линије $N_t = \text{const.}$ изводи се закључак да степен раздвајања расте са порастом рефлуксног односа и то за $R \leq 5$, док се за више рефлуксних односа $R \geq 5$ тај утицај смањује. Такође се види да је при већим рефлуксним односима утицај прилива свеже напојне смеше на степен раздвајања све мањи.

За оптималне услове са становишта степена раздвајања дуж колоне нађен је математички модел који описује промену концентрације лаке кључне компоненте у течној фази са променом рефлуксног односа

$$x_{1k} = 0,218 + 0,106R - 0,176 \cdot 10^{-1} \cdot R^2 + 0,972 \cdot 10^{-3}R^3 + 0,533 \cdot 10^{-4}R^4 - 0,532 \cdot 10^{-5}R^5. \tag{7}$$

Тачност једначине (7) дата је сумом квадрата одступања $0,5 \cdot 10^{-8}$. До ове једначине се дошло методом најмањих квадрата ²⁶⁻²⁸. Ако се концентрација лаке кључне компоненте у течној фази посматра за различите почетне саставе напојне смеше дуж колоне, $x_{1k} = f(x_p, N_i)$, добијају се криве показане на сл. 6. Анализом ових кривих изводи се закључ-



Слика 6 Figure

Промена лаке кључне компоненте у течној фази по подовима за различите почетне саставе напојне смеше; $x_{1k} = f(x_p, N_i)$ са линијама $x_F = \text{const}$. Смеша бензол — тулуол — ксилол. Рефлуксни однос, $R = 5$, проток $F = 9,225 \text{ mol/h}$

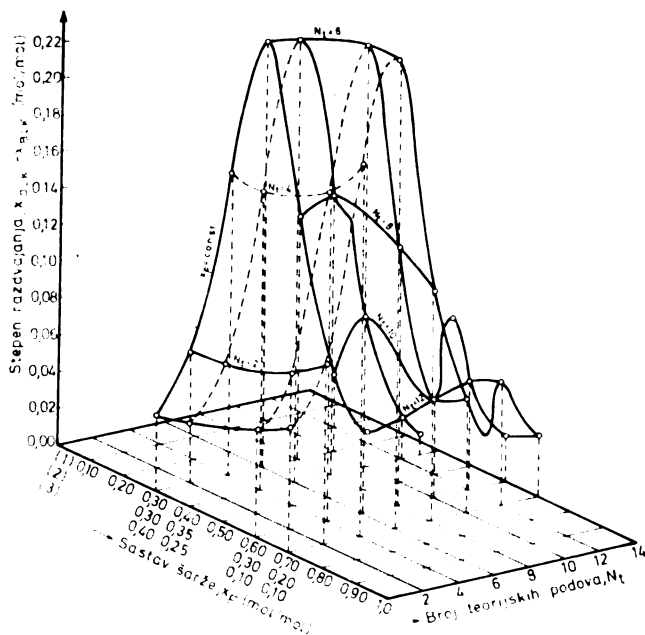
Concentration change of the most volatile component in liquid per plate for various initial compositions of feed mixture; $x_{1k} = f(x_p, N_i)$ with line of constant x_F . Benzene — toluene — xylene mixture. Reflux ratio $R = 5$, feed $F = 9.225 \text{ mol/h}$

чак да неће увек пораст концентрације лаке кључне компоненте у напојној смеси пратити и пораст њене концентрације по свим подовима дуж колоне. То све указује на чињеницу да за расподелу кључних компонената дуж колоне није битан само однос концентрација кључних компонената него и однос свих присутних компонената у напојној смеси.

Слични закључци се изводе и посматрањем просторне површине на сл. 7, која представља утицај промене почетног састава напојне смеше на степен раздвајања дуж колоне ($x_{D1k} - x_{B1k} = f(x_p, N_i)$). Према линијама $x_p = \text{const}$. запажа се слична законитост промене степена раздвајања дуж колоне као и на претходно разматраним просторним површинама (сл. 4 и 5). За оптималне услове, са становишта степена раздвајања, нађено је да се концентрација лаке кључне компоненте у течној фази мења са променом састава лаке кључне компоненте у напојној смеси, по математичком моделу:

$$x_{L1} = 0,238 + 0,372 x_{F1k}$$

Тачност ове корелационе зависности дата је сумом квадрата одступања $0,5 \cdot 10^{-8}$.



Слика 7 Figure

Степен раздвајања $(x_{D1k} - x_{B1k}) = f(x_F, N_t)$ са линијама $x_F = \text{const.}$ и $N_t = \text{const.}$ Смеша, R и F као код сл. 6

Degree of separation $(x_{D1k} - x_{B1k}) = f(x_F, N_t)$ with lines of constant x_F and N_t . Mixture, R and F as in Fig. 6

ЗАКЉУЧАК

Постигнути резултати показују да су симулирањем процеса мулти-компонентне дестилације нађени услови за експериментална истраживања у оптималним границама колоне, варирајући рефлуксни однос, проток и састав напојне смеше.

Упоредивањем рачунских и експерименталних резултата показало се да, у лабораторијским размерама, постоји добра сагласност теоријских поставки са експериментом и при том су изведени следећи закључци:

- Степен раздвајања расте са порастом протока напојне смеше;
- Рефлуксни однос показује позитиван утицај на степен раздвајања, што се и очекивало. За ниже рефлуксне односе $R \leq 5$ тај утицај је већи, док за $R \geq 5$ он се смањује;
- Зависност степена раздвајања од почетног састава напојне смеше је веома сложена због присуства већег броја компонента које делују једна на другу у смислу равнотежних модификатора;
- Степен раздвајања расте дуж колоне и достиже максимум у области шестог пода, а затим опада.

S U M M A R Y

INVESTIGATION OF CONTINUOUS MULTICOMPONENT LABORATORY DISTILLATION. COMPARISON OF EXPERIMENTAL AND CALCULATED PARAMETERS

JELENKA B. SAVKOVIĆ-STEVAŃOVIĆ, GORDANA D. POPOVIĆ
and DUŠAN M. SIMONOVIĆ*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.B. 494, 11001 Belgrade*

A laboratory apparatus for continuous fractional distillation was built which was equipped with instruments and automation necessary for variation of characteristic variables of the system. Ternary mixtures of benzene, toluene and xylene were treated. The composition and the flow rate of the feed as well as the reflux ratio were varied. The same system was simulated on a digital computer using appropriate mathematical models. Experimental and computed data are compared.

(Received 5 July 1976)

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Krell, „*Handbuch der Laboratoriums-Destillation*“, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1954
2. „*Technique of Organic Chemistry*“, A. Weissberger, Ed., vol. IV, John Wiley and Sons, New York 1968, str. 20—150
3. E. Kirschbaum, „*Destillier- und Rektifiziertchnik*“, Springer-Verlag, Berlin 1969
4. E. E. Treybl, „*Mass Transfer Operations*“, McGraw-Hill Book Co., New York 1968
5. J. B. Savković-Stevanović, Dušan Simonović, *J. Chem. Eng. Data*, **21**, 456 (1976)
6. B. D. Smith, „*Design of Equilibrium Stage Processes*“, McGraw-Hill Book Co., London 1963
7. Г. Д. Поповић, Ј. Б. Савковић, „Одређивање броја независних променљивих при пројектовању раздвајања мултикомпонентних смеша“, XIX саветовање хемичара СР Србије, Београд, 1975 [*Гласник Хем. друштва Београд*, **40**, 107 (1975)]
8. W. Barth, *Chem. Ing. Tech.*, **23**, 289 (1951)
9. W. Barth, *Ibid.*, **28**, 29 (1954)
10. D. P. Murch, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2616 (1953)
11. E. Kirschbaum, A. David, *Chem. Ing. Tech.*, **25**, 529 (1953)
12. R. Schumacher, *Erdöl u. Kohle*, **2**, 501 (1949)
13. H. Sawistovski, W. Smith, „*Mass Transfer Process Calculations*“, John Wiley and Sons, New York 1963
14. N. R. Fenske, *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 482 (1932)
15. A. J. V. Underwood, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **10**, 112 (1932)
16. A. P. Colburn, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **37**, 805 (1941)
17. A. J. V. Underwood, *Chem. Eng. Progr.*, **44**, 603 (1948)
18. E. R. Gilliland, C. E. Reed, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 551 (1942)
19. E. R. Gilliland, *Ibid.*, **32**, 1101 (1940)
20. R. N. Shiras, D. N. Hanson, C. H. Gibson, *Ibid.*, **42**, 871 (1950)
21. R. N. Maddox, *Chem. Eng.*, **11**, 127 (1961)
22. F. D. Mayfield, J. A. May, *Pet. Ref.*, **25**, 141 (1946)
23. E. R. Gilliland, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1220 (1940)
24. W. K. Lewis, G. L. Matheson, *Ibid.*, **24**, 494 (1932)
25. C. D. Holland, „*Multicomponent Distillation*“, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1963.
26. Л. З. Румшиский, „*Математическая обработка результатов эксперимента*“, Наука, Москва 1971
27. D. M. Himmelblau, „*Process Analysis by Statistical Methods*“, John Wiley and Sons, Inc., New York 1970
28. Ф. М. Гольцман, „*Статистические модели интерпретаций*“, Наука, Москва 1971.

ОЦЕЊИВАЊЕ ПОУЗДАНОСТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИХ
ПОДАТАКА ЗА ДОПУНСКЕ ЗАПРЕМИНЕ ПРИ МЕШАЊУ.
СИСТЕМ БЕНЗОЛ — ЦИКЛОХЕКСАН НА 25 °С

АЛЕКСАНДАР Ж. ТАСИЋ, ДУШАН К. ГРОЗДАНИЋ, БОЈАН Д. ЂОРЂЕВИЋ

Технолошко-механички факултет Универзитета у Београду

и

НЕНАД РАДОЈКОВИЋ

Машински факултет, Ниш

(Примљено 13. јуна 1976)

У раду је предложена метода за оцењивање поузданости података за допунске запремине при мешању система бензол-циклохексан на 25 °С. Одређен је облик функционалне зависности допунске запремине од састава раствора за 238 експерименталних мерења нађених у литератури. Продискутован је квалитет појединих сетова литературних података.

УВОД

Поуздане вредности допунских запремина при мешању течности V^s су од посебног значаја како за проверу постојећих тако и за развој нових теорија раствора. Поред тога, познавање допунских запремина је неопходно када се применом формализма равнотежне термодинамике желе повезати и израчунати многе величине које карактеришу интеракције међу компонентама течних система.

У литератури се релативно често сусрећу експериментални подаци за допунске запремине који су добивени различитим техникама мерења а односе се на исти систем и на подједнаке услове рада. Њихова међусобна неслагања, која понекад могу да буду и знатна, представљају последицу ограничености коришћене експерименталне процедуре.

Powell и Swinton¹ су анализирали постојеће литературне податке за допунске запремине система бензол-циклохексан на 25 °С поредећи их са својим резултатима. Њихова сугестија да се овај систем под наведеним условима користи као стандард за проверу нових експерименталних процедура за одређивање допунских запремина је данас широко прихваћена.

Пошто за оцену поузданости допунских запремина нису развијене ригорозне термодинамичке методе (какав је нпр. случај за податке равнотеже између парне и течне фазе), мора се приступити примени другачијих метода провере.

Сврха овога рада је да се на основу статистичке обраде постојећих литературних података за допунске запремине стандардног система бензол-циклохексан на 25 °С. омогући оцењивање њихове поузданости.

КОРЕЛИСАЊЕ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИХ V^E ПОДАТАКА
ЗА СИСТЕМ БЕНЗОЛ-ЦИКЛОХЕКСАН

Дискретне експерименталне вредности за допунске запремине система бензол-циклохексан на $25\text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁻¹⁴ (238 података) су у зависности од састава корелисане полиномом следећег облика:

$$V^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^k A_i (x_1 - x_2)^i \quad (1)$$

где је x_1 моларни удео бензола у смеши. Коefицијенти A_i у једначини (1) су одређени методом најмањих квадрата. При томе је усвојен најнижи степен полинома који даје статистички значајно побољшање корелације. Свим вредностима функције је дата подједнака статистичка тежина.

Квалитет којим једначина (1) представља експерименталне вредности V_{eksp}^E је изражен преко стандардне девијације за корелацију:

$$\sigma = \left\{ \left[V_{\text{eksp}}^E - V_{(\text{jedn. 1})}^E \right]^2 / (n - k - 1) \right\}^{1/2} \quad (2)$$

где је n број експерименталних података а k степен полинома (1).

Број значајних цифара коefицијената A_i једначине (1) је одређиван на основу њихових стандардних девијација:

$$\sigma_{A_i} = (C_{ii}/D)^{1/2} \cdot \sigma \quad (3)$$

где су C_{ii} кофактори, а D детерминанта матрице **C**. Елементи матрице **C** су дефинисани на следећи начин

$$c_{pr} = c_{rp} = \sum_{j=1}^n \mathcal{O}_p(x_j) \mathcal{O}_r(x_j); \quad p, r = 0, 1, \dots, k$$

$$\mathcal{O}_p(x) = x_1 x_2 (x_1 - x_2)^p$$

ПРИКАЗ И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

Рачунска обрада експерименталних података¹⁻¹⁴ је довела до следећег израза за њихово корелисање:

$$V^E = x_1 x_2 [2,590 - 0,078 (x_1 - x_2) + 0,067 (x_1 - x_2)^2] \quad (4)$$

са стандардном девијацијом $\sigma = 0,0098 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Стандардна девијација за поједине коefицијенте је: $\sigma_{A_1} = 0,0041$, $\sigma_{A_2} = 0,0096$ и $\sigma_{A_3} = 0,0204 \text{ m}^3/\text{mol}$.

Сетови дискретних података за допунске запремине, који се појављују у литератури, су у оквиру експерименталне грешке представљени одговарајућим функционалним зависностима облика једначине (1). Одступања ових зависности од релације (4) су у овоме раду одређивана преко израза:

$$\left\{ \int_0^1 [V^E_{(\text{jednačina iz literature})} - V^E_{(\text{jednačina 4})}]^2 dx_1 \right\}^{1/2} \quad (5)$$

и коришћена су као мере поузданости појединих литературних сетова података за V^E . Поређење квалитета корелационих модела за допунске запремине система бензол-циклохексан на 25° преко вредности σ_1 је приказано у таблици I.

ТАБЛИЦА I TABLE

Поређење корелационих модела за V^E система бензол-циклохексан на 25 °C са једначином (4)
Comparison of correlating models for V^E of benzene-cyclohexane at 25 °C with equation (4)

Аутори Authors	Број експерименталних тачака Number of experimental points	σ_0^a cm ³ /mol	σ_1 cm ³ /mol
Powell, Swinton ¹	6	0,0005	0,0075
Grolier и сарадници ²	10	0,0040	0,0026
Stokes и сарадници ³	72—7 ^b	0,0008	0,0014
Weeks, Benson ⁴	31	0,0015	0,0036
Stookey и сарадници ⁵	13	0,0040	0,0036
Kiyohara, Benson ⁶	29	0,0014	0,0036
Wood, Austin ⁷	7 ^c	0,0050	0,0045
Woycicki, Saradowska ⁸	9	0,0080	0,0048
Beath и сарадници ⁹	30	0,0055	0,0055
Watson и сарадници ¹⁰	— ^d	0,0070	0,0088
Mathieson, Thynne ¹¹	16	— ^d	0,0155
Janssens, Ruel ¹²	— ^d	0,00003	0,0098
Chareyron, Clechet ¹³	— ^d	0,0008	0,0149
Радојковић и сарадници ¹⁴	8	0,0019	0,0051

^a) Прецизност цитирана од стране аутора
Precision quoted by the author.

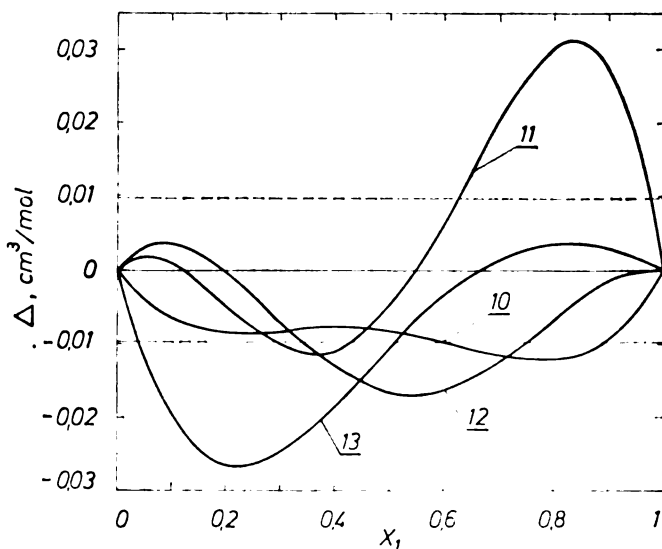
^b) Мерења на дилатометру са клином.
Piston dilatometer measurements.

^c) Вредности израчунате од стране Stokes-а и сарадника³ на основу специфичних запремина и података за термичко ширење који су дати у референци⁷.
Values calculated by Stokes et al.³ from specific volume and thermal expansion results of reference 7.

^d) Нема података.
Not available.

На основу вредности за σ_0 и σ_1 из таблице I може се доћи до више закључака. Најпре се запажа да одступања σ_1 имају ниже вредности од σ_0 у случају радова 2, 5, 7—9. То указује на чињеницу да се одступања σ_1 налазе у оквиру грешке корелисања експерименталних података

тих радова. Сличан закључак се може извести и за радове ^{3,10}, код којих је σ_1 незнатно веће од σ_0 . Нешто већа одступања σ_1 од σ_0 одговарају радовима ^{4, 6, 14}; међутим, одступања корелационих модела, датих у овим радовима, од једначине (4) ни у једном делу концентрационог опсега не прелазе вредност стандардне девијације једначине (4) ($0,0098 \text{ cm}^3/\text{mol}$). Вредности σ_1 су знатно веће од вредности σ_0 код радова ^{1, 12, 13}. За корелационе моделе ових радова као и за моделе радова ^{11, 10} су карактеристичне концентрационе области у којима су одступања од једначине (4) већа од вредности $0,0098 \text{ cm}^3/\text{mol}$, како је показано на слици 1.



Слика 1 Figure

Одступање, Δ , неких корелационих модела¹¹⁻¹³ за V^B система бензол-циклохексан на 25° од једначине (4); бројеви на кривим линијама означавају литературне наводе. --- стандардна девијација једначине (4).

Deviations, Δ , of some correlating models¹⁰⁻¹³ for V^B of benzene-cyclohexane system at 25°C from equation (4); numbers on curves indicate source references. --- standard deviation of equation (4).

Може се закључити да су код ових података вероватно присутне систематске грешке без обзира на изразиту међусобну усаглашеност појединих мерења (мале вредности за σ_0).

Поред изнетог, трља нагласити да сви сетови података, који су коришћени за добијање бројних вредности коефицијената једначине (4), нису међусобно еквивалентни обзиром на различит број мерења које укључују, што је показано у табlici I. Ови нееквивалентни сетови података свакако различито утичу на бројне вредности коефицијената у једначини (4). У том смислу се може уочити да је слагање једначине дате у раду ³ (рад са 72 експериментална податка) са једначином (4) најбоље.

Овим радом се препоручује једначина (4) са одговарајућом стандардном девијацијом као критеријум за оцену квалитета постојећих мерења допунских запремина стандардног система бензол-циклохексан на 25°. Уколико су та мерења у сагласности са једначином (4), у оквиру стандардне девијације од 0,0098 cm³/mol, она се могу сматрати поузданим чиме је и експериментална процедура, којом су та мерења изведена, верификована. Треба свакако имати у виду да овај критеријум није дефинитиван обзиром да ни испитивани сет од 238 мерења није дефинитиван. Од општег значаја је приступ којим се долази до коефицијената A_1 . Овим приступом се може доћи до израза аналогних једначина (4) који ће укључити нова мерења датог система на 25°. Ове релације и њихове стандардне девијације ће свакако доприносити све јаснијем сагледавању квалитета постојећих сетова података.

S U M M A R Y

TESTING OF VALIDITY OF EXPERIMENTAL EXCESS VOLUMES OF MIXING FOR THE SYSTEM BENZENE — CYCLOHEXANE AT 25 °C

ALEKSANDAR Ž. TASIĆ, DUŠAN K. GROZDANIĆ, BOJAN D. ĐORĐEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

and

NENAD RADOJKOVIĆ

Faculty of Mechanical Engineering, Niš University, Niš

A method for testing the validity of excess volumes of mixing for the system benzene-cyclohexane at 25 °C is proposed. The form of the composition dependence of V^E was obtained for 238 experimental measurements from the literature. Quality of various sets of literature data was discussed.

(Received 13 June 1976)

ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Powell, F. L. Swinton, *J. Chem. Eng. Data*, **13**, 260 (1968)
2. J.—P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viillard, *J. Chem. Thermodynamics*, **6**, 895 (1974)
3. R. H. Stokes, B. J. Levien, K. N. Marsh, *Ibid.*, **2**, 43 (1970)
4. I. A. Weeks, G. C. Benson, *Ibid.*, **5**, 107 (1973)
5. D. J. Stookey, H. M. Sallak, B. D. Smith, *Ibid.*, **5**, 741 (1973)
6. O. Kiyohara, G. C. Benson, *Can. J. Chem.*, **51**, 2481 (1973)
7. S. E. Wood, A. E. Austin, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 480 (1974)
8. W. Woycicki, K. W. Sadowska, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **16**, 147 (1968)
9. L. A. Beath, S. P. O'Neill, A. G. Williamson, *J. Chem. Thermodynamics*, **1**, 293 (1969)
10. A. E. P. Watson, I. A. McLure, J. E. Bennet, G. C. Benson, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2753 (1965)
11. A. R. Mathieson, J. C. J. Thynne, *J. Chem. Soc.*, 3708 (1956)
12. J.—M. Janssens, M. Ruel, *Can. J. Chem. Eng.*, **50**, 591 (1972)
13. R. Chareyron, P. Clechet, *Bull. Soc. chim. France*, 2853 (1971)
14. N. Radojković, A. Tasić, B. Đorđević, D. Grozdanić, *J. Chem. Thermodynamics* **8**, 1111 (1976)

СОЛВЕНТОХРОМНИ ЕФЕКТИ НА ЕЛЕКТРОНСКИМ АПСОРПЦИОНИМ СПЕКТРИМА РУБРЕНА

СЛОБОДАН М. РИСТИЋ, ЈЕЛИСАВЕТА М. БАРАНАЦ
и ДРАГИША Ч. СПИРИДОНОВИЋ

*Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета,
Београд и Институт за општу и физичку хемију И.Х.Т.М., Београд*

(Примљено 9. јула 1976)

Спектроапсорпциометријско понашање рубрена у неводеним растворима и у UV и VIS спектралној области показује извесне необичне аномалије које су биле предмет доста бројних истраживања, па и докторских дисертација. Досадашњи покушаји да се постојеће нејасности разјасне путем погодних органохемијских (супституентних) реакција, као и коришћењем проучавања солвентохромних ефеката дала су само доста скромне резултате.

Предмет овог саопштења јесте да изложи резултате наших спектрофотометријских проучавања, пре свега солвентохромних ефеката. У односу на досад нама позната истраживања знатно је повећан број испитаних растварача (преко 20), проширен искористиви дијапазон спектроапсорпције, али и критички размотрена теоријска основица дискутованих феномена.

Применљивост неколиких теоријских образаца за дискутовање солвентохромних ефеката проверена је и продискутована на основу наших експерименталних података, уз суочавање са резултатима других истраживача, при чему је посебно додирнута и важна проблематика трансануларних интеракција у случају рубрена, поред специфичних фотооксидативних процеса тог молекула.

УВОД

Спектроапсорпциометријско понашање *рубрена* (9,10,11,12-тетрафенил-тетрацена) у неводеним растворима и у VIS и UV спектралној области показује извесне аномалије, које су биле предмет бројних истраживања¹. Досадашњи покушаји да се постојеће нејасности разјасне путем погодних органохемијских адитивних и супституентних реакција, као и проучавањем солвентохромних ефеката, дала су скромне резултате, који су се углавном ограничавали на VIS-област апсорпције.

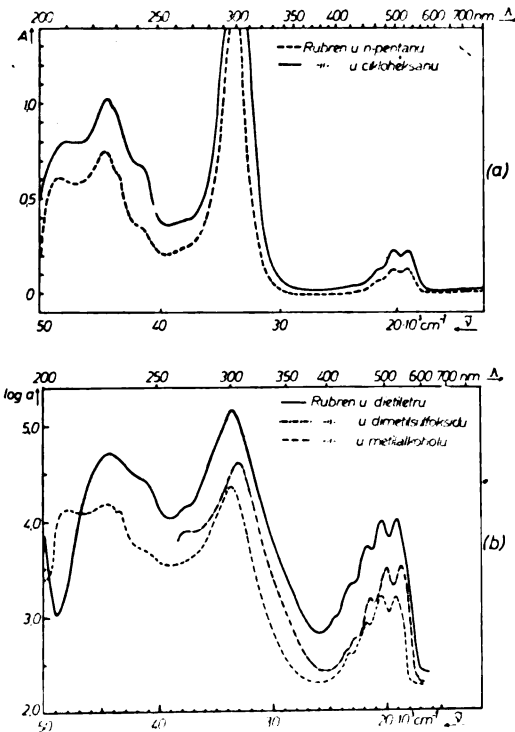
Предмет овог рада јесте да управо у случају рубрена - тог карбоцикличног угљоводоника са посебно интересантним π -електронским системом, изложи неке резултате наших спектроапсорпциометријских проучавања на већем броју растварача (24). У овој фази, она су имала задатак да, пре свега, употпуне наше познавање електронског спектра рубрена у практично целој расположивој UV и VIS-области, пошто је нарочито UV-подручје тог спектра било доста занемарено, а оно свакако може да има и посебан значај с обзиром на „бирадикалетски карактер“, проучаваног молекула². Проширивање избора искористивних, а досад не-проучених растварача, и на класу поларнијих, добро служи не само проверавању и учвршћивању неких већ учињених запажања у VIS-

-области спектра, већ омогућује ефикасније и шире разматрање солвентохромних ефеката у конкретно одабраном хромофорном систему.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД И РЕЗУЛТАТИ

Растварачи коришћени у овом раду били су „спектрофотометријске чистоте“ комерцијалног типа, или су имали уобичајени ступањ „хемијске чистоте“ (р.а.). Испитивани рубрен је био комерцијални препарат (чистоће „purum“) фирме „EGA-Chemie“. Спектрофотометријска мерења су вршена на региструјућем спектрофотометру „Specord“ UV-VIS, Carl Zeiss, Јена, у области од 200–800 nm ($50\,000$ – $16\,000\text{ cm}^{-1}$), при чему је његово беспрекорно функционисање проверавано контролним стандардима на уобичајени начин.

Апсорпциони спектар рубрена, испитивали смо у 24 различитих органских растварача, користећи разне услове осветљавања. На нашој сл. 1 приказали смо напореда спектар рубрена у неколиким репрезентативним растварачима (Сл. 1а: циклохексан и *n*-пентан; сл. 1б: диетилетар, метанол и DMSO), који, с једне стране, пружају увид у што шири дијапазон посматраног спектра, а с друге стране, допуштају и лакше уочавање неких солвентохромних ефеката.



Слика 1 Figure

а) Апсорпциони електронски спектри рубрена у VIS и UV-области за два неполарна репрезентативна растварача (*n*-пентан и циклохексан); б) Електронски апсорпциони спектри рубрена у VIS и UV-области за три поларна растварача (етар, диметилсулфоксид и метанол)

a) Electronic absorption spectra of rubrene in VIS and UV regions for two nonpolar representative solvents (*n*-pentane and cyclohexane); b) Same for three polar solvents (diethyl ether, DMSO and methanol)

Посматрајући у целини прве спектре (сл. 1а), уочава се поред карактеристичних дуготаласних VIS-трака (које су одговорне за обојеност самог молекула) још и доста добро изражена структура UV-

-трака, које у многама по интензивности надмашују оне прве. Међутим, док су траке из VIS-области по свом општем изгледу једва осетљиве на промене растварача, дотле се оне из UV подручја осетно мењају са променом растварача, пре свега с обзиром на батохромне ефекте (сл. 1b), али и по својој структури. У табл. I прецизније и прегледно су дати квалитативни и квантитативни подаци о испитиваним апсорпционим спектрима, тј. поред карактеристичних максимума апсорпције (λ_{max}), напореда и одговарајуће апсорптивности и релативни интензитети. Најинтензивнија трака ($\lambda_v = 300 \text{ nm}$) тј. „главна трака“, као нека природна баријера, дели читав спектрални дијапазон на две групе апсорпционих трака које се тако и могу разматрати у даљем излагању.

Траке из видљиве области, мањег интензитета, припадале би основној π -електронској структури молекула рубрена. У поређењу са апсорпционим спектром тетрацена, (који представља матично аценско једињење за рубрен), запажа се далекосежна аналогија по броју и

TABLICA I TABLE
 Kvantitativni spektroapsorpcioni podaci za rubren u ispitivanim rastvaračima
 Quantitative spectroabsorption data for rubrene in all the solvents studied

Rastvarač Solvent	λ_I	λ_{II}	λ_{III}	λ_{IV}	λ_V	λ_{VI}	λ_{VII}	λ_{VIII}	λ_{IX}	$\epsilon \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$								
										a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9
etiletar ethyl ether	523	490	460	435 _i	399	-	242 _i	275	-	1,1	1,1	1,0	0,4	4,2	-	2,4	4,0	-
heksan hexane	525	498	470 _i	435 _i	300	-	242 _i	225	200	0,4	0,4	0,3	0,1	4,0	-	1,0	2,0	2,0
etilalohol ethanol	525	495	470 _i	-	269	-	245 _i	220	-	0,2	0,2	0,1	-	2,3	-	0,5	1,3	-
etilheksan ethylhexane	530	499	470 _i	440 _i	301	-	240	225	212 _i	1,0	1,0	0,4	0,2	8,0	-	2,0	3,0	-
isoksan isooxane	530	500	470 _i	438 _i	300	-	240 _i	225	-	1,6	1,5	1,0	0,4	13,0	-	4,0	7,0	-
n-pentan n-pentane	530	495	470 _i	440 _i	300	-	243 _i	225	206	0,3	0,3	0,2	0,1	4,0	-	1,0	2,0	1,6
izoktan isooctane	530	495	470 _i	440 _i	300	-	241 _i	225	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
etilacetat ethyl acetate	530	495	470 _i	440 _i	300	-	-	-	-	0,4	0,4	0,2	0,1	3,0	-	-	-	-
etilacetat ethyl acetate	530	495	470 _i	440 _i	300	-	-	-	-	1,0	1,0	0,5	0,2	9,7	-	-	-	-
etilacetat ethyl acetate	530	495	470 _i	440 _i	300	-	-	-	-	1,0	1,0	0,4	0,2	9,0	-	-	-	-
benzen benzene	535	503	470 _i	445 _i	304	275	-	-	-	1,0	1,0	0,5	0,2	10,0	2,0	-	-	-
N,N-dimetilformamid N,N-dimethylformamide	535	500	470 _i	440 _i	303	263 _i	-	-	-	1,0	1,0	0,6	0,2	11,0	2,0	-	-	-
dihloroform dichloroform	535	500	465 _i	-	303	-	245 _i	-	-	0,4	0,4	0,2	-	4,0	-	1,0	-	-
cikloheksanon cyclohexanone	535	500	470 _i	440 _i	-	-	-	-	-	0,6	0,6	0,4	0,2	-	-	-	-	-
dekalin decahydronaphthalene	535	500	470 _i	440 _i	310	-	-	-	-	1,0	1,0	0,5	0,2	4,0	-	-	-	-
cikloheksanol cyclohexanol	535	500	470 _i	-	303	-	240 _i	-	-	0,3	0,3	0,2	-	3,0	-	1,0	-	-
dimetilsulfoksid dimethylsulfoxide	540	500	460 _i	440 _i	305	270 _i	-	-	-	0,6	0,6	0,4	0,1	5,0	1,0	-	-	-
dioksan dioxane	540	500	460 _i	-	302 _i	265 _i	-	-	-	1,0	1,0	0,5	-	7,0	3,0	-	-	-
etililohol ethyl alcohol	540	505	490 _i	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0	0,6	-	-	-	-	-	-
acetofenon acetophenone	540	505	480 _i	-	-	-	-	-	-	0,6	0,6	0,4	-	-	-	-	-	-
bristol bromine	540	510	460 _i	445 _i	315	-	-	-	-	1,0	1,0	0,6	0,2	1,0	-	-	-	-
dioksan dioxane	544	510	480 _i	445 _i	320 _i	-	-	-	-	1,0	1,0	0,5	0,2	0,1	-	-	-	-
C ₆ (zasiceni saturisani) C ₆ (unsaturated)	545	510	475 _i	440 _i	-	-	-	-	-	0,7	0,7	0,4	0,3	-	-	-	-	-
n-tropaze nitrobenzene	545	510	475 _i	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	0,2	-	-	-	-	-	-

i - infleksija (previj)
 - infleksija

структури апсорпционих трака: спектар рубрена се не удаљава много од тетраценског спектра, сем што су у односу на њега апсорпционе траке рубрена батохромно померене. Вибрациона структура тетрацена задржава се углавном и код рубрена, осим хипсохромног и раније поменутог батохромног ефекта, условљених присуством фенилских радикала ³.

Посматрајући VIS-област спектра рубрена у коришћеним растварачима, уочавају се доста добро изражена *четири карактеристична максимума* апсорпције ($\lambda_I - \lambda_{IV}$) у области од 523 до 435 nm (19 120—22 988 cm⁻¹). Са порастом индекса преламања (n_D) употребљених растварача, ови максимуми трпе батохромни померај који је најизразитији на основном (најдуготаласнијем) максимуму. Максимални померај основног максимума у нашој серији испитиваних растварача износио је $\Delta\lambda = 23$ nm одн. $\Delta\tilde{\nu} = 771$ cm⁻¹ у односу на одговарајућу траку спектра рубрена у диетилетру ($\lambda^{max} = 523$ nm). Вредност основног максимума рубрена у етру (изражена у cm⁻¹) узета је за „референтни стандард“ у односу на који се прикладно може да изрази батохромно померање основног максимума у целокупном низу испитиваних растварача.

Користећи податке наших мерења и овако дефинисану вредност $\Delta\tilde{\nu}_I$ за изражавање релативног батохромног помераја, покушали смо проверавање применљивости једне од теоријски заснованих релација, постављених од стране Bayliss-a ⁴, која гласи:

$$\Delta\tilde{\nu}_I = \left(\frac{f}{\nu a^2} \right) \cdot \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}, \text{ где је } f/\nu a^2 = \text{const.} \quad (1)$$

Овакво проверавање исте релације, за случај рубрена у 19 растварача извршио је и Badger ⁵, ограничавајући своје спектрофотометрирање углавном само на VIS-област. У табл. II дати су индекси преламања наших растварача заједно са вредностима израза $n^2 - 1/2n^2 + 1$, и осталим подацима за израчунавање према (1), као и диелектричне константе. Са повећањем n_D растварача долази углавном (премда не сасвим строго) до батохромног померања. Графички приказ Bayliss-ове релације, како се добија на основу наших мерења, дат на сл. 2, приказује изванредан линеаран тренд за већину коришћених растварача, премда је скоро очигледно да оваква релација не узима у обзир све факторе који овде условљавају батохромнију. Одступања неких растварача могла би да потичу и од не нарочито критички узетих литературских вредности за n_D , али можда и од извесних рачунских омашки. Извесно је међутим, да су оне главним делом условљене постојањем „квази-хемијске“ солватохромније, о чему ће бити посебно говора у Дискусији.

Електронски UV-спектар рубрена садржи апсорпционе траке већих интензивности, а започиње најинтензивнијом траком са симетричном контуром ($\lambda_V = 300$ nm). Та апсорпциона трака (код λ са. 300 nm која је због њене посебне интензивности прикладно названа *главна*, према нашим испитивањима, као и према литературским подацима ⁶ припадала би аценској β -траки (према Clag-овој нотацији, одн. ¹V по Platt-овој нотацији), само што би се на њој у нарочито потенцираном облику манифестовали ефекти трансануларне интеракције фенилских радикала са π -електронским системом читавог рубрена. Могућност оваквих трансануларних ефеката на једињењима парациклофанског типа ⁷, добро је

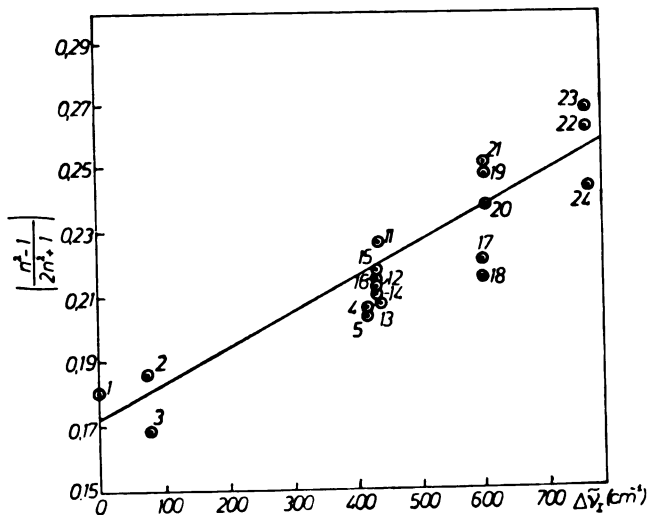
TABLICA II TABLE
 KVANTITATIVNI PODACI ZA PROVERAVANJE BAYLISS-OVE RELACIJE
 THE DATA NECESSARY FOR THE VERIFICATION OF THE BAYLISS RELATION

R. br. №.	Rastvarač Solvent	σ_1	$\Delta\sigma_1$	n_D	$\frac{n^2-1}{2n^2+1}$	ϵ^{20°
1.	Diethyltar Diethylether	19120	-	1,3519	0,1778	4,33
2.	n-Heksan n-Hexane	19048	72	1,3754	0,1864	1,86
3.	Metilalkohol Methanol	19048	72	1,3288	0,1690	33,64
4.	Cikloheksan Cyclohexane	18700	420	1,4262	0,2040	2,02
5.	Dioksan Dioxane	18700	420	1,4221	0,2027	2,21
6.	n-Pentan n-Pentane	18700	420	1,3580	0,1801	1,84
7.	Izooktan Isooctane	18700	420	1,3911	0,1920	1,94
8.	Metilacetat Methyl acetate	18700	420	1,3595	0,1806	7,08
9.	Etilacetat Ethyl acetate	18700	420	1,3740	0,1859	6,40
10.	Amilacetat Amyl acetate	18700	420	1,3934	0,1928	5,07
11.	Benzen Benzene	18690	430	1,5017	0,2278	2,28
12.	N,N-Dimetilformamid N,N-Dimethylformamide	18690	430	1,4294	0,2051	37,0
13.	Hloroform Chloroform	18690	430	1,4457	0,2104	4,80
14.	Cikloheksanon Cyclohexanone	18690	430	1,4503	0,2119	18,2
15.	Dekalin Decahydronaphthalene	18690	430	1,4701	0,2182	2,20
16.	Cikloheksanol Cyclohexanol	18690	430	1,4610	0,2153	15,0
17.	Dimetilsulfoksid Dimethylsulfoxide	18518	602	1,4753	0,2198	46,6
18.	Ugljentetrahlorid Carbon tetrachloride	18518	602	1,4630	0,2159	2,23
19.	Salicilaldehid Salicylaldehyde	18518	602	1,5736	0,2480	13,9
20.	Acetofenon Acetophenone	18518	602	1,5338	0,2371	18,1
21.	Bromoform Bromoform	18518	602	1,5890	0,2520	4,51
22.	Ugljenisulfid Carbon disulfide	18342	771	1,6276	0,2618	2,65
23.	CS ₂ (zasiceni suporanje) CS ₂ (col. saturated)	18349	771	1,6537	0,2691	-
24.	Nitrobenzen Nitrobenzene	18249	771	1,5524	0,2422	36,1

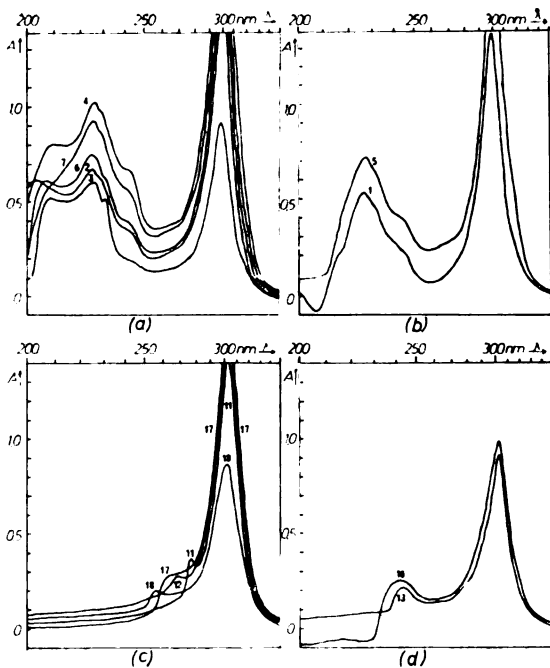
уочена и образложена и у случају рубрена ³, истина само за случај аценске р-траке.

Група најкрatkоталаснијих трака у области од 200—280 nm, чији број и интензитет варира осетно и са природом растварача, била је најмање проучавана. Већ у овом раду посветили смо зато доста пажње њиховом испитивању. Наша посматрања су тако показала, да те траке у низу наших растварача реагују на различит начин, што нас је онда нагнало да коришћене раствараче провизорно разврстамо у *четири групе* (Cf. сл. 3, а—d).

Прва група растварача (Сл. 3а) окупља угљоводоничне неполарне раствараче (n-пентан, n-хексан, циклохексан и изооктан). Критеријум за њихово груписање је *јрисусићво ирију релативно блиско сливених максимума* од којих је најинтензивнији код 225 nm. При нашим даљим испитивањима, на која ћемо се вратити овде, у дискусији, доказано је да „крилни“ максимума λ_{VII} и λ_{IX} , максимума 225 nm, не припадају рубренској хромофори.



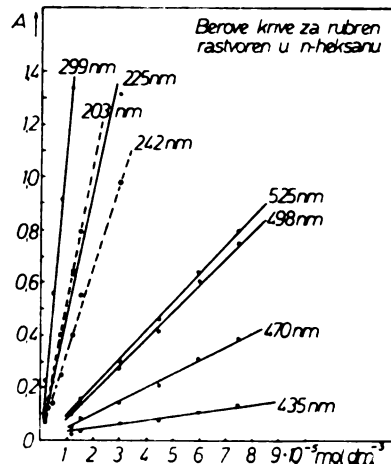
Слика 2 Figure
 График Бајлисове релације за случај проучаваних растварача
 Graphical presentation of the Bayliss relation (1) for the solvents studied



Слика 3 Figure
 Феноменолошка класификација растварача на четири карактеристичне групе (a—d)
 The four phenomenologically classified groups of solvents studied, according to their spectroabsorptiometric appearance (a — d)

Друга група растварача (Сл. 3b) састављена је од поларнијих растварача (диетилетар, метанол, диоксан), коју је одликовало од претходне групе *недостигање најкрајкошласније апсорпционе траке* (са. 208 nm) али који су ипак имали траку код 225 nm као најинтензивнију у области од 200—250 nm.

Растварачи, који у UV-области дају само једну, и то траку код 240 nm (Сл. 3c) чинили су *шрећу* групу растварача, док су у *чешћу* групу (Сл. 3d) спадали сви растварачи који због сопствене апсорпције не показују потребну транспарентност за поуздано спектрофотометрирање у краткоталаснијем подручју овде коришћене UV-области. Није невероватно да је постојање ових двеју последњих група растварача условљено њиховом природном одн. недовољном или минималном транспарентношћу у посматраној области апсорпције.



Слика 4 Figure

Проверавање Веер-овог закона на карактеристичним максимумима апсорпције (λ_I до λ_{IX}) у *n*-хексану

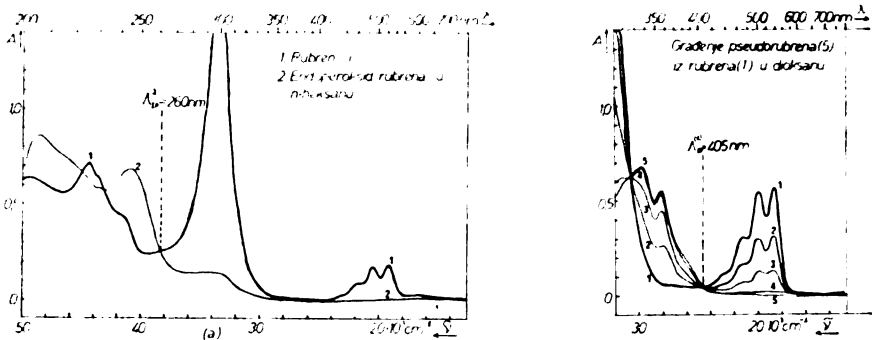
Beer's analytical curves of the spectro-absorption of rubrene (λ_{max} from λ_I to λ_{IX}) in *n*-hexane

Проверавање Веер-овог закона на свим карактеристичним местима апсорпције, код представника I и II групе растварача, подржава нашу поделу трака при проучавању спектра рубрена на две доста јасно одвојене области. Трендови аналитичких правих, приказаних на сл. 4, су приближни за максимуме у VIS-области са прилично ниским вредностима $tg\alpha$, док су вредности $tg\alpha$ у UV-области далеко веће и њихови нагиби знатно стрмији. Ово указује, с једне стране, на реалност самосталне хромофорске егзистенције (чак и уз постојање изразитих изобестних тачака, λ^{1TP} и λ^{2TP}), али и на интензивније упливсање свих UV-максимума трансануларним интеракцијама (уз допунско јављање зачетака хемијских интеракција — ендопероксидације).

ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА И ЗАКЉУЧЦИ

Ближа разматрања апсорпционих UV-спектра рубрена у првој и другој групи растварача (cf. сл. 3a, b) подстакла су нас да детаљније проучавамо настајање спектроапсорпције трију краткоталаснијих UV-максимума (λ_{VII} , λ_{VIII} и λ_X), од којих су нарочито она два „кривна“

(λ_{VII} и λ_{IX}) манифестовала већу варијабилност са променом растварача од оног „средњег“ ($\lambda_{VIII} \sim 225 \text{ nm}$). У низу посебно изведених експеримената на кинетици фотоендопероксидације рубрена (о којима ће бити више саопштено на другом месту) најпре је поуздано утврђена генетичка повезаност између оних „крилних“ максимума (λ_{VII} и λ_{IX}) и „средњег“ (λ_{VIII}), дефинисана и беспрекорном сопственом изобестном тачком ($\lambda_{IP}^1 = 260 \text{ nm}$) (Cf. сл. 5a).



Слика 5 Figure

Идентификовање могућих хромофора за посматрану спектроапсорпцију у краткоталаснијем UV-подручју: а) Карактеристична изобестна тачка $\lambda_{IP}^1 = 260 \text{ nm}$ за доказивање ендопероксидног облика; б) Изобестна тачка $\lambda_{IP}^2 = 405 \text{ nm}$ за карактеризацију псеудорубренског облика

Identification of possible chromophores in the shorter UV region: а) Isobestic point ($\lambda_{IP}^1 = 260 \text{ nm}$) characterizing the endoperoxide form; б) Isobestic point ($\lambda_{IP}^2 = 405 \text{ nm}$) characterizing pseudorubrene

Аналогно овоме, али посебном серијом спектрофотоматрирања ацидификованих рубренских раствора, бржљиво је праћен и изомеризациони процес рубрена, који доводи до псеудорубрена, при чему је и посебном изобестном тачком ($\lambda_{IP}^2 = 405 \text{ nm}$) генетичка веза и ових двеју целовитости могла да буде доказана (Сл. 5b). Не може бити сумње да $\lambda_{IP}^1 = 260 \text{ nm}$ доказује постојање рубренског фотоендопероксида ($\text{Ru} : \text{O}_2$; $\text{C}_{42}\text{H}_{28} : \text{O}_2$) са његовим специфичним максимумима (λ_{VII} и λ_{IX}), који еволуира из рубрена, али је у *траговима присутан* и у *полазно коришћеном рубрену* (Cf. сл. 1a). На овај начин је спектрофотометријски идентификована рубренска присутност на основу преосталог UV-максимума ($\lambda_{VIII} = 225 \text{ nm}$), који упорно перзистира у рубренским спектрима са свим растварачима, све док уопште постоји њихова визуелна обојеност.

Имајући у виду сва досадашња излагања могу се истаћи следећи важнији закључци из овог истраживања:

1) *Солвентохромни ефекти* у рубренским растворима (са разним растварачима) нису условљени искључиво „физичким“ особинама растварача (n_D , ϵ , и сл.), пошто не само да постоје знатна одступања од важења Baurliss-ове формуле и по нашим мерењима (Cf. сл. 2, табл. II), већ је нашим проучавањем занемареног краткоталаснијег UV-подручја разјашњена природа измерених максимума (λ_{VII} , λ_{VIII} , λ_{IX}).

2) Ајсорпциони спектар рубрена је по суштини ајценски (постојање ајценских ρ , и β -трака), али трансануларни ефекти и ендоејероксидација (која последња чак раскида основни π -електронски систем) имају веома осетан утицај на њега, нарочито у UV-подручју.

3) Имајући у виду (1) и (2), при спектрофотометријском раду обавезно треба водити рачуна, чак и о предисторији чврстог рубрена. Taylor⁸ је најиме у комерцијално чистом рубрену констатовао две чврсте фазе рубрен-I и рубрен-II, од којих је он само једну, рубрен-II, могао да кристалографски искористи. С друге стране, у растворима, може се о евентуалном Evans-овом⁹ ефекту повести рачуна брижљивијим радом и „слепом“ пробом. Специфична особеност рубрена да дејствује као бирадикалски сензибилизатор намеће посебне предострожности и при деликатнијим физичкохемијским и фотохемијским истраживањима¹⁰. Даља истраживања управо по овој последњој ставки су у току, па ће наше идуће саопштење вероватно моћи да пружи допунске податке о овој посебно интересантној проблематици.

S U M M A R Y

SOLVENTOCHROMIC EFFECTS IN THE ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRUM OF RUBRENE IN DIFFERENT SOLVENTS

SLOBODAN M. RISTIĆ, JELISAVETA M. BARANAC
and DRAGIŠA Č. SPIRIDONVIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade,
and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

The spectroabsorptiometric behaviour of rubrene in organic solvents, as manifested in the UV and VIS regions, shows some peculiar anomalies which have been subject of a number of studies. The attempts to clarify the difficulties encountered in this case have not been quite successful, when approached either from the chemical or the physical sides. Results are presented of spectrophotometric studies of rubrene absorption spectra in a larger number of different organic solvents (more than 20) in order to obtain a clearer insight into its solventochromic behaviour. The number of solvents investigated to date was considerably increased and the suitability of some theoretical formulae controlled, which correlate the spectral absorption of rubrene with the refractivity of the solvents. Some particularly new data were found in the high-energy absorption bands of rubrene (300 nm) proving the existence not only of the transannular interaction forces in this π -electronic system, but also a possible participation of specific photooxidative products of this polynuclear carbocyclic compound.

(Received 9 July 1976)

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. Dufraisse, M. Badoche, *Compt. Rend.*, **200**, 929 (1935); Ch. Dufraisse, R. Horclois, *Bull. Soc. chim. France*, **3**, 1905 (1936); J. Perronnet, *Ann. Chem.*, **4**, 365 (1956)
2. E. Müller, *Fortschr. chem. Forsch.*, **1**, 375 (1949); W. Hüchel, „*Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*“, Bd. 2, Vieweg, Leipzig 1957
3. H. H. Jaffe, O. Chalvet, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1561 (1963)
4. N. S. Bayliss, *J. Chem. Phys.*, **18**, 292 (1950); **58**, 1002 (1954)

5. G. M. Badger, R. S. Pearce, *Spectrochim. Acta*, **4**, 280 (1950)
6. E. Clar, *Spectrochim. Acta*, **4**, 116 (1950); J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **17**, 484 (1949); R. G. Douris, *Ann. Chim. (Paris)*, **4**, 479 (1959)
7. D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 569 (1951); **80**, 315 (1958); **81**, 5963 (1959)
8. E. Bergmann, E. Herlinger, *J. Chem. Phys.*, **4**, 532 (1936); C. Taylor, *Z. Krist.*, **A93**, 151 (1936)
9. D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, 345 (1953); 1351 (1957); 2753 (1959); W. A. Pryor, R. A. Patsiga, *Spectroscopy Letters*, **2**, 61 (1969)
10. W. Hückel, „*Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*“, Vieweg, Leipzig 1957; N. J. Turro, „*Molecular Photochemistry*“, W. A. Benjamin, Inc., New York, Amsterdam 1965

ХЕМИЈА 2,4-ДИОКСОТИАЗОЛИДИНА. IV.
СОЛИ 2,4 ДИОКСОТИАЗОЛИДИНА СА НЕКИМ АМИНИМА*

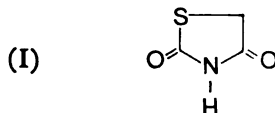
КАТАРИНА М. ПОПОВ-ПЕРГАЛ и МИРОСЛАВ А. ПЕРГАЛ**

*Институт за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет
у Новом Саду, б. бр. 187, 21001 Нови Сад*

(Примљено 4. августа 1976)

Нађено је да синтеза соли 2,4-диоксотиазолидина са примарним аминима описана у литератури није применљива на количине реда 0,001 мола. Разрађена је нова метода синтезе и изолације соли 2,4-диоксотиазолидина. Добијене су четири досад неописане соли, и то 2-аминохексана, 1-аминооктана, 2-амино-2-тиазолина и 1-аминоадамантиана.

2,4-Диоксотиазолидин (I) према мерењима Girard-a и Dreux-a² има веома слаба кисела својства. У 25%-ном етанолу је његова рК = 6,85. И поред тога је Chien-Pen Lo³ успео да синтетизује у високом приносу соли 2,4-диоксотиазолидина са циклохексиламином, 1,1,3,3-тетраметил-



бутиламином и пиперидином. При понављању синтезе соли са пиперидином утврдили смо да се поступак, који је Chien-Pen Lo навео у свом раду, не може да примени на мале количине, тј. на количине реда 0,001 мола 2,4-диоксотиазолидина. Разлика је у томе, што код овог амина не долази до издвајања соли после хлађења ацетонског раствора. Иста појава је уочена и код неких других амина.

У нашем раду смо за синтезу соли користили следеће амине: 2-аминохексан, 1-аминооктан, 2-амино-2-тиазолин и 1-аминоадамантиан. До спонтаног издвајања соли из ацетонског раствора је дошло у случају, када је помешан ацетонски раствор 2,4-диоксотиазолидина са ацетонским раствором 1-аминоадамантиана, који је био претходно преведен из хидрохлорида у слободну базу помоћу натријуметилата. На исти начин је из хидрохлорида у слободну базу преведен и 2-амино-2-тиазолин, међутим, његова со са 2,4-диоксотиазолидином је почела да се издваја из ацетона тек после 90 минута. У случају 2-амино-хексана и 1-аминооктана соли се нису издвојиле из ацетонског раствора, већ су морале

* Треће саопштење в. лит. 1

** Кореспонденција на: М. Пергал

да се изолују посебним поступком. При пречишћавању соли показало се да су оне стабилне у етанолном и етанолно-воденом раствору. Приноси соли у нашем раду су нижи него што је то постигнуто са другим ами-нима у цитираном раду³.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Тачке топљења нису кориговане. Једињења су идентификована помоћу инфра-црвених спектра и елементарне анализе.

У инфрацрвеним спектрима су се код соли јавили карактеристични максимуми за NH_3^+ групу, насталу од примарног амина, и то на $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, $1620\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ и $1550\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$, при чему су последња два максимума у неким слу-чајевима сливена у један широки појас.

Со 2,4-диоксопиазолидина са 2-аминохексаном

У ерленмајеру од 10 ml се раствори 117 mg (0,001 мола) 2,4-диоксопиазоли-дина у 4 ml ацетона и томе се дода раствор 110 mg (0,0011 мола) 2-аминохексана у 1 ml ацетона. После стајања од 7 дана, пошто се со није издвојила, реакциона смеша је упарена и преостали кристали су растворени у минималној количини етанола. Додата је вода до замућења, раствор је филтрован и упарен на мању запремину. Добијени су жућкасти кристали, принос 105 mg (46%), т.т. 145° .
 $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (218,3)

рачунато	C 49,51	H 8,31	N 12,83	S 14,69%
нађено	C 49,28	H 8,26	N 12,75	S 14,40%

Со 2,4-диоксопиазолидина са 1-аминооктаном

На исти начин се из 117 mg (0,001 мола) 2,4-диоксопиазолидина у 4 ml аце-тона и 142 mg (0,0011 мола) 1-аминооктана у 1 ml ацетона добије со у приносу 135 mg (52%), т.т. 131° .
 $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (246,3)

рачунато	C 53,62	H 9,00	N 11,37	S 13,01%
нађено	C 53,41	H 9,26	N 11,10	S 12,89%

Со 2,4-диоксопиазолидина са 3-амино-2-пиазолином

У 4 ml ацетона се раствори 175 mg (0,0015 мола) 2,4-диоксопиазолидина. У посебном ерленмајеру се суспендује 207 mg (0,0015 мола) хидрохлорида 2-амино-2-пиазолина у 4 ml ацетона. У суспензију се дода 0,75 ml етанолног раствора натри-јуметилата (460 mg натријума се раствори у 10 ml етанола). Издвојени натријум-хлорид се уклони помоћу филтрације и преостали раствор 2-амино-2-пиазолина се дода раствору 2,4-диоксопиазолидина. После 90 минута су се почели да издвајају бели кристали соли, који се филтрују и исперу са етром. Принос је 240 mg (73%), т.т. 168° .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (219,2)

рачунато	C 32,86	H 4,13	N 19,16	S 29,24%
нађено	C 32,64	H 3,96	N 18,89	S 29,36%

Со 2,4-диоксопиазолидина са 1-аминоадамантином

На исти начин се из 175 mg (0,0015 мола) 2,4-диоксопиазолидина и 226 mg (0,0015 мола) 1-аминоадамантина (ослобођеног из 280 mg хидрохлорида помоћу 0,75 ml етанолног раствора натријуметилата) у 8 ml ацетона добију бели кристали соли, који се одмах издвајају из раствора. Принос 315 mg (78%), т.т. 217° .

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (268,3)

рачунато	C 58,18	H 7,51	N 10,44	S 11,95%
нађено	C 58,25	H 7,56	N 10,70	S 12,28%

За извршење микроанализа се захваљујемо др Р. Тасовац са Природно-математичког факултета у Београду.

S U M M A R Y

CHEMISTRY OF 2,4-DIOXOTHAZOLIDINE. IV. SALTS OF 2,4-DIOXOTHAZOLIDINE WITH SOME AMINES

KATARINA M. POPOV-PERGAL and MIROSLAV A. PERGAL

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of
Novi Sad, P. O. Box 187, 21001 Novi Sad*

It was found that the synthesis of 2,4-dioxothiazolidine salts with primary amines described in literature (Ref. 3) is not applicable for amounts of reagents of the order of 0.001 mol. A new method of synthesis and isolation of these salts was developed. Syntheses of four hitherto unrecorded salts of 2,4-dioxothiazolidine with 2-aminohexane, 1-aminooctane, 2-amino-2-thiazoline, and 1-aminoadamantane are described. The salts were identified by elemental microanalysis and infrared spectra (where characteristic bands of $R-NH_3^+$ are present)

(Received 4 August 1976)

ЛИТЕРАТУРА

1. Треће саопштење: К. Попов-Пергал, М. Пергал и Д. Јеремић, *Bull. sci. Yougosl.* (предато у штампу)
2. M. L. Girard, C. Dreux, *Compt. rend.*, **260** (8), 2225 (1965)
3. Chien-Pen Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3466 (1958)

АДСОРПЦИЈА МЕЛАМИНСКИХ СМОЛА НА ПОВРШИНИ РЕГЕНЕРИСАНОГ ЦЕЛУЛОЗНОГ ГЕЛА

ДРАГАН С. ЈОВАНОВИЋ, САВКА Б. ГРУЈИЧИЋ и ВАЊА И. ЂОРЂЕВИЋ

Центар за хемијска влакна „Вискозе“, Свуденјски шрз 16, 11000 Београд

(Примљено 3. марта 1976)

Модификоване меламинформалдехидне смоле се употребљавају за повећање атхезије хидрофобних лакова за регенерисани целулозни гел у производњи целофана. У овом раду је проучавана брзина везивања водорастворних облика меламинских смола за регенерисани целулозни гел у зависности од температуре, рН раствора за различите почетне концентрације смоле у раствору. Испитивања су показала да је на собној температури процес везивања смоле ирверсибилан што указује на хемисорпциони карактер везивања. Такође је показано да се највеће количине везане смоле добијају на оптималној температури од око 30° и оптималној вредности рН раствора од око 5. Применом једначине за брзину везивања показано је да се процес везивања смоле може да подели у три карактеристичне области. Прво, везивање смоле за свежу површину целулозног гела, процес који карактерише велика брзина везивања. Друго, везивање смоле за површину целулозног гела делимично запоседнуту молекулима смоле при чему се осећа електростатички одбојни ефекат што реакцију чини споријом у односу на претходну. Коначно, треће, везивање смоле када је постигнуто стање електростатичке равнотеже између везаних и невезаних молекула смоле.

УВОД

Највећи део данас произведене количине регенерисаног целулозног филма се лакира нитроцелулозним и другим лаковима¹ при чему је још раније уочено да природна атхезија лака за регенерисани целулозни гел није довољна^{2,3}, посебно ако се лакирана фолија излаже у средини са великим и променљивим садржајем влаге када долази до одвајања лака од хидрофилне целулозне основе филма. Због тога се регенерисани целулозни гел третира воденим растворима поликондензованих смола на који начин се вишеструко повећава атхезија лака⁴⁻⁶.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД

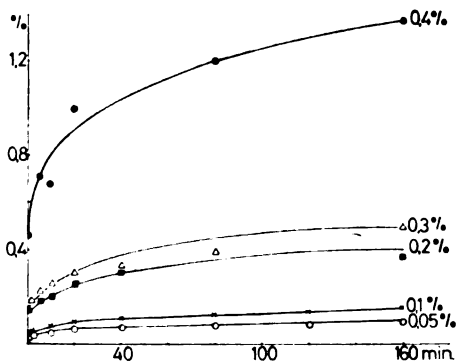
За испитивања употребљен је свеж трговачки производ водорастворне модификоване меламинформалдехидне смоле Accobond 3900 (Cyenamid Int., С.А.Д.) следећих карактеристика: 26% чврстих материја смоле, 19% слободног формалдехида, 29% укупног формалдехида и рН 6,9⁶. Третирање регенерисаног целулозног гела са воденим растворима смоле изведено је у апаратури која се састоји од проточног реактора и ултратермостата. Раствор смоле се темперира и меша у ултратермостату и убацује у реактор кроз венац који је постављен на горњем делу реактора, а одводи са дна и кроз бочни канал са преливом се враћа у термостат.

Узорак регенерисаног целулозног гела се поставља у реактор да висн ослоњен о венац реактора. Запремина употребљеног раствора је вишеструко већа од количине смоле која се везује за целулозни гел тако да се концентрација смоле у току

огледа сматра константном. После одређеног времена узорак третираног целулозног гела се вади из реактора, испира дестилованом водом и суши на стакленој плочи. Количина адсорбоване смоле се одреди колориметријски⁷⁻⁹.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Брзина везивања меламинаформалдехидне смоле за површину регенерисаног целулозног гела праћена је на температурама 20, 30 и 50 °C при рН 3,5 и 5 за различите почетне концентрације смоле у купатилу од 0,05 до 0,4 g/100 ml. На слици 1 је приказан резултат одређивања

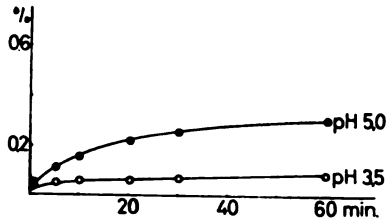


Слика 1 Figure
Адсорпција меламинаформалдехидне смоле-
на регенерисаном целулозном гелу на
температури 20 °C при рН 3,5
Sorption of melamine-formaldehyde resin
on regenerated cellulosic gel at 20 °C and
pH 3.5

зависности количине везане смоле од времена третирања на температури 20° при рН раствора смоле од 3,5. На слици се види да релативно засићење површине регенерисаног целулозног гела зависи од почетне концентрације смоле у купатилу и да се оно за ниже концентрације смоле (0,05—0,3%) постиже у току од 160 минута. Из експерименталних разлога није било могућно да се прикаже почетак везивања испод 1/4 минута да би се анализирао очигледно брз процес везивања на почетку третирања.

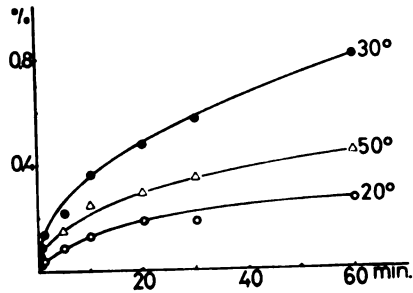
На слици 2 је упоредно приказана зависност количине везане смоле од времена третирања на температури 20° за концентрацију смоле 0,05% за рН 3,5 и 5 на којој се види да количина везане смоле за регенерисани целулозни гел зависи од рН раствора смоле.

На слици 3 су приказане исте зависности за различите температуре третирања и то на 20, 30 и 50° на којој се види да се најповољнији услови третирања добијају на некој температури која је већа од 20 а мања од 50°. У овом случају као и у претходном је експериментално потврђена



Слика 2 Figure
Адсорпција меламинформалдехидне смоле на регенерисаном целулозном гелу при различитим рН на температури 20 °С и концентрацији смоле 0,05 g/100 ml

Sorption of melamine-formaldehyde resin on regenerated cellulosic gel on various pH at 20 °C and concentration of resin of 0.05 g/100 ml



Слика 3 Figure

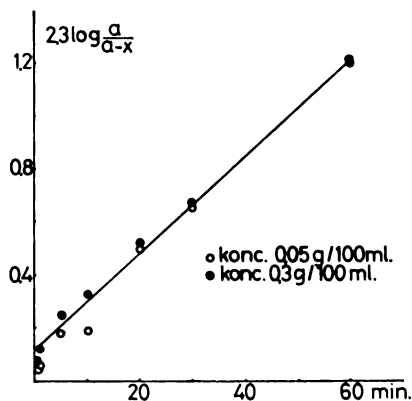
Адсорпција меламинформалдехидне смоле на регенерисаном целулозном гелу на различитим температурама при рН 5,0 и концентрацији смоле 0,1 g/100 ml
Sorption of melamine-formaldehyde resin on regenerated cellulosic gel on various temperatures at pH 5.0 and concentration of resin of 0.1 g/100 ml

чињеница да се најповољнији услови третирања добијају на оним температурама и оним рН вредностима при којима су водени раствори дате смоле најстабилнији. Најповољнија температура третирања добија се суперпонирањем два ефекта и то ефекта повећања брзине везивања са температуром и ефекта смањења стабилности воденог раствора смоле са температуром.

Зависност садржаја везане смоле за регенерисани целулозни гел од времена третирања показује експоненцијални ток. На почетку, због велике брзине везивања, количина везане смоле се брзо повећава са временом. Како је речено, тај период није могао да се прати из експерименталних разлога. Добијени облици експоненцијалних кривих слични

су по облику оним који се добијају при проучавању адсорпционих појава на површини чврстих адсорбенса било из раствора било на граници чврсте и гасовите фазе. Асимптога на кривој при томе одговара потпуном запоседању површине адсорбенса за случај физичке, van der Waals-ове адсорпције или равнотежном засићењу површине адсорбенса, за случај хемијског везивања, односно, хемисорпције.

С обзиром на већи број могућности везивања учињен је покушај да се испита карактер добијене криве везивања смоле за регенерисани целулозни гел претпостављајући најједноставнији облик једначине за брзину $dx/dt = (a - x)kt$, где је dx/dt брзина везивања смоле, а x количина везане смоле у посматраном тренутку t . Константа a представља количину везане смоле када је површина адсорбенса засићена смолом. Резултати проучавања ове зависности приказани су на слици 4 на којој су на ординати нанесене вредности $\log a/(a - x)$, а на апсциси време третирања смоле.



Слика 4 Figure

На основу добијених резултата се види да се карактеристична праволинијска зависност може да постави само у области већих времена и то правом која даје одсечак на ординати. Такође је уочено упадљиво слабање за низ одређивања за различите почетне концентрације смоле у купатилу од 0,05 и 0,3 g/100 ml. С обзиром на појаву одсечка на ординати очигледно је да везивање смоле у области малих времена не припада добијеној праволинијској зависности која је карактеристична за средња времена. Због тога може да се констатује да је на почетку, када је површина целулозног гела свежа, брзина везивања знатно већа од очекиване.

У даљем поступку проучавања карактеристика везивања смоле за регенерисани целулозни гел уочено је, на посебно изведеним експериментима, да се равнотежно засићење површине не постиже у складу са претпостављеном асимптомом већ да се адсорпција смоле веома споро наставља и после 24 и 48 часова. Такође је показано да је ресорпција смоле у дестилованој води веома мала и скоро незнатна када се изводи

на температурама извођења огледа због чега се процес везивања смоле може да сматра иреверсибилним.

Резултати испитивања утицаја температуре на степен и брзину везивања смоле за регенерисани целулозни гел приказани су на слици 3. Степен реаговања смоле у процентима посматран је у зависности од времена при концентрацији смоле од 0,1 g/100 ml и при рН 5 на различитим температурама. На слици се види да се степен реаговања смоле повећава са температуром до неке оптималне вредности (око 30°). Даље смањење степена реаговања са температуром указује на хемијске промене смоле при чему долази до смањења афинитета према целулозном гелу.

Резултати испитивања утицаја рН на степен и брзину везивања смоле за регенерисани целулозни гел приказани су на слици 2. Испитивања су изведена при концентрацији смоле од 0,05 g/100 ml и на температури од 20°. На слици се види да се највеће вредности степена реаговања смоле добијају на оптималној вредности рН као и у случају температуре.

Како је познато, модификоване катјон-активне меламинаформалдехидне смоле које су растворене у води су полиелектролити па се са променом рН може да утиче на колоидно стање њихових раствора. Уколико са променом рН дође до флокулације онда се смањење брзине везивања смоле може да објасни смањењем покретљивости молекула смоле у раствору, а смањење степена реаговања смањењем слободних реактивних група преко којих се молекули смоле везују за регенерисани целулозни гел.

ЗАКЉУЧАК

Посматрајући целокупан ефекат везивања меламина формалдехидних смола за регенерисани целулозни гел преко анализе криве која приказује зависност степена реаговања смоле од времена могло би да се констатује да се процес везивања смоле састоји из три карактеристична дела.

1. Везивање смоле за свежу површину целулозног гела; процес који не ометају електростатичке одбојне силе везаних молекула смоле када су уочене највеће брзине везивања смоле.

2. Везивање смоле за површину целулозног гела која је делимично запоседнута молекулним смоле при чему се осећа утицај електростатичког одбојног ефекта везане смоле према молекулима смоле у раствору који знатно успорава брзину везивања. Овај процес везивања се одиграва до успостављања електростатичке равнотеже, односно привидног zasiћења површине. Овако објашњено привидно zasiћење површине молекулима смоле, које се у дијаграму на слици 1 приказују као асимптоте треба да зависи од концентрације смоле у купатилу, што није случај код van der Waals-ових адсорпционих појава.

3. Везивање смоле од тренутка када је постигнута електростатичка равнотежа, најспорији процес који се даље наставља као резултат иреверсибилног везивања смоле за регенерисани целулозни гел.

S U M M A R Y

SORPTION OF MELAMINE RESIN ON REGENERATED CELLULOSIC GEL

DRAGAN S. JOVANOVIĆ, SAVKA B. GRUJIČIĆ and VANJA I. ĐORĐEVIĆ

Viskoza, Industry of Viscose and Pulp, Center for Chemical Fibres, Studentski trg 16, 11000 Belgrade

The effect of temperature, pH and concentration of water-soluble modified melamine-formaldehyde resin on the rate of sorption on regenerated cellulosic gel was studied. The irreversibility of bonded resin at room temperature indicates a hemisorption type of bonding. The most effective bonding of the resin on the regenerated cellulosic gel was observed in the temperature range of 30°—40 °C. Three steps in the course of treating of the gel by water-soluble melamine resin could be distinguished applying the simple equation for the rate of sorption. The first step could be referred to the sorption of the resin on the fresh surface of the gel, which is a very fast reaction. The second step involves the bonding of the resin on the surface which is partially occupied by resin molecules influenced by the repulsion phenomenon between the bonded and free resin molecules in solution. The third step might be explained as a bonding reaction of resin molecules under electrostatic equilibrium.

(Received 3 March 1976)

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Charch, E. Prindl, U. S. Pat. 1,737,187 (1929)
2. W. J. Jebens, U. S. Pat. 2,280,829 (1942)
3. H. H. Sineath, i W. R. Pavelchek, u „*The Science and Technology of Polymer Films*“, O. J. Sweeting, Ed., Interscience Publ., New York 1971, str. 371
4. G. Pitzl, U. S. Pat. 2,432,542 (1947)
5. L. Ellis, U. S. Pat. 2,523,868 (1950)
6. W. M. Wooding, J. Yun, i E. H. Sheers, Canad. Pat. 583,443 (1959)
7. G. M. Klein, u „*Analytical Chemistry of Polymers*“ High Polymers Series, Vol. XII, Part I, Interscience Publ., New York 1959, str. 60—80.
8. Annon.: „*Accobond 3900*“ Tehnička informacija Cyanamid Int., U.S.A., 1974.
9. Д. Јовановић, и С. Грујићић, необјављени резултати.

SOMMAIRES — ИЗВОДИ

<i>Милутићин Сћефановић, Славница Солујић, Драгослав Јеремић, Александар Јокић, Душан Миљковић и Стиљана Велимировић: Хемијске трансформације артеануина Б — кадинањског сесквитерпенског лактона — изолованог из Artemisia annua L.</i>	236
<i>Рајко М. Јанков, Гордана С. Урошевић и Милутићин Сћефановић: Микробиолошка трансформација стероида. III. Ферментација андростанских ди-кето- и кето-стероида помоћу Syncephalastrum racemosum</i>	240
<i>Нада Р. Миљевић, Живојин В. Кнежевић, Видосава Р. Докић и Јован Д. Пујићин: Апаратура за прецизно мерење напона пара. Напон паре чврстог бензола</i>	248
<i>Надежда Ђ. Јаковљевић-Халаи: Катјонски преводни број као функција притиска, температуре и молалности. Систем хлороводонична киселина — вода</i>	251
<i>Ferenc F. Gádl, Valéria I. Sörös and Vilim J. Vajgand: Contribution to the Thermometric Determination of the Landolt Effect and the Possibility of its Application in Kinetic Analysis</i>	260
<i>Vilim J. Vajgand, Vera Lj. Nikolić and Ljubica V. Đurić: Potentiometric Titration of Arsenic with Potassium Dichromate</i>	266
<i>Ozra Ž. Tatić-Janjić and Anka R. Filipović: Equilibrium Properties of the Mercury Oxide Electrode</i>	272
<i>Jelenka B. Savković-Stevanović, Gordana D. Popović and Dušan M. Simović: Investigation of Continuous Multicomponent Laboratory Distillation. Comparison of Experimental and Calculated Parameters</i>	283
<i>Aleksandar Ž. Tasić, Dušan K. Grozdanić, Bojan D. Đorđević and Nenad Radojković: Testing of the Validity of Experimental Excess Volumes of Mixing for the System Benzene — Cyclohexane at 25 °C</i>	289
<i>Slobodan M. Ristić, Jelisaveta M. Baranac and Dragiša Č. Spiridinović: Solventochromic Effects in the Electronic Absorption Spectrum of Rubrene in Different Solvents</i>	299
<i>Katarina M. Popov-Pergal and Miroslav A. Pergal: Chemistry of 2,4-Dioxothiazolidine. IV. Salts of 2,4-Dioxothiazolidine with some Amines</i>	303
<i>Dragan S. Jovanović, Savka B. Grujičić and Vanja I. Đorđević: Sorption of Melamine Resin on Regenerated Cellulosic Gel</i>	310

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR
 Faculté des Sciences, Université à Beograd, B. p. 550, 11001 Beograd

Conseil de Rédaction

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

Comité de Rédaction

M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIĆ, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

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

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. прегр. 494
11001 Београд

Le Bulletin de la Société chimique Beograd publie des travaux relevant de la chimie théorique et appliquée en anglais, français, allemand, russe et serbo-croate. Les auteurs sont priés de bien vouloir envoyer leurs manuscrits à l'adresse suivante: Mlle Radmila Lukić, Tehnološko-metalurški fakultet, 4, rue Carnegie, b. p. 494, 11001, Belgrade, Yougoslavie.

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд
Штампа: „Научно дело“, Вука Караџића 5, Београд

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 42 VOLUME

СВЕСКА 4-5 NO



1977

Гласник Хемијског друштва Београд је гласило Српског хемијског друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитет у Београду и Новом Саду и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део ирошкова иштампања часописа иокривен је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне иштересне заједнице за научни рад Војводине

САДРЖАЈ — TABLE DES MATIÈRES

<i>Aurora A. Muk and Vladislav N. Nikolić: Pyrazole-Azo-Chromotropic Acid Derivatives. I. Absorption Spectra of 2-(1-Phenyl-Pyrazole-5-Azo)-Chromotropic Acid</i>	311
<i>Anica Ž. Letić, Nada U. Perišić-Janjić and Aurora A. Muk: Investigation of Bis-Azo-Chromotropic Acid Derivatives. Protonation of 2,7-bis-(4-Carboxybenzene-Azo)-1,8-Dioxynaphthalene-3,6-Disulphonic Acid in Aqueous Medium and Water-Dioxane and Water-Acetone Mixtures</i>	317
<i>Branislav S. Milenković: Control Diagram for Accuracy and Reproducibility of Laboratory Analytical Methods, Production Machinery and Technological Processes</i>	325
<i>Dragomir B. Karaulić, Slobodan I. Macura, Milenko V. Šušić, and Dušan R. Vučelić: Sorption of Methyl Iodide on Synthetic Zeolites. Effective Surface Areas of Sorbed Molecules</i>	339
<i>Paula S. Putanov, Žarko D. Jovanović, Ana V. Terlecki-Baričević and Milan Ž. Ačimović: Investigation of the Electric Conductivity of Promoted ZnO-CuO-Cr₂O₃ Catalysts for Water Gas Shift Reaction</i>	347
<i>Олга С. Виторовић: Испитивање електродног потенцијала разблажених амалгама Zn, Cd, Pb и Bi у растворима некореспондентних јона</i>	357
<i>Слободан М. Ристић и Јелисавица М. Баранац: Емпиричке формуле за израчунавање основних спектроапсорпционих максимума антоцијанидола и флавиљитијумских соли</i>	367
<i>Константин И. Појов, Душан Н. Кеча и Миодраг Д. Максимовић: Примена пулсирајуће пренапетости у аналитичке сврхе. I. Одређивање Cu(II) јона из сулфатног електролита</i>	377
<i>Константин И. Појов, Миодраг Д. Максимовић и Душан Н. Кеча: Примена пулсирајуће пренапетости у аналитичке сврхе. II. Одређивање јона сребра из сулфитног електролита</i>	381
<i>Душан Н. Кеча, Миодраг Д. Максимовић и Константин И. Појов: Брзо добијање раствора цинката (Белешка)</i>	385
<i>Јован Ј. Вучевић, Вера Х. Вањел и Милан Д. Јанић: Полимерни бактериостатици и бактерициди (Претходно саопштење)</i>	389
<i>Вукић М. Мишовић: Живот и рад Матије Крајчиновића</i>	393
<i>Милутић Стефановић: Др Ратко М. Јанков: „Водич кроз органско-хемијску литературу“ (Приказ књиге)</i>	413
<i>Извештај Управног одбора Српског хемијског друштва о раду у 1976. години</i>	415
<i>Записник са Годишње скупштине Српског хемијског друштва</i>	439

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, Д. ДЕЛИЋ, А. ДЕСПИЋ, Ђ. ДИМИТРИЈЕВИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈАНЦ, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. БОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-БУРЂЕВИЋ, Ј. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, М. БЕЛАП и В. ШЕЂАНОВИЋ

PYRAZOLE-AZO-CHROMOTROPIC ACID DERIVATIVES.
I. ABSORPTION SPECTRA AND BASICITY OF 2-(1-PHENYL-
-PYRAZOLE-5-AZO)-CHROMOTROPIC ACID

AURORA A. MUK and VLADISLAV N. NIKOLIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, 11001 Belgrade

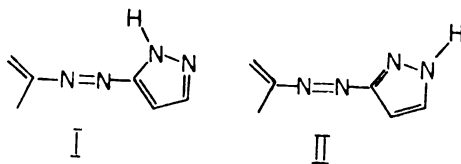
(Received 9 December 1976)

A new reagent, 2-(1-phenyl-pyrazole-5-azo)-chromotropic acid has been synthesized and investigated spectrophotometrically. Protonation constants, $\log K_1 = -5.98$ and $\log K_2 = 0.18$, as well as dissociation constant in alkaline medium, $pK_d = 13.99$, have been determined. Also the effect of the substituent and of the coupling of nitrogen groups on the basicity and spectral properties of the molecule have been discussed.

INTRODUCTION

Most reagents, mono- and bis-azo derivatives of chromotropic acid, were synthesized with a benzene ring as an azo-component and their properties and analytical significance have been investigated in detail.¹ Besides these, derivatives of reagents with a heterocyclic azo-component: pyridine^{2,3}, imidazole⁴ or pyrazole^{5,6} are also interesting.

We found it interesting to synthesize and investigate derivatives of azo-chromotropic acid with a pyrazole ring as an azo-component, i.e., the reagents themselves as well as their metal complexes. By treating this problem we paid special attention to derivatives in which pyrazole was bound with the azo-group in position 5- (I) or 3- (II):

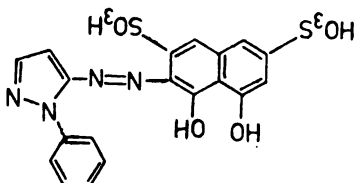


Molecules of thus obtained reagents contain two characteristic groups: (a) the azo-group, $-N=N-$, and (b) the characteristic group in pyrazole, $>N-N=$, both having a free electron pair. Both groups are coupled, one besides the other, into a system of π -bonds of the whole molecule. Such coupling of characteristic groups, on one side, may lead to new moments which determine the basicity of the reagents (protonation) and their complexation with metals, and in that way they should differ from benzene-azo-chromotropic acid derivatives. Such a structure should be particularly evident in the absorption spectra of protonated ionic forms as well as in

protonation constant values. On the other side, despite this new structure, the change in the reagent's molecule and corresponding properties should be analogous to those of other azo-derivatives of chromotropic acid^{1, 7, 8} as well as to the change in pyrazole and its derivatives^{9, 10}.

EXPERIMENTAL

The reagent: 2-(1-phenyl-pyrazole-5-azo)-1,8-dioxynaphthalene-3,6-disulphonic acid, brutto formula $C_{19}H_{14}O_6N_4S_2$, was synthesized by the standard procedure for the



synthesis of mono-azo derivatives of chromotropic acid.¹ The substance was chromatographically examined¹ and it has been shown that it contains bis-azo-derivatives only in traces. We have used for our experiments 0.2% reagent solution in the H-form.

Other substances: H_2SO_4 and NaOH were of *p.a.* grade.

Measurements were performed on a Beckman DK — 1A spectrophotometer and a Beckman Expandomatic pH — meter.

RESULTS

Absorption spectra of different ionic forms of the reagent

Similar to other mono-azo-chromotropic acid derivatives^{1, 7, 8} the reagent shows the maximum at 510 nm (Fig. 1) for solution acidity from pH = 1 to pH = 5. In solutions with higher pH values, up to pH = 12, the maximum shifts only slightly up to 515 nm. In alkaline media from pH = 13 to 8 N NaOH the absorption maximum at 515 nm decreases and a new one, much more intense, appears at 565 nm. This change of the spectrum is also characterized by two isosbestic points: at 422 nm and 522 nm.

In the solution acidity region from pH = 1 to 6 M H_2SO_4 the spectrum changes into a new form with the absorption maximum at 475 nm through the isosbestic point at 505 nm (Fig. 1). It should be noted that the maximum is shifted for about 40 nm towards lower wavelengths, what is similar, according to both the direction and the spectral shift value, to the spectral shift of protonated forms of nitro-pyrazole derivatives.¹⁰

By further increase of solution acidity from 6 M to 17 M H_2SO_4 the maximum at 475 nm decreases and two new absorption bands appear with maxima at 410 nm and 590 nm. These changes in the spectrum are manifested through two isosbestic points at 425 nm and 520 nm. According to its form, number of bands, maxima positions and the intensity ratio of two bands, the reagent spectrum in a strongly acidic medium is very close to the spectra of protonated forms of other mono-azo-chromotropic acid

derivatives, in which the first maxima are found at about 410 nm and the second in the region from 560—590 nm.^{1, 8}

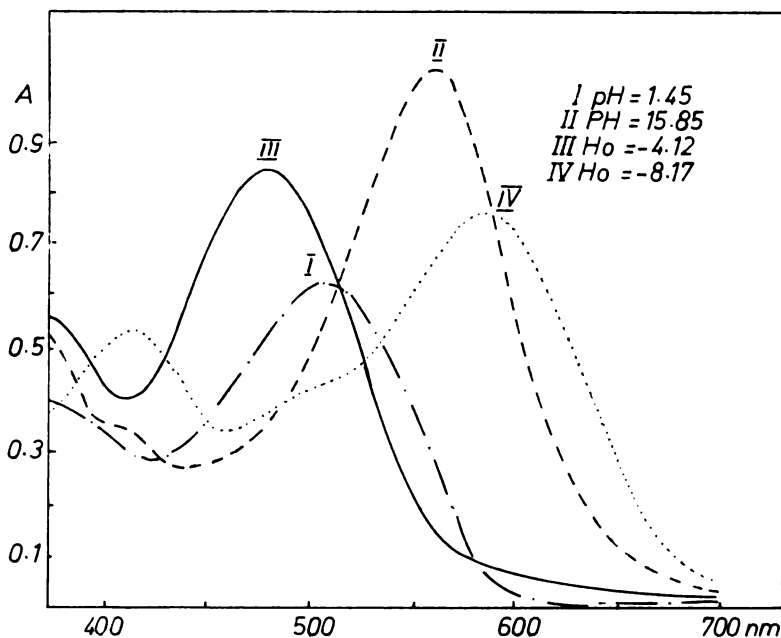


Figure 1.

Absorption spectra of 2-(1-phenyl-pyrazole-5-azo)-chromotropic acid in various media: pH = 1.45; sulphuric acid media $H_o = -4.12$ and $H_o = -8.17$ and NaOH alkaline media PH = 15.85.

Equilibrium constants of the reagent

Equilibrium constants of the reagent at room temperature have been calculated by the spectrophotometric method¹¹ on the basis of absorbance changes in the spectra as a function of solution acidity (H_o , pH or PH).

— The protonation constant of the azo-group of the reagent, $\log K_2 = -5.98 \pm 0.06$ ($n = 1.2$), has been calculated from the absorbance change at 590 nm in the acidity region 6—17 M H_2SO_4 (characterized by Hammett's functions¹²).

— The protonation constant for the process on the nitrogen atom in a pyrazole ring has been calculated from the change of the spectra from pH = 1 to 8 M H_2SO_4 at 475 nm, $\log K_1 = 0.18 \pm 0.03$ ($n = 1.0$). Solution acidities were characterized by Hammett's functions¹² and pH measurements.

— Changes in the spectrum from from pH = 2 to pH = 11 are too slight to make it possible to express numerically the constants characterizing dissociation of -OH from sulpho groups and the first -OH group of the naphthalene nucleus.

— Absorbance change at 564 nm in the region from $\text{pH} = 11$ to $\text{PH} = 16^{13}$ enabled calculation of the dissociation constant of the second OH group of the naphthalene nucleus in the reagent. Basicity of the medium is expressed by Schwarzenbach's functions, PH .¹³ The value obtained for $\text{p}K_a$ is 13.99 ± 0.04 ($n = 0.9$).

All the results obtained for equilibrium constants are mean values of a series of measurements. The number n denotes the number of protons participating in the reaction, and the values calculated with the tolerance of ± 0.2 show it to be equal to unity for all the investigated equilibria.

DISCUSSION

Absorption spectra of the reagent show an explicit effect of the pyrazole ring properties on molecular structure (Fig. 1) This is especially evident in protonation, where two successive processes with two characteristic absorption spectra are observed. Shifting of the absorption maximum towards lower wavelengths for $\Delta\lambda = -40$ nm in the first protonation ($\log K_1 = 0.18$) points out to the changes analogous to those observed in protonation of nitro-pyrazole derivatives¹⁰, when the maxima shift for 30—50 nm.

The protonation constant value for the nitrogen atom in a pyrazole ring of the reagent shows considerable decrease of basicity of the pyrazole ring, from $\log K = 2.53$ for pyrazole⁹ to $\log K_1 = 0.18$, due to the presence of: (a) the phenyl group in position 1- and (b) azo-chromotropic acid in position 5- of the pyrazole ring. By comparing the protonation constant of 1-phenyl-pyrazole, $\log K = 0.44$ ⁹, with the value for our reagent it is evident that the phenyl group has the main effect on the basicity of pyrazole nitrogen in the molecule while the effect of azo-chromotropic acid in position 5- is not considerable ($0.18 - 0.44 \sim -0.2$). This can easily be explained by the strong steric effect of the phenyl group in position 1-, whereas the substituent in position 5-, in this case, can have only a slight inductive effect.

Changes in the spectrum: maxima, form and band intensity, in the protonation of the azo-group of the molecule are analogous to those with other mono-azo-chromotropic acid derivatives^{1,7,8}. The effect of the 1-phenyl-pyrazole group, i.e. its protonated form, on the decrease of basicity is considerable: $\log K_2 = -5.98$. This effect can be compared to a strong effect of the 2-arsono-phenyl group (Arsenazo I, $\log K = -6.36$) and 2-sulpho-phenyl group ($\log K = -5.23$) on mono-azoderivatives.⁸

Our results point out a very special characteristic of the molecule of 2-(1-phenyl-pyrazole-5-azo)-chromotropic acid — basicity and changes in the spectra — which should be ascribed to the system of coupled nitrogen groups in the molecule.

Therefore it is necessary to synthesize and investigate further pyrazole-azo-chromotropic acid derivatives without the substituent in position 1- in pyrazole and their complexation with metals. These investigations are under way.

ИЗВОД

ДЕРИВАТИ ПИРАЗОЛ-АЗО-ХРОМОТРОПНЕ КИСЕЛИНЕ

I. АПСОРПЦИОНИ СПЕКТРИ И БАЗНОСТ 2-(1-ФЕНИЛПИРАЗОЛ-5-АЗО)-ХРОМОТРОПНЕ КИСЕЛИНЕ

АУРОРА А. МУК и ВЛАДИСЛАВ Н. НИКОЛИЋ

Институйи за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, 11001 Београд

Синтетизован је и спектрофотометријски испитан нови реагенс: 2-(1-фенилпиразол-5-азо)-хромotropна киселина. Одређене су константе протонације: $\log K_2 = -5,98$ и $\log K_1 = 0,18$, као и константа дисоцијације у алкалној средини: $pK_d = 13,99$. Продискутован је ефекат супституената и ефекат спрејања азотових група на базе и спектралне особине молекула.

(Примљено 9. децембра 1976)

REFERENCES

1. S. B. Savvin, „Organicheskie reagenty gruppy arsenazo III“, Atomizdat, Moscow, 1971
2. A. I. Busev, V. M. Ivanov, *Zh. Analit. Khim.*, **19**, 1238 (1964)
3. S. I. Gusev, L. M. Schurova, *Ibid.*, **21**, 1042 (1966)
4. V. M. Dziomko, S. L. Zelicenok, I. S. Markovich, *Ibid.*, **18**, 937 (1963)
5. V. M. Dziomko, S. L. Zelicenok, I. S. Markovich, *Ibid.*, **23**, 170 (1968)
6. H. Zollinger, „Chemie der Azofarbstoffe“, Eirhäuser Verlag, Basel 1958
7. A. Muk, S. B. Savvin, *Anal. Chim. Acta*, **44**, 59 (1969)
8. V. N. Nikolich, A. A. Muk, *Zh. Analit. Khim.*, **28**, 205 (1973)
9. J. Elguero, E. Gonzalez, R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. France*, 5009 (1968)
10. D. Dumanović, J. Ćirić, A. Muk, V. Nikolić, *Talanta*, **22**, 819 (1975)
11. A. Muk, R. Radosavljević, *Croat. Chem. Acta*, **39**, 1 (1967)
12. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2721 (1932)
13. G. Schwarzenbach, R. Sulzberger, *Helv. Chim. Acta*, **27**, 348 (1944)

INVESTIGATION OF BIS-AZO-CHROMOTROPIC ACID DERIVATIVES. PROTONATION OF 2,7-BIS-(4-CARBOXYBENZENE-AZO)-1,8-DIOXYNAPHTHALENE-3,6-DISULPHONIC ACID IN AQUEOUS MEDIUM AND WATER-DIOXANE AND WATER-ACETONE MIXTURES

ANICA Ž. LETIĆ, NADA U. PERIŠIĆ-JANJIĆ*

Faculty of Technology, University of Novi Sad, 21000 Novi Sad

and

AURORA A. MUK

*Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522,
11001 Belgrade*

(Received 19 December 1967)

Protonation and anomalous form formation processes of the reagent in acid media: aqueous and water-dioxane and water-acetone mixtures have been investigated. Both processes, which are very intensive in this reagent, as compared to all other reagents of the same group investigated so far, have been defined and corresponding equilibrium constants have been calculated.

Earlier spectrophotometric investigations of bis-azo-chromotropic acid derivatives have shown spectra and properties of the „anomalous“ form of the reagent which are analogous to those of the type III complexes and indicate similar structures of these two molecular forms.¹⁻⁵ Their behaviour in water-dioxane and water-acetone mixtures is also similar.⁶⁻⁸

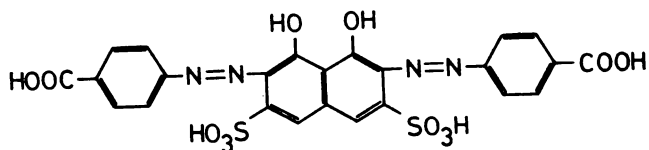
One group of these reagents with substituents in benzene rings in position 4- forms only the type III complex with lanthanum and other rare earths. Therefore they differ from other reagents of the arsenazo group, for example arsenazo-*p*-NO₂^{7,9,10} which forms both type I and type III complexes with rare earth elements.

Investigations performed earlier with some reagents with carboxyl substituents in the benzene rings^{1,4} and preliminary experiments with the reagent with 4,4'-di-COOH substituents, have shown that examination of their properties is of interest for a better understanding of the anomalous form process, protonation and structure of their ionic forms.

* Address of correspondence

EXPERIMENTAL

The reagent: 2,7-bis-(4-carboxybenzene-azo)-1,8-dioxynaphthalene-3,6-disulphonic acid, brutto formula $C_{24}H_{16}O_{12}N_4S_2$, was prepared by standard procedures.¹¹ Content assay of the sample was 81%. Total concentration in all experiments was $1.8 \times 10^{-5} M$.



Perchloric acid, sulphuric acid, dioxane and acetone were all *p.a.* grade products. Spectrophotometric measurements were carried out on a recording spectrophotometer SPECORD UV VIS, Carl Zeiss, Jena.

Acidity of H_2SO_4 and $HClO_4$ solutions was characterized by the Hammett function values.¹² Equilibrium constants were investigated and calculated by the method proposed earlier.^{1,5} The values refer to room temperature.

RESULTS

Absorption spectra of the reagent have been recorded in water solutions of various acidities (Fig. 1). In aqueous solutions of lower acidities (pH 2 to 1 $N HClO_4$ or H_2SO_4), these spectra show the absorption maximum at 548 nm. At increasing acidity three new absorption maxima appear: I at 456 nm; II at 670 nm and III at 700 nm (Fig. 1). The maximum III, at 700 nm, characterizes the anomalous form of the compound.^{4,5}

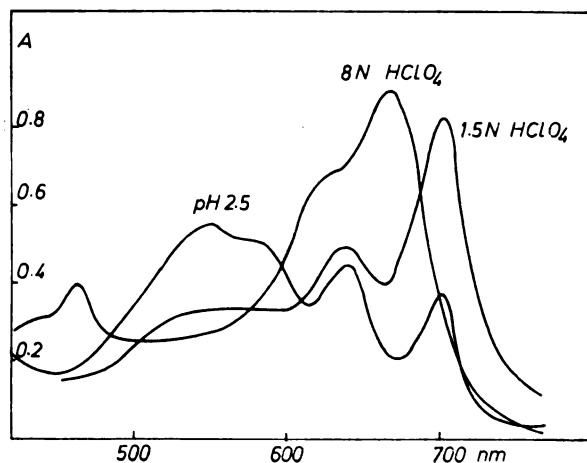


Figure 1. Absorption spectra of the reagent at various $HClO_4$ concentrations.

Absorbances are plotted as a function of acidity at the wavelengths of absorption maxima: I, II, III and at 548 nm; (S-shaped curves in Fig. 2). The S-shaped curves and the change of the spectra with changing acidity are of the same nature as with other similar reagents¹⁻⁴, but more clearly and more intensively expressed. This fact makes it possible to better un-

derstand the protonation and the anomalous form formation processes, as well as to calculate the corresponding constants by the procedure defined earlier^{1,5,13}. The obtained results are shown in Table I.

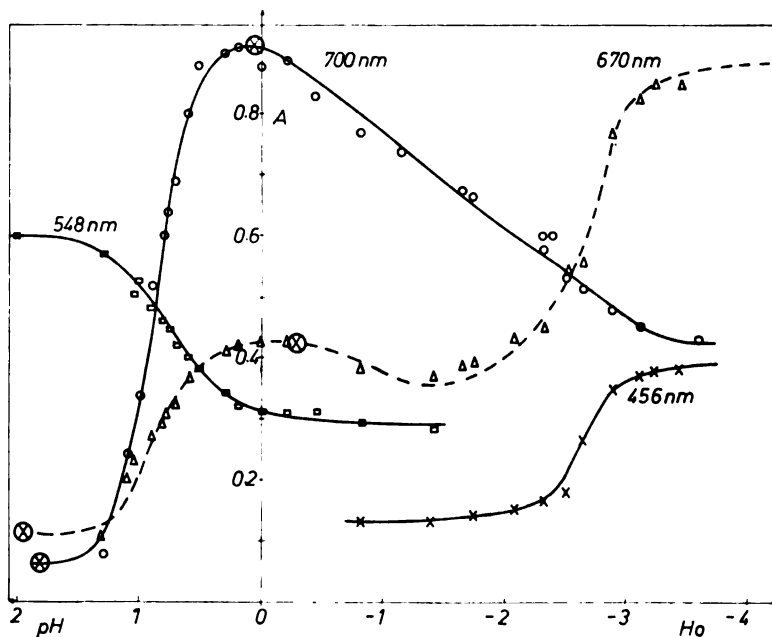


Figure 2. S-shaped curves: absorbance change as a function of acidity at the maxima I, II, III and at 548 nm for the reagent. Sulphuric acid solutions

As it can be concluded from the change of absorption spectra and from the shift of the S-shaped curves (Figs. 3a and 3b) the effect of organic solvents, dioxane and acetone, is expressed in the suppression of the anomalous form. Changes of the values of corresponding constants with increasing organic solvents' concentration are calculated and shown in Table I. The values for both constants calculated at various maxima wavelengths are in good agreement within standard errors of the spectrophotometric method.

DISCUSSION

The obtained results show intensive and clearly defined changes in the spectra of 2,7-bis-(4-carboxybenzene-azo)-1,8-dioxynaphthalene-3,6-disulphonic acid as a function of acidity and organic solvent concentration. The phenomena of the organic solvent effect on the formation of the anomalous form are very clearly expressed. The value of the formation constant, K_a , changes with increasing organic solvent concentration, *i.e.*, the formation of the anomalous form is suppressed. Therefore, the calculated values for the formation and protonation constants became equal with increasing organic solvent concentration at 40% v/v. (Fig. 4).

TABLE I
 Values for the anomalous form formation constant ($\log K_a$) and protonation constant ($\log K_p$)

		$\log K_a$																	
		DIOXANE				ACETONE				ACETONE									
max nm	H ₂ O	10%			20%			40%			10%			20%			40%		
		HClO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₂ SO ₄
700	1.97	1.94	0.20	—	-0.88	-0.75	-0.90	-1.46	0.58	0.26	-0.27	-0.82	-0.79	-1.46					
670	1.93	1.82	-0.13	—	—	—	—	0.52	0.39	—	—	—	—						
584	1.81	1.61	-0.11	—	-0.85	-0.73	-0.97	-1.29	-0.13	0.06	-0.49	-0.67	-0.67	-1.50					

		$\log K_p$																	
		DIOXANE				ACETONE				ACETONE									
max nm	H ₂ O	10%			20%			40%			10%			20%			40%		
		HClO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₂ SO ₄
700	-1.04	-1.66	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
670	-1.84	-3.04	-1.55	—	-0.99	-1.95	-0.75	-1.25	-1.55	-2.43	-1.07	-1.45	-0.88	-1.49					
456	-1.87	-2.72	-1.49	—	-1.19	-1.95	-1.16	-1.50	-1.35	-2.31	-0.95	-1.60	-1.08	-1.61					

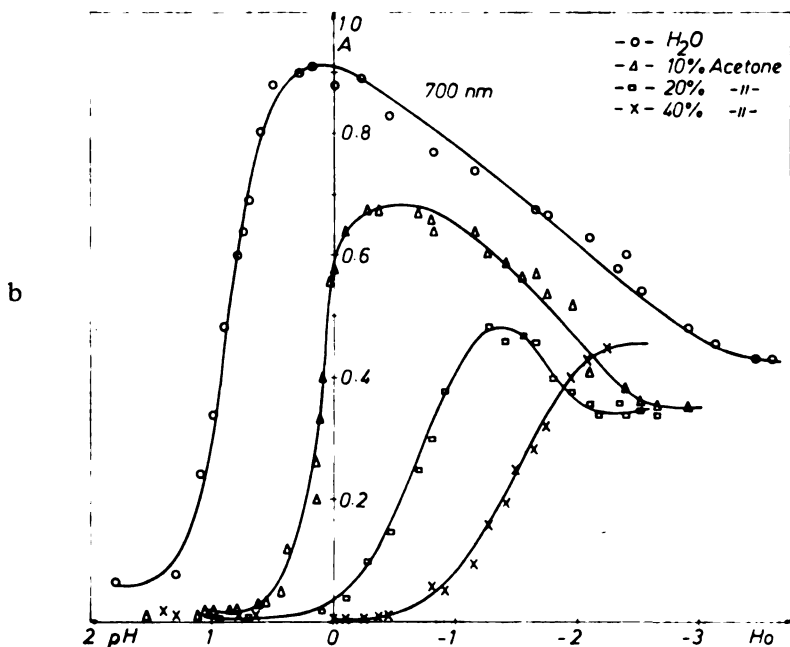
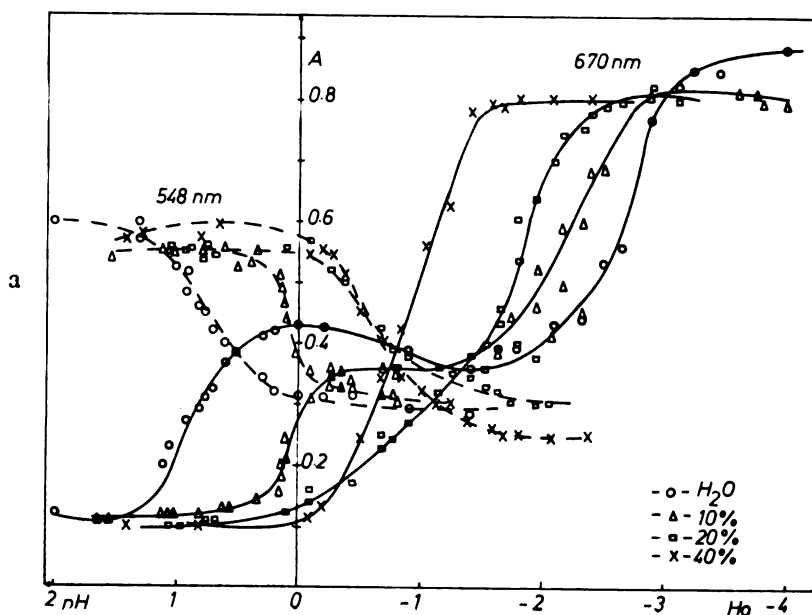


Figure 3. S-shaped curves: absorbance change as a function of acidity for water-acetone mixtures (% v/v acetone). a) at the maximum II and at 548 nm, b) at the maximum III

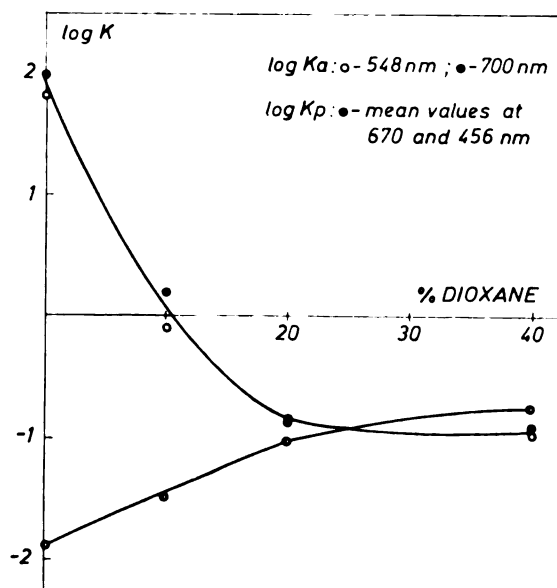


Figure 4. Calculated values for $\log K_a$ and $\log K_p$ as a function of dioxane percentage in water-dioxane mixtures. Perchloric acid media.

In fact, as it can be seen, the S-shaped curve for 40% organic solvent concentration (Figs. 3a and 3b) represent only the protonation process.^{1,8,13}

The obtained results permit to consider this reagent as a good model for examination of the anomalous form of this series of reagents. It would also be a good model for investigation of type III complexes with rare earths what will be a subject of our further investigations.

ИЗВОД

ИСПИТИВАЊА БИС-АЗО-ДЕРИВАТА ХРОМОТРОПНЕ КИСЕЛИНЕ. ПРО-
ТОНАЦИЈА 2,7-БИС-(4-КАРБОКСИБЕНЗЕН-АЗО)-1,8-ДИОКСИНАФТАЛЕН-
-3,6-ДИСУЛФОНСКЕ КИСЕЛИНЕ У ВОДЕНИМ СРЕДИНАМА И СМЕШАМА
ВОДА - ДИОКСАН И ВОДА - АЦЕТОН

АНИЦА Ж. ЛЕТИЋ, НАДА У. ПЕРИШИЋ-ЈАЊИЋ

Технолошки факултет у Новом Саду, 21000 Нови Сад

И

АУРОРА А. МУК

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, 11001 Београд

Испитан је процес протоновања и процес стварања аномалне форме реагенса у киселим срединама: воденим и смешама вода-диоксан и вода-ацетон. Дефинисана су оба процеса који су код овог реагенса, у односу на све до сада испитане реагенса ове групе, посебно јасно изражени и израчунате су одговарајуће константе равнотежа.

(Примљено 19. децембра 1976)

REFERENCES

1. N. U. Perišić-Janjić, A. A. Muk, V. D. Canić, *This Journal*, **40**, 413 (1975)
2. E. L. Kuzin, E. A. Likhonina, S. B. Savvin, *Zh. Analit. Khim.*, **27**, 350 (1972)
3. J. A. Pérez-Bustamante, *Talanta*, **22**, 769 (1975)
4. T. V. Petrova, S. B. Savvin, N. Khakimkhodzhaev, *Zh. Analit. Khim.*, **28**, 1452 (1973)
5. N. U. Perišić-Janjić, A. A. Muk, V. D. Canić, *This Journal*, **38**, 381 (1971)
6. T. V. Petrova, S. B. Savvin, T. G. Dzherayan, A. A. Muk, *Zh. Analit. Khim.*, **29**, 1067 (1974)
7. N. Perišić-Janjić, A. Muk, V. Canić, *Zbornik radova Tehnološkog fakulteta, Novi Sad*, **5**, 127 (1974)
8. N. Perišić-Janjić, A. Muk, T. V. Petrova, *Zh. Analit. Khim.*, **28**, 208 (1973)
9. N. U. Perišić-Janjić, A. A. Muk, V. D. Canić, *Anal. Chem.*, **45**, 798 (1973)
10. A. A. Muk, M. B. Pravica, *Ibid.*, **48**, 1121 (1974)
11. S. B. Savvin, „*Organicheskie reagenty gruppy Arsenazo III*“, Atomizdat, Moscow 1971
12. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2721 (1932)
13. N. Perišić-Janjić, A. Muk, V. Canić, *Zbornik radova Tehnološkog fakulteta, Novi Sad*, **4**, 129 (1973)

CONTROL DIAGRAM FOR ACCURACY AND REPRODUCIBILITY OF LABORATORY ANALYTICAL METHODS, PRODUCTION MACHINERY AND TECHNOLOGICAL PROCESSES*

BRANISLAV S. MILENKOVIĆ

Institute of Copper, 19210 Bor

(Received 10 December 1976)

In current practice of statistical control of management quality generally two control diagrams are used: control diagram for the arithmetic mean by which accuracy of the process is monitored and control diagram for the mean square error, by which its reproducibility is monitored. The author proposes the usage of a new control diagram „ \bar{x}/H “ by which concurrently (at the same diagram) the accuracy (through changes of \bar{x}_i) and the reproducibility (through changes of entropy of the distribution law of H) in time succession t_i are followed. This control diagram is more complete and more natural than the traditional ones because, in the given conditions, it shows the direction of the most probable proceeding (or flow) of processes in natural and technological environments.

INTRODUCTION

Chemical analysis is a complex process occurring in time and controlled by laws of probability. It is known that intercepts of the same random process $X(t)$ in points t' and t'' , for example¹

$$X(t') = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0.5 & 0.5 \end{pmatrix}, \quad X(t'') = \begin{pmatrix} 1/3 & 2 \\ 0.9 & 0.1 \end{pmatrix}$$

may have the same mathematical expectations

$$\begin{aligned} \bar{x}(t') &= 0 \times 0.5 + 1 \times 0.5 = 0.5, \\ \bar{x}(t'') &= 1/3 \times 0.9 + 2 \times 0.1 = 0.5, \end{aligned}$$

and the same dispersions

$$\begin{aligned} \sigma_x^2(t') &= 0^2 \times 0.5 + 1^2 \times 0.5 - 0.5^2 = 0.25, \\ \sigma_x^2(t'') &= (1/3)^2 \times 0.1 - 0.5 = 0.25, \end{aligned}$$

* Paper presented at the 2nd Yugoslav Congress of Industrial Chemistry, held at Skopje from 1—4. June 1976. and at the 6th Yugoslav Conference on General and Applied Spectroscopy, held at Bled from 12—15 October 1976.

although it is clear at the first sight that the intercept $X(t')$ possesses a great deal smaller indefiniteness and estimates to a high degree of reliability that results of analysis would be $x = 1/3$. That means that neither the mathematical expectation nor dispersion, nor the coefficient of variation, can be used as a means of prognosticating the results of analysis if by analysis of a random quantity we understand determination of its successive value.

That is why in the theory of random processes the autocorrelation function is considered as one of the basic characteristics*

$$C_x [X(t); t', t''] = E \{ [X(t') - \bar{x}(t')] [X(t'') - \bar{x}(t'')] \},$$

i.e. the autocorrelation coefficient

$$r_x (t', t'') = \frac{C_x [t', t'']}{\sigma_x (t') \sigma_x (t'')}$$

which represents the level of dependency between intercepts in points t' and t'' of the same random process. It is clear that it may happen that two very different processes have the same expected values and dispersions. In that case the correlation function

$$C [X(t); Y(t)] = E \{ [X(t) - \bar{x}(t)] [Y(t) - \bar{y}(t)] \},$$

i.e. the correlation coefficient

$$r [X(t), Y(t)] = \frac{C [X(t), Y(t)]}{\sigma_x (t) \sigma_y (t)}$$

determines the level of dependency between random processes. However, in problems of comparative analysis of reproducibility all these parameters are impaired by the same deficiency, because they depend to a large extent on the mean value.

METHOD

The subject of all of the contemporary cybernetics is control, in which almost inseparably the theory of information is involved. The essence of control in nature, society and technology is circulation of information. The image of the material world based on four components

{matter, energy, space and time}

has been extended and „given the final touch“ by the fifth component — information**. Connecting information to selection, outcome, indefiniteness

* The expected value of the random process $X(t)$ is denoted by $E[X(t)] = \bar{x}(t)$ and represents the mean function about which the process realization vary.

** In making measurements in the microscopic world, quantum effects will be dominant, so that complete description of phenomenon, in the sense of classical particle, is impossible and information which is obtained from it has a global character, because it pertains to the new system which has been formed from the sum of measured and measuring system.

and entropy, scientists approached information as a report rejecting some indefiniteness and in that way they arrived to its unit of quantity. That discovery was of exceptional importance because it enabled an approach from the aspect of quantity and it enabled a quantitative conception of the control process.³

The entropy of the distribution law, a system, a scheme or intercept of a random process at point t

$$H[X(t)] = - \sum_{i=0}^m p \log p \quad (1)$$

for which the author advocates, represents the central notion in the theory of information, which is the newest branch of applied probability theory. It „represents the natural way of measuring indefiniteness of the random variable: the larger is the indefiniteness the larger is the entropy“³. And, truly, the entropies of random variables in the given example are⁷

$$[X(t')] = \eta(0.5) + \eta(0.5) = 0.5000 + 0.5000 = 1.0000 \text{ bit.}$$

$$[X(t'')] = \eta(0.9) + \eta(0.1) = 0.1368 + 0.3322 = 0.4690.$$

Conclusively, the entropy of a process in point t' is more than twice the entropy of the same process in point t'' , which completely agrees with the intuitive notion of indefiniteness of intercepts under observation. This is to be expected because the entropy in itself is such a quantity of a state which in the given conditions shows the direction of the most probable proceeding (or flow) of processes in nature and technology.⁴

The entropy of two dependent systems. The greatest practical impact represents consideration of the dependent systems. In this case one operates with conditional probabilities. Based on a well known theorem, the entropy of dependent systems is equal to the entropy of one system plus the conditional entropy of the second system as related to the first one:

$$H(X, Y) = H(X) + H(Y/X).$$

The inequality is also proved

$$H(Y/X) \leq H(Y),$$

from which it follows that for two dependent system this relation is valid

$$H(X, Y) \leq H(X) + H(Y).$$

As an informational measure of dependency of one system upon the other serves the difference between the right-hand and the left-hand side of the last inequality

$$I_{Y \leftrightarrow X} = H(X) + H(Y) \leq H(X, Y).$$

In case of functional relation the following relation is valid

$$H(X) = H(Y) = H(X, Y),$$

from which follows

$$I_{Y \leftrightarrow X} = H(X) = H(Y) = H(X, Y). \quad (2)$$

Conclusively, if between two systems exists a functional relation, the entropies of those systems are equal, *i.e.* the entropy of either of these systems is equal to the entropy of the joint system. In other words, in case of complete relation between two systems, one of these systems carries no information at all.

*Additive and proportional systematic error**. Additive error is such an error that retains its absolute value notwithstanding the quantity of component being determined. For illustration of an additive error we can take the example of two analysts which analyse the same sample for the same component using the same method. First analyst has obtained in point t' the series X , the other in point t'' another series of measurements, *i.e.* another random quantity $Y = X + b$, where b represents a non-random quantity. Based on properties of mathematical expectation

$$E(Y) = E(X + b) = E(X) + b,$$

and variance

$$\sigma^2(Y) = \sigma^2(X + b) = \sigma^2(X),$$

we conclude that the standard deviation is insensible to a systematic error of the additive type.

Proportional error is the error whose absolute value depends upon the quantity of the component being analysed. Standard deviation is sensitive to the error of the proportional type $Y = aX$ and does not represent anything but random fluctuations, *i.e.*

$$E(Y) = E(aX) = aE(X), \text{ and}$$

$$\sigma^2(Y) = \sigma^2(aX) = a^2\sigma^2(X).$$

If apart from the additive exists the proportional systematic error *i.e.* $Y = aX + b$, then

$$E(Y) = E(aX + b) = aE(X) + b,$$

$$\sigma^2(Y) = \sigma^2(aX + b) = a^2\sigma^2(X).$$

For the general case $Y = f(X)$ the following formulae are valid:

$$E(Y) = f[E(X)] \text{ and } \sigma(Y) = f'[E(X)] \sigma(X).$$

So, for example, for $Y = \log X$,

$$E(Y) = \log E(X), \text{ and } \sigma(Y) = \sigma(X)/E(X).$$

Some properties of random function. Let $\varphi(t)$ be any non-random function of parameter t , then transformation

$$X(t) + \varphi(t)$$

* It would not be difficult for an experienced analyst to classify the following errors either as additive or proportional (or both of them or neither of them): impurities in reagents, solubility of precipitate, adsorption of humidity in heated precipitate and on the weighing vessel, electrolyzing of weighed object, co-precipitation, volatilization of a component during dissolution of the sample, usage of non-calibrated weights, usage of incorrect chemical factor, uplift of air during weighing, unequal scale arms.⁵

represents another random function

$$Y(t) = X(t) + \varphi(t),$$

with properties:

1. $E[Y(t)] = E[X(t) + \varphi(t)],$
or $\bar{y}(t) = \bar{x}(t) + \varphi(t).$
2. $E[Y(t) - \bar{y}(t)]^2 = E[X(t) - \bar{x}(t)]^2,$
or $\sigma_y^2(t) = \sigma_x^2(t).$
3. $C_y(t', t'') = C_x(t', t'').$

Let $\varphi(t)$ be any non-random function of the parameter t , then the transformation

$$Y(t) = \varphi(t) X(t)$$

represents another random function with properties:

1. $E[Y(t)] = E[\varphi(t) X(t)],$
or $\bar{y}(t) = \varphi(t) \bar{x}(t)$
2. $\sigma_y^2(t) = \varphi^2(t) \sigma_x^2(t)$
3. $C_y(t', t'') = \varphi(t') \varphi(t'') C_x(t', t'').$

We shall call the function $D(t) = x(t) - \bar{x}(t)$ the centralized random function and

$$Z(t) = \frac{X(t) - \bar{x}(t)}{\sigma_x(t)}$$

standardized random function, with properties:

$$E[D(t)] = 0, \quad E[Z(t)] = 0, \quad \sigma_z^2 = 1.$$

In all quoted examples, between the former random quantity X and the latter random quantity Y , there exists a functional relation, so that, based on the formula (2) their entropies are equal. That means that the entropy of experiment is non-sensitive to the systematic influences not only of the additive type (such as dispersion), but also to the systematic influences of the random type. That is to be expected, because the entropy is based upon the notion of probability and is not related to the order of the mean value. That is why the entropy is far more complete than the dispersion, and autocorrelation function characterizes the order of random fluctuations of laboratory analytical methods, production machines and technological processes in time succession t_i . As a quantitative measure of the level of randomness, the entropy serves as a sequel to non-parametric tests, which, as it is well known, give global information about total variability (random plus systematic variability).

EXPERIMENTAL DATA

In the article accuracy and reproducibility of X-ray fluorescence spectrometer XRD-710 GE has been studied which is installed in the Copper smelter in Bor. To do this, in equal time intervals, at each four hours, 10 determinations of the same control sample of the ore were done for components Cu and Si, and afterwards 10 determinations of the control sample of slag for the same components. As control samples secondary standard samples were used.

TABLE I
Basic data of the experimental section

Element	Material	Wavelength nm	Concentration range %	Technique	Analyte	
					Form	Detection limit
Cu	ore	0.1542	0.41	X-ray fluores- cence analysis	Powdered	Not determined
Si		0.1726	56.98			
Cu	slag	0.1542	0.52			
Si		0.1726	39.92			

TREATMENT OF DATA AND RESULTS

Conclusively, we have four random functions which are given by the set of 10 realizations:

$X_1(t)$ — random process obtained in determination of imp/10 sec for Cu in control sample of the ore in time succession t_i ($i = 0, 1, 2, \dots, 29$),

$X_2(t)$ — random process obtained in determination of imp/10 sec for Si in control sample of the ore ($i = 0, 1, 2, \dots, 29$),

$X_3(t)$ — random process obtained in determination of imp/10 sec for Cu in control sample of the slag ($i = 0, 1, 2, \dots, 33$),

$X_4(t)$ — random process obtained in determination of imp/10 sec for Si in control sample of the slag ($i = 0, 1, 2, \dots, 33$).

From Tables IV and V it can be seen that only the process $X_1(t)$ can approximately be treated as completely under control (Figs. 1 and 2)*. In this process the points lie mainly along the line of central tendency, points close to the limits are relatively rare, and outside the limits there is 5 out of 30 points in all. Dispensing with these 5 points in calculation procedure, new corrected control limits are obtained outside which there are no points. Such a stable process is the first aim that is sought to be achieved by application of statistical analysis. In other three processes, other control limits have been calculated, a lot of points lie outside these limits, and control limits based on corrected calculation do not show any improvement.

* In the structure of processes $x_2(t)$, $x_3(t)$ and $x_4(t)$ there is a significant level of periodicity (due to the presence of negative values of correlation functions).

These are uncontrolled, unstable processes. They have to be monitored further in order to know them better and measures to be taken to put them under control in majority of cases should not be extensive and costly.

TABLE II

Estimates of characteristics of random functions $X_1(t)$ and $X_2(t)$

t	$X_1(t) = \text{imp}/10 \text{ sec Cu}$			$X_2(t) = \text{imp}/10 \text{ sec Si}$		
	x	S	H	x	S	H
0	32785	284	1.57	183119	429	1.76
1	32903	150	1.72	181022	607	1.97
2	32789	168	1.92	182108	484	1.97
3	32698	168	1.97	182444	472	1.89
4	32735	188	1.26	182248	300	1.76
5	32771	210	1.57	182443	433	1.36
6	33380	172	1.97	182264	306	1.36
7	32850	198	1.76	181854	641	1.95
8	32612	160	1.57	180210	581	1.97
9	32582	198	1.76	179396	290	1.85
10	32827	225	1.97	180489	343	1.85
11	32682	255	1.89	181728	719	1.57
12	32682	354	0.92	181651	421	1.85
13	32830	146	1.76	181972	408	1.76
14	32620	280	1.94	181265	515	1.85
15	32824	186	1.68	181211	564	1.92
16	32169	160	1.57	179181	248	1.95
17	32883	170	1.85	180799	286	1.89
18	32935	216	1.65	180154	392	1.85
19	32799	169	1.06	179433	475	1.85
20	32772	175	1.76	178762	448	1.85
21	32764	253	1.06	179335	433	1.85
22	32861	183	1.97	179559	482	1.57
23	32556	164	1.29	179960	434	1.85
24	33047	135	1.57	179625	250	1.68
25	32545	204	1.97	179237	453	1.89
26	32577	192	1.68	178940	295	1.57
27	32867	255	1.85	180175	376	1.92
28	32571	219	1.85	179185	283	1.68
29	32451	264	1.89	180601	305	1.57

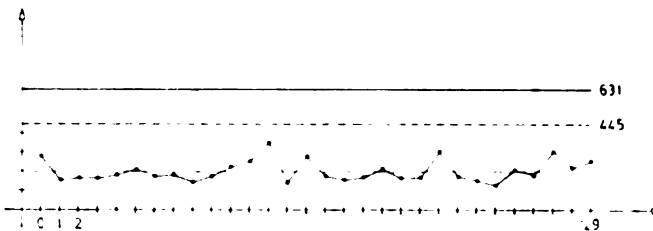


Fig. 1. Control diagram for the reproducibility of errors of analysis — $X_1(t)$

TABLE III

Estimates of characteristics of random functions $X_3(t)$ and $X_4(t)$

t	$X_3(t) = \text{imp}/10 \text{ sec Cu}$			$X_4(t) = \text{imp}/10 \text{ sec Si}$		
	x	S	H	x	S	H
0	22036	1334	0.92	108021	340	1.85
1	24603	648	1.89	109360	400	1.85
2	21009	102	1.85	108774	265	1.85
3	21045	259	1.68	107673	523	1.57
4	19383	293	1.36	109184	393	1.85
5	19243	175	1.68	108501	413	1.92
6	20747	2639	0.92	108710	161	1.68
7	20144	182	1.97	108398	352	1.68
8	20244	141	1.95	107178	379	1.92
9	21118	175	1.72	106238	353	1.85
10	21441	563	1.97	107950	214	1.85
11	20771	183	1.68	108036	246	1.52
12	23407	188	1.68	106576	270	1.97
13	19733	260	1.92	108070	321	1.85
14	21749	146	1.92	107536	342	1.57
15	21233	104	1.76	107677	397	1.92
16	21344	227	1.36	107730	293	1.97
17	21327	167	1.68	107482	247	1.85
18	19586	273	1.36	108191	278	1.97
19	31595	249	0.47	107905	358	1.76
20	21998	192	1.85	107498	328	1.57
21	20063	307	1.89	108541	290	1.97
22	21416	180	1.97	107515	262	1.85
23	20391	579	1.57	108395	228	1.68
24	21449	265	1.57	108336	405	1.85
25	20497	378	1.76	106895	419	1.68
26	21059	250	1.57	105683	469	1.37
27	23668	1137	1.57	105336	348	1.85
28	20933	145	1.76	106808	204	1.97
29	20995	182	1.85	106049	355	0.72
30	25689	127	1.97	103552	315	1.89
31	20959	130	1.72	107621	322	1.89
32	19633	271	1.29	108670	232	1.85
33	19513	216	1.76	107999	180	1.85

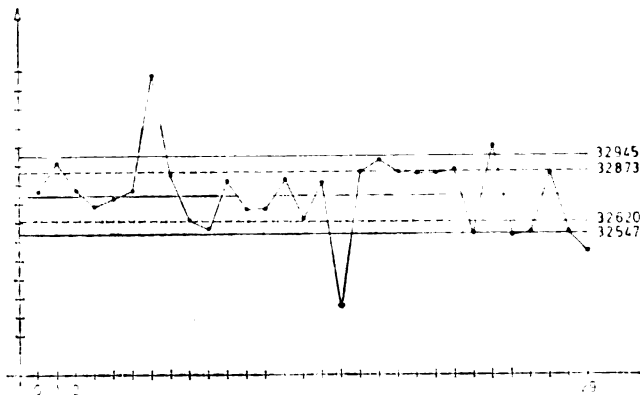
Fig 2 Control diagram for the mean values of the results of analysis — $X_1(t)$

TABLE IV
Control limits for arithmetic mean and standard deviation

Material	Element	For arithmetic mean	For standard deviation
ore	Cu process $X_1(t)$	Internal limits $32745.69 \pm \frac{1.96 \times 203.43}{3.16}$ (32620 — 32873)	$S \sqrt{\frac{19.7}{9}} = 203.43 \times 2.19 = 445$
		External limits $32745.69 \pm \frac{3.09 \times 203.43}{3.16}$ (32547 — 32945)	
		Corrected limits	
		Internal limits $32751.14 \pm \frac{1.96 \times 206.84}{3.16}$ (32623 — 32879)	$S \sqrt{\frac{19.7}{9}} = 206.84 \times 2.19 = 453$
External limits $32751.14 \pm \frac{3.09 \times 206.84}{3.16}$ (32548 — 32953)	$S \sqrt{\frac{27.9}{9}} = 206.84 \times 3.10 = 641$		
slag		Si process $X_2(t)$	(180431 — 180968)
	(180277 — 181122)		1340
	Corrected limits		
	Cu process $X_3(t)$	(179541 — 180022)	849
(179402 — 180160)		1202	
Corrected limits			
Si process $X_4(t)$	(20234 — 22119)	816	
	(19691 — 22661)	1155	
Corrected limits			
Cu process $X_3(t)$	(20892 — 21180)	508	
	(20808 — 21262)	719	
Corrected limits			
Si process $X_4(t)$	(107581 — 107960)	703	
	(107472 — 108069)	995	
Corrected limits			
Cu process $X_3(t)$	(107471 — 107840)	651	
	(107365 — 107946)	921	

DISCUSSION

Control diagram for accuracy and reproducibility of the random process. In mechanics the following theoretical approach exists: if there is a system of material points, then in point t'' the state of that system is completely determined by the state in preceding point t' . Outside classical mechanics, mainly in modern physics, the state in point t' does not determine the state of the system in point t'' but only the probability that the system will exist in one of the possible states. In this case the probability is defined as

TABLE V

Values of the standardized correlation functions of the analyzed processes

t	$X_1(t)$	$X_2(t)$	$X_3(t)$	$X_4(t)$
0	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
1	0.17635	-0.09120	-0.02684	-0.04857
2	0.08426	0.06710	0.05140	0.04224
3	0.20001	-0.07558	0.02813	-0.01477
4	0.13108	0.06405	0.05441	-0.01924
5	0.16488	-0.02843	-0.04493	-0.10666
6	0.14775	0.02103	0.11546	0.09124
7	0.18389	-0.02818	-0.06131	0.08198
8	0.21317	-0.09466	0.04494	0.01225
9	0.21470	0.12761	-0.04187	-0.03102
10	0.12014	-0.03502	-0.10927	0.01458
11	0.10724	0.11178	0.09952	0.03997
12	0.15948	-0.19760	-0.07985	-0.02774
13	0.10945	0.07685	-0.08798	0.05334
14	0.01502	-0.08574	-0.01574	0.03528
15	0.14695	-0.06300	-0.09127	-0.01746
16	0.18707	-0.09797	0.08051	-0.03825
17	0.27164	0.11033	0.02288	-0.04546
18	0.04678	-0.01137	-0.12605	-0.02963
19	0.00296	0.14639	0.00512	-0.15544
20	0.23808	0.01979	0.05017	-0.06328
21	0.15955	-0.22820	0.05954	-0.18511
22	0.25849	0.19575	0.28766	0.01350
23	0.13575	-0.06478	-0.13094	-0.04796
24	0.29157	0.01738	-0.03447	-0.12274
25	0.28335	0.19895	0.14540	-0.00493
26	0.22712	-0.14698	0.07525	-0.06268
27	0.11376	-0.04965	-0.00939	0.02209
28	0.30907	0.18720	0.20238	-0.10906
29	-0.30090	0.41567	0.11281	-0.00364
30			-0.32402	0.00621
31			0.00657	-0.14332
32			-0.09766	-0.05704
33			0.21298	-0.13091

$$P(t', x; t'', K)$$

i.e. that is the probability, if the system exists in x in point t' , that it will be in one of the states of a set K in point t'' .⁶ The states of the set K may be determined by quantificating the stable random process, for example, by the formula:

$$\Delta x = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{1 + 3.2 \log n} \quad \text{or} \quad \Delta x = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{\sqrt{n}},$$

where:

- x_{\max} - maximum value of the process,
- x_{\min} - minimum value of the process,
- n - number of realization of the process
- Δx - quantificating interval

Notwithstanding the belonging of the dynamic complex systems either to the sphere of nature, society or technology, the management is the process of transforming the system from one state into another, while the process itself involves decreasing the indefiniteness of the proceeding (flow) of the system.³ The entropy of the distribution law cannot serve as a complete characteristic of the quality of management, since the order of the entropy of the discrete distribution depends only upon the probability distribution, but not upon the values of the random quantity. However, for practical purposes, generally, the most important is the quantity of the random deviations in the management system and not their probabilities.

That is why, if in the control diagram for arithmetic means of a stable process along the ordinate the states of the set K are drawn, the conditions are realized for merging two traditional control diagrams into a new one, more complete and more natural control diagram „ \bar{x}_i/H “ which provides a thorough solution in statistical control of management quality (Fig. 3). In this diagram, at the same time, the accuracy of the process (through changes of \bar{x}_i) and its reproducibility through changes of the entropy are monitored, the latter representing, by its very nature, such a quantity of the state, which, in the given conditions, shows the direction of the most probable proceeding (flow) of processes in nature and technology.

As an example, the states of the set K of a stable process $X_1(t)$ are determined:

$$\Delta x = \frac{32570 - 31998}{3.16} = 499.9, \quad \Delta x/2 = 249.9$$

$$x_{\min} - \Delta x/2 = 31748.1, \quad x_{\min} + \Delta x/2 = 32247.9$$

Accordingly, the set K has four states

$$K = \{31748.1-32247.9, 32248.0-32747.9, 32748.0-33247.9, 33248.0-33747.9\}$$

which correspond to a relatively accurate operation of the equipment.

On the diagram the number of realizations which belong to the state of the set K is represented in numeric form. Calculation of the entropy itself comes down to adding the values in the third row of the special table, which in the given example ($n = 10$) looks like this (Table VI).

TABLE VI

<i>Values of function plogp when the number of realization is $n = 10$</i>										
f	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
p	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
$\eta(p)$	0.3322	0.4644	0.5211	0.5288	0.5000	0.4422	0.3602	0.2575	0.1368	0

So, for example, the entropy in point $t = 0$ is $H[X(t)] = \eta(0.6) + \eta(0.3) + \eta(0.1) = 0.4422 + 0.5211 + 0.3322 = 1.2955$.

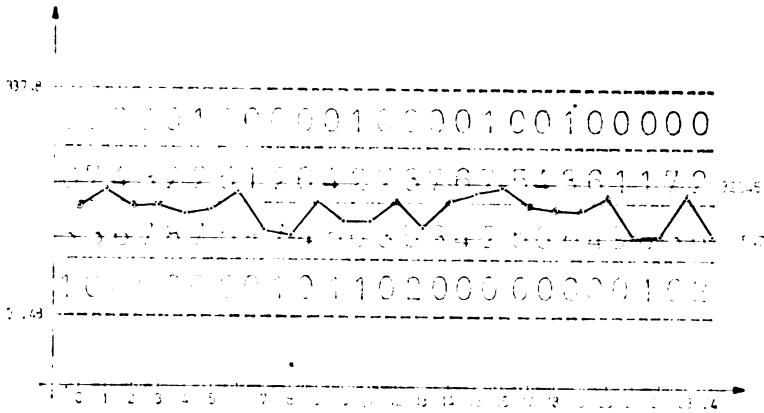


Fig. 3. Control diagram „ \bar{x}/H “ for accuracy and reproducibility — $X_1(t)$

By calculation of the entropy of the system of random quantities $X(0), X(1), \dots, X(29)$ its range was obtained

$$(0.4690 - 1.5710),$$

i.e. the confidence interval

$$(0.4668 - 1.5886),$$

with the error risk of 5%, which corresponds to a relatively accurate operation of the equipment (process).

ИЗВОД

КОНТРОЛНИ ДИАГРАМ ЗА ТАЧНОСТ И РЕПРОДУКТИВНОСТ ЛАБОРАТОРИЈСКИХ АНАЛИТИЧКИХ МЕТОДА, ПРОИЗВОДНИХ МАШИНА И ТЕХНОЛОШКИХ ПРОЦЕСА

БРАНИСЛАВ С. МИЛЕНКОВИЋ

Институт за бакар, 19210 Бор

У савременој пракси статистичке контроле квалитета управљања користе се углавном два контролна дијаграма: контролни дијаграм за аритметичку средину којим се прати регуларност процеса, и контролни дијаграм за средњу квадратну грешку којим се прати његова репродуктивност. Аутор предлаже нов контролни дијаграм „ x/H “ којим се истовремено (на истом дијаграму) прати и регуларност (преко промена x_i) и репродуктивност (преко промена ентропије закона расподеле H) у временској сукцесији t_i . Овај контролни дијаграм је потпунији и природнији од традиционалних контролних дијаграма јер у датим условима показује смер највероватнијег одвијања (протицања) процеса у природи и техници.

(Примљено 10. децембра 1976)

REFERENCES

1. R. S. Gunter and B. V. Ovchinskii „*Elementy chislennogo analiza i matematicheskoi obrabotki rezultatov opyta*“, Izd-vo Nauka, Moscow 1970, p. 323

2. M. Marković, „Prilaz kibernetici“, Savremena administracija, Beograd 1972, p. 143
3. V. M. Glushkov, „Vvedenie v kibernetiku“, Izd-vo Akad. Nauk UkrSSR, Kiev 1964, p. 111
4. D. Malić, „Elementi kibernetike u svetlu termodinamičkih metoda“, PFV „OECONOMICA“, Beograd 1973, p. 29
5. L. M. Kolthoff, E. B. Sandell, „Anorganska kvantitativna analiza“, Beograd 1968, p. 280
6. V. Vranić, „Verojatnost i statistika“, Tehnička knjiga, Zagreb 1971, p. 115
7. B. S. Milenković, *This Journal*, **41**, 81 (1976)

SORPTION OF METHYL IODIDE ON SYNTHETIC ZEOLITES.
EFFECTIVE SURFACE AREAS OF SORBED MOLECULES

DRAGOMIR B. KARAUJIĆ, SLOBODAN I. MACURA,
MILENKO V. ŠUŠIĆ and DUŠAN R. VUČELIĆ

*Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade
and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

(Received 15 March 1975; revised 17 December 1976)

The sorption of methyl iodide on the 4A, 5A, 10X and 13X zeolites was investigated. It turned out that the sorption capacity is very high and of the same order of magnitude as that of water and alcohols. A sorption mechanism involving dipole-dipole interactions between sorbent and sorbate is proposed. It is shown that the BET and Langmuir theories can not be fully applied to the methyl iodide sorption on zeolites. The justification of introduction of an effective surface area of sorbed molecules for the purpose of determining the specific surface of sorbents is discussed. The effective surface area of methyl iodide on zeolites was determined.

The sorption of methyl iodide as a typical dipole which may be bound to the aluminosilicate framework provides information on dipole-dipole interaction at boundary surfaces, a possibility of checking the former studies on the inapplicability of the BET adsorption theory to the case where sorbate molecules represent typical dipoles, as well as a determination of the effective surface area of CH_3I molecules sorbed on synthetic zeolites. From the point of view of nuclear chemical engineering, sorption of methyl iodide is of great interest, because $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ is one of pile waste gases.

EXPERIMENTAL RESULTS

Results on the sorption were obtained by the classical McBain-Bacr method. A quartz spiral of a sensitivity of 5×10^{-7} g was used to determine the quantity of sorbed gas or vapour as a function of pressure. Pressure was determined with a mercury manometer and a cathetometer with an accuracy to within 1×10^{-3} mm Hg. The system was thermostatted by means of a cryostat to within $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

The sorbent — a zeolite in the form of pellets as provided by the British Drug Houses — was prepared by outgassing in a vacuum of 10^{-5} mm Hg at a temperature of 400°C for 7–12 hours. The sorbates used were deionized water of a resistance of 14 M Ω cm, and BDH methyl iodide and alcohols subjected to repeated fractional purification.

The sorption of water, methanol, ethanol and methane on a 5A zeolite as well as that of methyl iodide on 4A, 10X and 13X zeolites were investigated. Corresponding isotherms are shown in Figs. 1 and 2. On the basis of these results we determined the sorption capacities of the zeolites under consideration, as well as the number of sorbate molecules sorbed per one zeolite cage. The results obtained are presented in Tables Ia and Ib.

Figure 3 shows the isotherms of the methyl iodide sorption on the 5A, 10X and 13X zeolites in the BET and Langmuir coordinates.

From the above mentioned results the following facts may be summarized:

- Methyl iodide is sorbed to a somewhat lesser degree than water and alcohol, but the sorption is still unexpectedly high;
- The methyl iodide sorption on a 5A zeolite is nearly the same as that on a 13 X zeolite and somewhat lower than that on a 10 X zeolite;
- The number of CH_3I molecules sorbed in one zeolite cage is somewhat smaller than that of ethanol, although the surface area of the ethanol molecules, as calculated from the density in liquid state, is larger than that of the CH_3I molecules;
- The applicability of the BET multimolecular adsorption layer theory is limited, which is in accordance with our previous inferences.¹

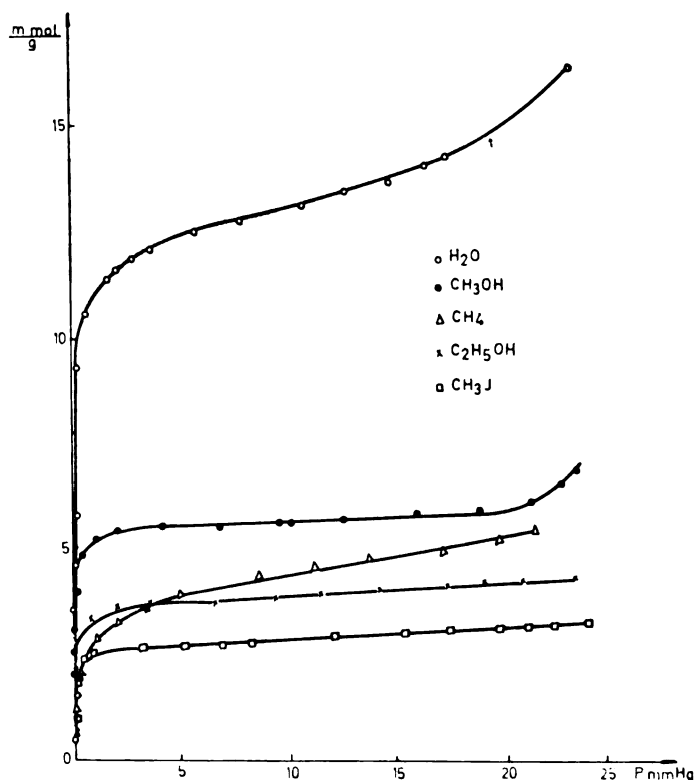


Fig. 1. Sorption isotherms of water, methanol, ethanol, methane and methyl iodide for zeolite 5A

TABLE I

a) Sorption capacity of zeolites for methyl iodide

Zeolite	g sorbate g sorbent	mmol sorbate g sorbent	No. of sorbate molecules per cage
4A	0.03223	0.226	—
5A	0.45300	3.191	9
10X	0.53928	3.800	49
13X	0.45175	3.183	42

b) Sorption capacity of zeolite 5A for H₂O, CH₃OH, C₂H₅OH, and CH₃I

	$\frac{\text{g sorbate}}{\text{g sorbent}}$	$\frac{\text{mmol sorbate}}{\text{g sorbent}}$	No. of sorbate molecules per cage
CH ₃ I	0.45300	3.191	9
CH ₃ OH	0.32909	10.273	18
C ₂ H ₅ OH	0.10493	4.230	11
H ₂ O	0.20397	16.317	27

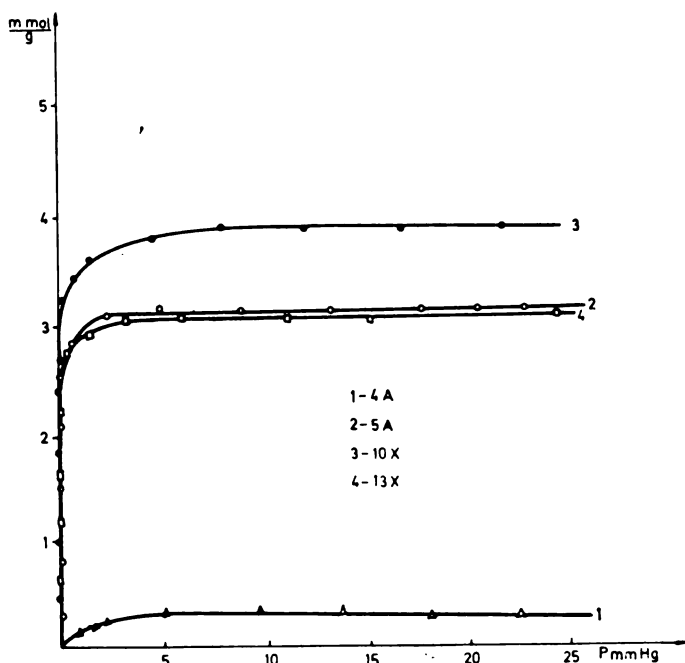


Fig. 2. Sorption isotherms of methyl iodide for zeolites 4A, 5A, 10X and 13X

TABLE II

Surface areas of sorbed molecules (in Å²)

	Area calcd. from density of liq. phase	No. of molecules per cage	“Effective” surface areas of sorbed molecules
H ₂ O	10.5	24	14.1
CH ₃ OH	18.1	16	21.2
C ₂ H ₅ OH	23.1	10	33.9
CH ₃ I	26.4	9	37.7
CH ₄	18.1	13	24.0

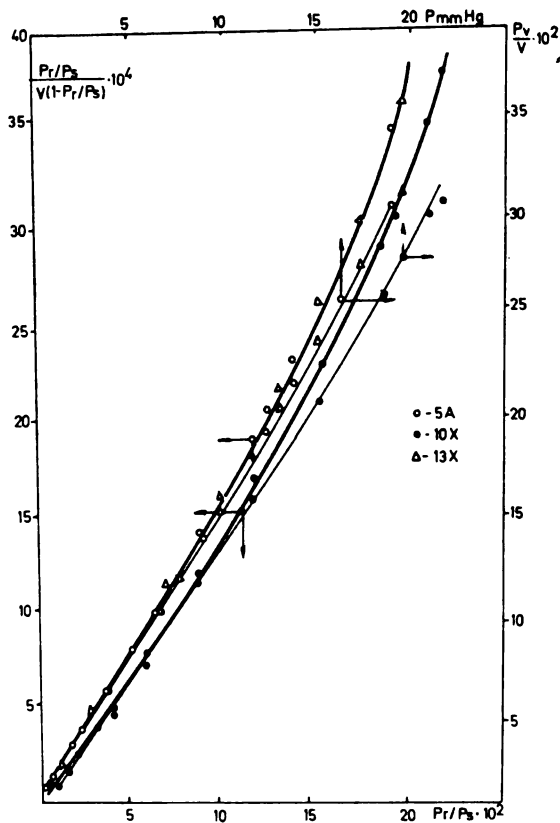


Fig. 3. Sorption isotherms of methyl iodide for zeolites 5A, 10X and 13X given in BET and Langmuir coordinates

DISCUSSION

From the results presented we may draw the following conclusions on the nature of interaction and the state of zeolite surface.

The nature of binding of water and ethanol molecules to the sorbent has been investigated mostly by infrared spectroscopy. The results obtained by Frohnsdorff and Kington² show that the deformation of bond angle is unchanged with respect to free water and ice. According to the authors, the deformation of the valence bond is due to the formation of a hydrogen bond between sorbent and sorbate. Zhdanov *et al.*^{3,4} and some other authors attribute the valence shift to the coordination binding to cations and to the formation of hydrogen bonds between sorbate molecules. Some recent NMR investigations⁵ have demonstrated the existence of all the three types of interaction in sorption, viz. covalent binding of sorbate to cation, the formation of sorbent-sorbate hydrogen bonds, and the formation of sorbate-sorbate hydrogen bonds.

The methyl iodide sorption has not been investigated by the IR and NMR techniques, hence for the present it is not known whether it involves

a cation-sorbate coordination binding. However, since the evaluated specific surface areas and adsorption capacities of the 5A and 13X zeolites are approximately the same, although the number of equivalent cations in the 13X zeolite is larger by a factor of 3, it is evident that their number has no effect on methyl iodide sorption. On the basis of this the methyl iodide sorption on zeolite may be attributed to a sorbent-sorbate dipole-dipole interaction.

The BET and Langmuir's theories are certainly of limited applicability, which has also been indicated by the results of our previous studies.¹ The latter theory is favoured by the fact that it points out a greater discreteness of active centres and an increased significance of the potential field inside zeolite cage in the sorption process. However, although Langmuir's theory is qualitatively consistent with the experiment, the departures of the specific surface areas from values derived by nitrogen sorption amount to as much as 35%. This discrepancy is due not only to the uncertainty in the method but also to incorrectly determined surface areas of sorbed molecules.

A most frequently used method for the determination of the surface areas of molecules appears to be a packing on the surface like that in the liquid or solid states. The surface area value per molecule is calculated from the known density in the liquid or solid states. Such a determination, however, implies two serious misconceptions. Namely, as a matter of fact, firstly, a tridimensional package in the bulk of liquid is, for purely topological reasons, much more compact than a two-dimensional one at a boundary surface and, secondly, the character and intensity of the intermolecular interaction responsible for packing by surface action vary considerably.

Many authors assume that a two-dimensional van der Waals equation of state might be derived which would describe more appropriately the state of a sorbate at the boundary surface of a solid phase than does the BET theory.⁷

The values of molecular surface areas determined from the constants of this equation are closer to the actual ones but differ from those determined from the density of the liquid or of the crystal. However, great experimental difficulties are encountered in deriving parameters which would satisfy such a two-dimensional equation. In general, even for the case of a very simple molecule such as the H₂O molecule, values ranging from 9.6 Å² to 14.8 Å² ^{7,9,12,14} have been proposed.

From our previous studies^{1,5} and the results reported in the present paper it follows that the uncertainty in determination of the surface area of a molecule might be substantially reduced by introducing an „effective surface area of molecules“ which would, among other things, take into account a „packing factor“. The „packing factor“ involves a topological component and a component associated with real deformations of molecules on the sorbent surface. The topological component treats sorbed molecules as incompressible geometric bodies that are closest to the shape of a free molecule. Sorbent pores are also approximated by the shapes of geometric bodies, depending on the crystal structure. A most convenient molecular arrangement resulting in a highest packing density is to be determined for a given boundary surface. If the total covered surface area is divided by the number of sorbed molecules, an average or „effective topological surface

area" covered by one molecule is obtained. Thus the „effective surface area“ contains in part also a portion of the surface area which is not covered by the molecule, but this portion is too small to allow other molecules to be sorbed on it. Since the „packing effect“ increases with increasing diameter of sorbent molecules, the extraordinarily large errors in determination of the specific surface area of highly porous substances may be accounted for.

This model gives good results for inert molecules, which are only slightly deformed at a boundary surface. Among the gases used, methane exhibits properties closest to this. Its deformation in the direction of ellipsoid is smaller than 0.2 \AA^2 . Taking this value into account and approximating the zeolite cavity by a sphere 11.44 \AA in diameter, it has been demonstrated on a model that a total of 13 methane molecules may be packed on the surface of one zeolite cage under most favourable conditions. From a derived absolute surface area of the zeolite cage, 317 \AA^2 , which is close to the actual one, an „effective surface area“ of 24.0 \AA^2 may be assigned to one methane molecule, since the intermolecular action between the sorbent surface and methane molecules is weak. This value may be used for all porous substances the pore diameter of which does not exceed 100 \AA , with an accuracy to within 3%. The „effective surface area“ for sorbents with large pores approaches a value derived from the packing density in the liquid or solid states, 18.1 \AA^2 , and requires corresponding determinations.

The sorption of molecules which are not inert is performed by a deformation of their electron clouds and an alteration of their ionic radii on the crystal surface. This phenomenon leads to a change in radius of the equipotential surface, which renders the determination of the effective surface area more complex. In determining an „effective surface area“ in the case of such molecules, first a free model should be established, and only on the basis of a strictly defined position of molecules on the sorbent surface a topological packing is carried out, taking into account that a change in the model may occur by the action of neighbouring molecules. „Effective surface areas“ of molecules determined in such a way are of a more limited applicability than those of inert molecules, because, in addition to limitations imposed by the character of porosity, they are applicable only to sorbents of a similar chemical nature.

An analysis made on the basis of measured heats of water and alcohol sorption on a 5A zeolite shows that such a conclusion is justified. A measured value of the water and alcohol sorption heat amounts to 50.2—66.9 kJ. Corresponding lengths of the $\text{O} \cdots \text{H}$ bond are 1.5 \AA , hence the ionic radius of oxygen of the aluminosilicate framework is reduced from 1.35 to 0.74 \AA^{12} due to the formation of a hydrogen bond to the sorbent. The value of the new radius of the zeolite cage is 6.0 \AA , hence the size of the equipotential surface in the cage is increased from 317 to 339 \AA^2 . A molecular packing may be carried out on a model according to the structure of polar molecules sorbed on the boundary surface. By such an analysis the number of molecules in a monolayer per cage has been found, on the basis of which the „effective surface areas“ of sorbed molecules have been calculated. The results obtained are presented in Table II. They may be used for all sorb-

ents of structural type III¹ the pore diameter of which does not exceed 100 Å with an error lower than 5%.

The less tight packing of CH₃I molecules in a monolayer indicates that the methyl iodide sorption is of a considerably more pronounced dipolar character.

From the obtained results on „effective surface areas“ of molecules (*i. e.* from a comparison with values commonly used in determining surface areas) with corrections proposed in our earlier paper¹, it is evident that the criteria proposed are acceptable, if an accurate determination of surface areas for porous sorbents is to be made.

ИЗВОД

СОРПЦИЈА МЕТИЛЈОДИДА НА СИНТЕТИЧКИМ ЗЕОЛИТИМА.
ЕФЕКТИВНЕ ПОВРШИНЕ СОРБОВАНИХ МОЛЕКУЛА

ДРАГОМИР Б. КАРАУЛИЋ, СЛОБОДАН И. МАЦУРА, МИЛЕНКО В. ШУШИЋ
и ДУШАН Р. ВУЧЕЛИЋ

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

Извршена су испитивања сорпције метилјодида на зеолицима 4А, 5А, 10Х и 13Х. Показано је да је сорпциони капацитет веома висок и истог реда величине као за воду и алкоhole. Предложен је сорпциони механизам у виду дипол-диполне интеракције сорбент-сорбент. Показано је да се теорије В.Е.Т.-а и Langmuir-а не могу у потпуности применити за сорпцију метилјодида на зеолицима. Дискутована је основаност увођења ефективне површине сорбованих молекула за одређивање специфичних површина сорбената. Одређена је ефективна површина метилјодида сорбованог на зеолицима.

(Примљено 15. марта 1975; ревидирано 17. децембра 1976)

REFERENCES

1. D. Vučelić, M. Šušić, D. Karaulić, *This Journal*, **36**, 243 (1971)
2. G. I. Frohnsdorff, G. L. Kington, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **247** A, 469 (1958)
3. S. P. Zhdanov, A. V. Kiselev, V. I. Lygin, M. E. Ovsepyan, T. I. Titova, *Zh. Fiz. Khim.*, **39**, 2454 (1965)
4. S. P. Zhdanov, A. V. Kiselev, V. I. Lygin, T. I. Titova, *Ibid.*, **38**, 2408 (1964)
5. M. Šušić, D. Vučelić, S. Paušak, D. Karaulić, V. Vučelić, *J. Phys. Chem.* **73**, 1975 (1969)
6. B. Harris and P. H. Emmett, *Ibid.*, **53**, 811 (1949)
7. J. H. de Boer, „*The Dynamical Character of Adsorption*“, Clarendon Press, Oxford 1953, pp. 170, 171
8. H. K. Livingstone, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 569 (1944)
9. M. M. Dubinin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 209 (1964)
10. S. Ross, J. P. Oliver, „*On Physical Adsorption*“, John Wiley and Sons, New York, 1952
11. W. D. Harkins, „*The Physical Chemistry of Surface Films*“, Reinhold, New York 1952
12. K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6480 (1955)
13. A. V. Kiselev, I. I. Yashin, „*Gas-adsorptionsnaya khromatografiya*“, Izd-vo Nauka, Moscow 1967, p. 21
14. S. Brunauer, „*The Adsorption of Gases and Vapors*“, University Press, Princeton 1945, p. 595

INVESTIGATION OF THE ELECTRIC CONDUCTIVITY
OF PROMOTED ZnO-CuO-Cr₂O₃ CATALYSTS
FOR WATER GAS SHIFT REACTION

PAULA S. PUTANOV, ŽARKO D. JOVANOVIĆ, ANA V. TERLECKI-BARIČEVIĆ
and MILAN Ž. AČIMOVIĆ

*Department of Catalysis, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy,
Studentski trg 16, 11000 Belgrade*

(Received 15 July 1976; revised 9 November 1976)

The electric conductivity of the ZnO-CuO-Cr₂O₃ system and its catalytic activity in the water gas shift reaction were essentially influenced by the method of promotor introduction in the catalysts. The oxides of Al, Mg and Mn added to the basic mass of the catalysts in the form of already prepared samples, have not influenced visibly the change of electric conductivity and catalytic activity of the system, as a whole, at the temperatures of thermal treatment. The same oxides introduced by co-precipitation with hydroxides of Zn, Cu and Cr have produced different changes of the investigated properties of the catalyst, depending on the nature of promotors.

In order to achieve a better understanding of the influence of some structural promotors introduced into the ZnO-CuO-Cr₂O₃ catalyst for water gas shift reaction, on the semiconducting characteristics of the system as a whole, the investigations of electric conductivity and catalytic activity of the catalyst samples promoted with manganese, magnesium and aluminium, have been carried out.

EXPERIMENTAL

Catalyst samples without promotors were synthesized by co-precipitation of zinc-copper and chromium hydroxides from the corresponding ammonium nitrate solutions. The obtained hydroxide mixture was washed with distilled water until the complete separation of nitrate was reached; after this, the mixture was dried and calcined gradually up to 340°C in air.¹

Promotors were introduced into the catalyst in two different ways:

1. By homogenization of calcined powder of the unpromoted sample (in dry form) with the already formed magnesium oxide (No. 2), alumina (No. 3) and manganese oxide (No. 5). The quantity of oxide, introduced as promotor, was 3 wt. %.
2. By precipitation of hydroxide promotors together with zinc, copper and chromium hydroxides, under identical experimental conditions, as in the case of unpromoted sample. In this way, aluminium (No. 51) and manganese (No. 52) were introduced as promotors.

For comparison, separate precipitations of zinc, copper and chromium hydroxides with aluminium or manganese were done also. The quantities of elements introduced as promotors, both in the three-component system and in each oxide, have been calculated to be 3% (w) in respect to the dry oxide mass.

The phase composition of samples was determined by the X-ray powder method. Cu-K α rays and a Ni filter were employed.

The catalytic activity of the synthesized samples in the water gas shift reaction was investigated in an integral reactor, within the temperature range of 180–260°.²

The measurements of electric resistance of the samples, fixed in a holder between two platinum plate electrodes, were performed by means of the compensation method, with 4 V, d.c.

The programme of electric conductivity measurements was identical for all investigated catalyst samples, and consisted of the following: the tablet of unreduced catalyst samples, previously heated at 340° in air, was gradually heated up to 350° in a vacuum and kept at this temperature until a constant value of resistance was reached.

The samples were gradually cooled in vacuo, and resistance values were followed after each 50°. A small flow of hydrogen was passed through the cell at the temperature of 50° and the resistance was measured during the heating up to 350° and cooling of the tablet. The cell was then being evacuated, the procedure of heating and cooling repeated in a flow of a gaseous mixture of the composition 60% H₂, 30% CO and 10% N₂.

Samples of pure copper oxide and copper oxide promoted with manganese and aluminium by co-precipitation, after the reduction by hydrogen and its evacuation, were exposed to reoxidation in an air flow and resistance changes were observed during the processes of tablet heating and cooling.

RESULTS AND DISCUSSION

Plots of the logarithm of electric conductivity, σ , vs. reciprocal temperature for the unpromoted sample of the ZnO-CuO-Cr₂O₃ catalyst and for the promoted ones obtained by homogenization of calcined powder of the unpromoted sample with metal oxide powder are shown in Fig. 1.

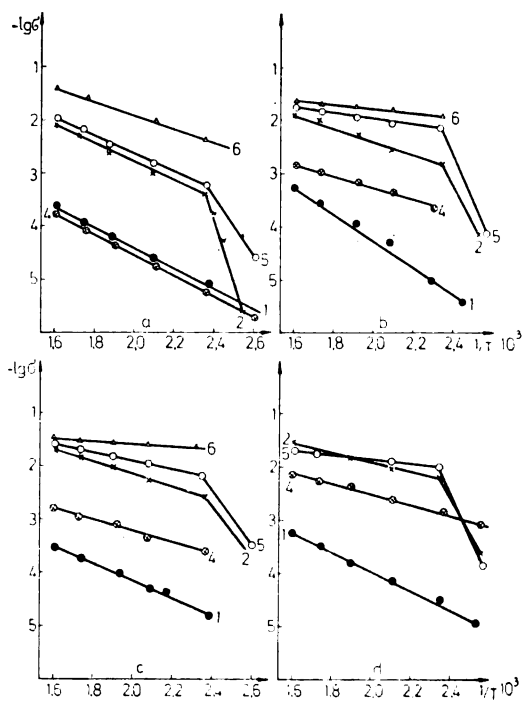


Fig. 1. Plots of $\lg \sigma$ vs. $1/T$. a. unpromoted sample; b. the sample No. 2; c. the sample No. 3; d. the sample No. 5. 1. vacuum; 2. hydrogen (heating); 3. hydrogen (cooling); 4. vacuum; 5. mixture (heating); 6. mixture (cooling)

Electric conductivity measured in vacuum for the samples of catalysts promoted by mechanical stirring with alumina, magnesium or manganese oxides differs slightly from the σ of the unpromoted sample. Slight differences between the activation energies of conduction of the samples promoted with different oxides, have been noticed (Table I). The obtained results indicate that at the temperatures, at which additional treatment of the catalyst had been carried out, in interaction of promoters or their incorporation into the lattice of catalysts' basic components, did not occur.

TABLE I
Activation energy of conduction

Sample number	Promotor added	E , eV in vacuum	
		Before the treatment in H_2	After the treatment in H_2
Unpromoted	—	0.79	0.80
2	MgO	0.86	0.45
3	Al ₂ O ₃	0.70	0.41
5	MnO ₂	0.65	0.33
51	Mn	0.80	0.80
52	Al	1.10	0.77

During the heating of all samples in hydrogen, a sharp rise of σ in the temperature range of 150—180° was observed. The phenomenon can be explained by hydrogen chemisorption in the ionized form, which has led to the increase of a number of charge carriers in the ZnO-CuO-Cr₂O₃ system, in which, due to a large share of zinc oxide, the electronic conductivity mechanism prevails. Above this temperature, the nonionized form of hydrogen can be adsorbed on zinc oxide. The mild increase of σ at higher temperature, may be ascribed to the temperature coefficients of conductivity itself, or to the changes which occurred in the structure of the catalyst surface due to the reduction of copper oxide.^{3,4} The electric conductivity measured in vacuum, after the evacuation of hydrogen, was similar to the previous conductivity for unpromoted catalyst, while on the promoted samples both the increase of conductivity and the decrease of activation energy of conduction, were observed. This explains the changes arisen in the catalyst surfaces during their treatment in hydrogen.

Catalysts obtained by co-precipitation of manganese or aluminium with the basic catalyst components, differ in values and mode of electric conductivity change, compared with both the unpromoted catalyst and with the ones in which promoters were introduced in the form of already formed oxides.

Plots of σ vs. reciprocal temperature for these samples, are shown in Fig. 2. Electric conductivity of this group of catalysts measured during activation in vacuum, was lower compared with the values obtained for the previous samples.

On the sample promoted with manganese in the gaseous mixture atmosphere (Fig. 2a) a sharp increase of σ at lower temperatures was observed, compared with the sample promoted with aluminium (Fig. 2b).

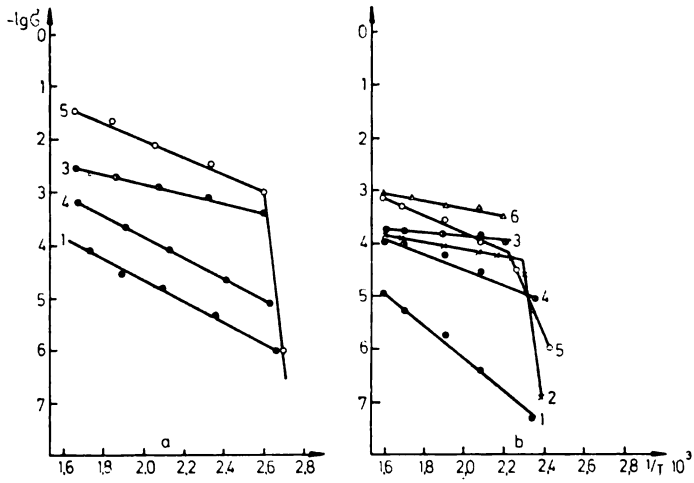


Fig. 2. Plots of $\lg \sigma$ vs. $1/T$. a. the sample promoted with manganese (No. 52); b. the sample promoted with aluminum (No. 51). 1. vacuum; 2. hydrogen (heating); 3. hydrogen (cooling); 4. vacuum; 5. mixture (heating); 6. mixture (cooling)

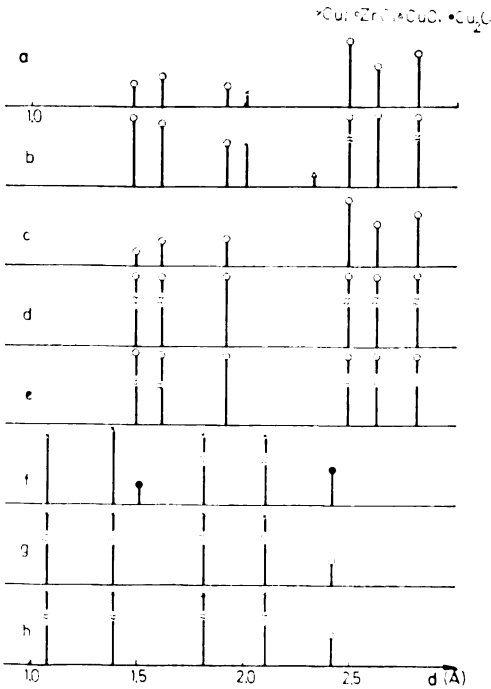


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of reduced samples: a. No. 51; b. No. 52; c. $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$; d. $\text{ZnO-Mn}_x\text{O}_y$; e. ZnO ; f. $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$; g. $\text{CuO-Mn}_x\text{O}_y$; h. CuQ

The value of σ in the gaseous mixture for the sample promoted with manganese, is for two orders of magnitude above the conductivity of the sample promoted with aluminium.

Reduction by hydrogen has led to the increase of σ measured in vacuum, in the case of both samples.

X-ray diffraction patterns of the samples promoted by precipitation with aluminium (Fig. 3a) and manganese (Fig. 3b), previously reduced by hydrogen at 220°, are shown in Fig. 3. Relative intensities of characteristic lines for zinc oxide and elemental copper are higher in the reduced sample promoted with manganese, which indicates a higher degree of zinc oxide crystallization and a larger share of the reduced copper in the sample.

The temperature dependence of σ for pure ZnO (Fig. 4a), ZnO promoted with aluminium (Fig. 4b) and manganese (Fig. 4c), is shown in Fig. 4.

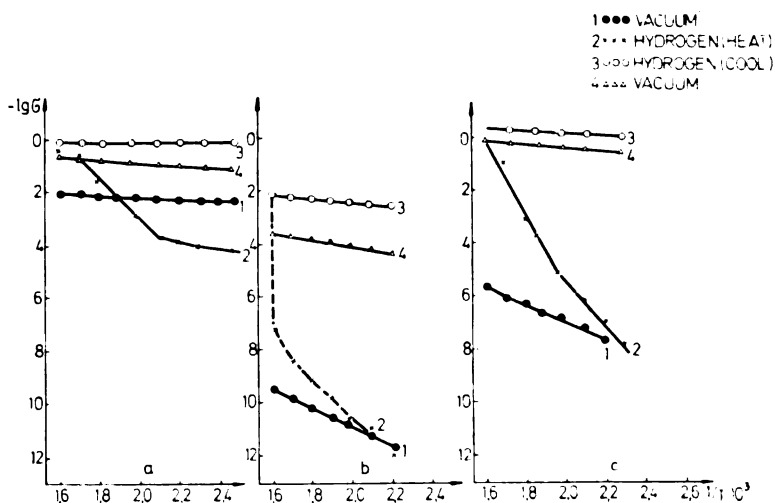


Fig. 4. Plots of $\lg\sigma$ vs. $1/T$. a. ZnO; b. ZnO-Al₂O₃; c. ZnO-Mn₂O₃

Hydrogen chemisorption on pure ZnO occurs in the range of higher temperatures, with respect to the three-component ZnO-CuO-Cr₂O₃ catalysts. Introduction of aluminium has caused a decrease of zinc oxide electric conductivity measured in vacuum, as well as the abrupt increase of conductivity at temperatures above 205° in hydrogen, which was strongly expressed at 350°, at which temperature a resistance stabilization was reached.

Dehydration of aluminium hydroxide precipitated together with zinc hydroxide was not completed at 340°, during the previous thermal treatment. Water molecules, present in the system, can be dissociatively adsorbed on the Zn⁺Zn⁺ ion pair site.⁵ Adsorption of hydroxyl groups has reduced the number of free electrons in the system, therewith, the electric conductivity as well. Desorption of water on higher temperatures has led to the sharp increase of σ . After hydrogen evacuation, the conductivity measured in vacuum, was increased for several orders of magnitude compared to the initial one; however, these values are lower in the whole in-

vestigated temperature interval, than the conductivity of pure zinc oxide or zinc oxide promoted with manganese.

The unreduced sample of zinc oxide promoted with manganese (Fig. 4c) has a lower σ than pure ZnO. Treatment by hydrogen has led to the sharp increase of σ . A pronounced conductivity of this sample was observed even after hydrogen evacuation.

The results of the X-ray diffraction analysis of the reduced samples at 220° (Fig. 3) have shown that the relative intensity of the characteristic lines for zinc oxide are lower in the sample with aluminium (Fig. 3c) compared to the intensities obtained for the pure zinc oxide sample (Fig. 3e) as well as for the zinc oxide sample promoted with manganese (Fig. 3d). Except of characteristic lines for the pure ZnO, no other lines are identified on the X-ray graphs, for all the three samples.

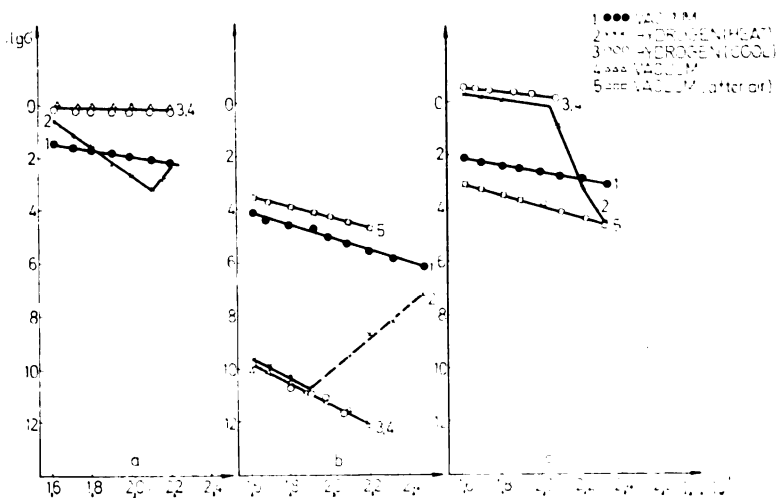


Fig. 5. Plots of $\lg \sigma$ vs. $1/T$. a. CuO; b. CuO-Al₂O₃; c. CuO-Mn₂O₄

The temperature dependence of σ for pure copper oxide and copper oxide promoted with aluminium and manganese, are shown in Fig. 5. Chemisorption of hydrogen on the pure copper oxide (Fig. 5a) up to 205° has caused a decrease of σ due to the decrease of cation vacancies in copper oxide, as a semiconductor of the p -type. During further increase of temperature, the reduction of copper oxide by hydrogen, caused the increase of electric conductivity.⁶

Copper oxide promoted with aluminium (Fig. 5b) has behaved as a semiconductor of the p -type in all the atmospheres and in the whole investigated temperature range. Hydrogen chemisorption has caused the decrease of σ of samples, while the repeated reoxidation led to the increase of its σ .

The presence of manganese (Fig. 5c), contrary to the effect of aluminium, has accelerated the process of copper oxide reduction, almost at 205° in hydrogen atmosphere. Very high values of σ were obtained with slight changes after hydrogen desorption.

X-ray analysis of the reduced samples of pure copper oxide and the copper oxide promoted with aluminium and manganese (Fig. 3h, 3f and 3g, respectively) has shown that the relative intensities of the characteristic lines for elemental copper are lowest in the sample with aluminium. It points out that the presence of aluminium has inhibited the copper oxide reduction.

The plots of σ vs. reciprocal temperature for the pure chromium oxide, chromium oxide promoted with aluminium and manganese, are given in Fig. 6a, 6b, and 6c, respectively.

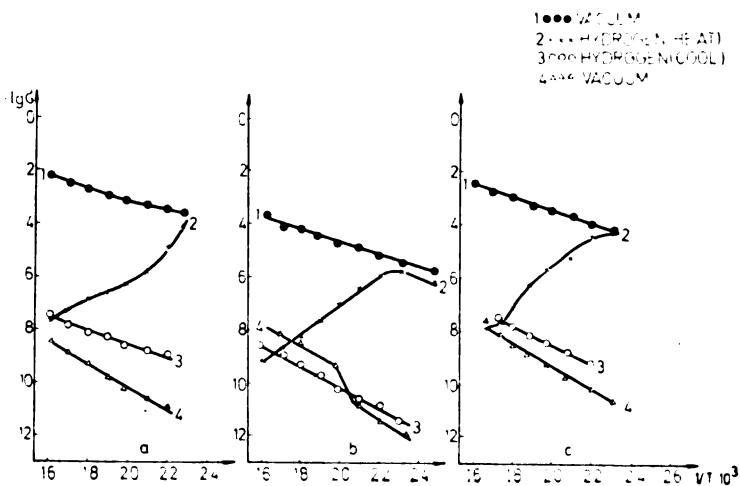


Fig. 6. Plots of $\lg \sigma$ vs. $1/T$. a. Cr_2O_3 ; b. $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$; c. $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$

Electric conductivity of chromium samples promoted with aluminium and manganese, is very close to the one of the pure chromium oxide, both regarding the values and the manner of conductivity changes in dependence on temperature and atmosphere, in which the measurements have been done.

During the sample treatment by hydrogen, σ decreases because of the separation of nonstoichiometric oxygen from chromium oxide, which leads to the decrease of cation defects in the catalyst structure, as well as to the approach to the stoichiometric oxide having a n -type of conductivity.

The conductivity measured on chromium trioxide belongs to the amorphous phase of this oxide, regarding the fact, that chromium trioxide crystallizes at temperatures higher than the ones, at which the samples have been formed and σ measured. This conclusion was confirmed by the results of X-ray diffraction analysis.

The degree of carbon monoxide — carbon dioxide conversion for the investigated samples of catalysts, measured in an integral reactor within the temperature range of 180° — 260° , is shown in Table II. The greatest conversion of carbon monoxide was obtained for the unpromoted sample, as well as for the sample synthesized by co-precipitation of basic compo-

nents with manganese. The latter has the highest thermal stability. Promotors introduced by means of mechanical mixing do not have a significant effect on the catalytic activity.

TABLE II

Degree of carbon monoxide conversion for the investigated catalysts

Sample number	Conversion degree, %	Sample number	Conversion degree, %
Unpromoted	98.5	51	80.4
2	97.8	52	98.9
3	97.5		

CONCLUSION

The electric conductivity of the ZnO-Cr₂O₃-CuO system and its catalytic activity in the water gas shift reaction are essentially influenced by the method of promotor introduction in the catalysts.

The oxides of Al, Mg and Mn added to the basic mass of the catalysts form of already prepared samples, are not influenced visibly by the change of electric conductivity and catalytic activity of the system as a whole at the temperatures of thermal treatment.

The same oxides introduced by co-precipitation with hydroxides of Zn, Cu and Cr produce different changes of the investigated properties of the catalyst, depending on the nature of promotors.

The presence of aluminium leads to an increase of the copper oxide reduction temperature and to a lower crystallinity of ZnO, as well. These effects cause both the different character of electric conductivity changes with temperature, and considerably lower values of catalytic activity.

The presence of manganese facilitates the copper oxide reduction, and leads to the increase of the electric conductivity in donor gases, together with the increase of catalyst activity and thermal stability.

ИЗВОД

ИСПИТИВАЊЕ ЕЛЕКТРИЧНЕ ПРОВОДЉИВОСТИ ПРОМОТОРОВАНИХ ZnO-CuO-Cr₂O₃ КАТАЛИЗАТОРА ЗА КОНВЕРЗИЈУ УГЉЕНОМОКСИДА

ПАУЛА С. ПУТАНОВ, ЖАРКО Д. ЈОВАНОВИЋ, АНА В. ТЕРЛЕЦКИ-БАРИЧЕВИЋ И МИЛАН Ж. АЧИМОВИЋ

*Институт за хемију, технологију и металургију,
Одељење за катализу, Београд*

У циљу сагледавања у коликој мери елементи унети у својству структурних промотора у ZnO-CuO-Cr₂O₃ систем катализатора за конверзију угљенмооксида мењају полупроводничке карактеристике овог система у целини, извршена су испитивања електричне проводљивости и каталитичке активности узорака катализатора промоторованих манганом, магнезијумом и алуминијумом. На основу добијених резултата констатовано је да испитиване особине катализатора зависе од начина

уношења промотора у $ZnO-CuO-Cr_2O_3$ систем и од природе метала унетог у својству промотора. Оксиди алуминијума и мангана унести механичким мешањем са прахом непромоторованог катализатора, у испитиваном интервалу температура, нису видно променили полупроводничка и каталитичка својства система у целини. Уношење промотора (алуминијума и мангана) заједничким таложењем са хидроксидима цинка, бакра и хрома, довело је до промена електричне проводљивости и каталитичке активности катализатора. Промене испитиваних особина катализатора зависе од природе елемената унетих у својству промотора.

(Примљено 15. јула 1976; ревидирано 9. новембра 1976)

REFERENCES

1. P. Putanov, Ž. Jovanović, *This Journal*, **35**, 279 (1970)
2. Ž. Jovanović, M. Stefanović, *Hemijska industrija*, **27**, 231 (1973)
3. T. M. Yur'eva, G. K. Boreskov, V. Sh. Gruver, *Kinetics Catalysis (USSR)*, **10**, 862 (1969)
4. P. I. Kingsbury, H. Hertl, *J. Catal.*, **32**,[†]333 (1974)
5. G. Sengupta, H. S. Ahluwalia, S. D. Sen, *Ibid.*, **36**, 111 (1975)
6. Y. Kubokawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 739 (1960)

ИСПИТИВАЊЕ ЕЛЕКТРОДНОГ ПОТЕНЦИЈАЛА РАЗБЛАЖЕНИХ
АМАЛГАМА Zn, Cd, Pb и Bi У РАСТВОРИМА
НЕКОРЕСПОНДЕНТНИХ ЈОНОВА

ОЛГА С. ВИТРОВИЋ

*Технолошко-металуршки факултет Универзитета у
Београду*

(Примљено 27. октобра 1975; ревидирано 19. октобра 1976)

Испитивано је квази-реверсибилно понашање капљућних амалгамских електрода Zn, Cd, Pb и Bi у растворима некореспондентних јонских врста. Показано је да се, са малим изузетком, амалгамске електроде поменутих метала у растворима електропозитивнијих јонских врста (за концентрације веће од 10^{-3} односно 10^{-4} M) понашају као псеудо-реверсибилне металне електроде. Zn и Cd-амалгамске електроде у растворима Ni^{2+} и Co^{2+} јонова као и Bi-амалгамска електрода у растворима Ag^+ јонова следе псеудо-нернстовску зависност али нагиби добијених $E - \log C$ правих не одговарају реверсибилној двоелектронској односно троелектронској измени.

УВОД

У једном од ранијих радова¹ показано је да се у принципу квази-равнотежно понашање амалгама може добити у одсуству кореспондентних јонова ако је у раствору присутна нека електропозитивнија јонска врста у таквој концентрацији да се њена редукција одвија у условима потпуне дифузионе контроле, тј. брзином одређеном дифузионом граничном струјом. Да би се ти услови могли постићи потребно је да разлика потенцијала амалгама, који је у приелектродни слој раствора испустио кореспондентне јонове у некој коначној концентрацији и потенцијала који даје електропозитивнија врста када се сталожује у амалгаму у коначној концентрацији, буде довољно велика да се изађе изван области активационе контроле оба процеса. Ово је утолико лакше постићи уколико су процеси измене бржи тј. уколико је i_0 веће.

У литератури се може наћи већи број радова који се односе на корозију амалгама електропозитивнијом јонском врстом²⁻⁷ али ниједан од поменутих радова није усмерен ка систематском испитивању амалгамских електрода у смислу њиховог квази-равнотежног понашања у растворима некореспондентних јонова.

Приказани рад имао је за циљ да пронађе електропозитивније јонске врсте у којима се Zn, Cd, Pb и Bi амалгамске електроде понашају као реверсибилне електроде и на тај начин отвори могућност за примену оваквих електрода у аналитичке сврхе.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Испитивања електродних потенцијала разблажених капљућих амалгама Zn, Cd, Pb и Bi изведена су у растворима електропозитивнијих јонских врста чије су се концентрације кретале од $1 \cdot 10^{-4} M$ до $1 \cdot 10^{-1} M$. Као електролит коришћен је $0,1 M$ раствор K_2SO_4 , изузев за растворе сребра, бизмута и олова када се користио $0,1 M$ раствор KNO_3 , а мерења потенцијала изведена су за све концентрације у опсегу pH од 1 до 6.

Експериментална техника као и услови рада примењени за ова испитивања били су исти као и у претходном раду⁸ у коме је приказано испитивање електродних потенцијала истих капљућих амалгама у растворима кореспондентних јонова.

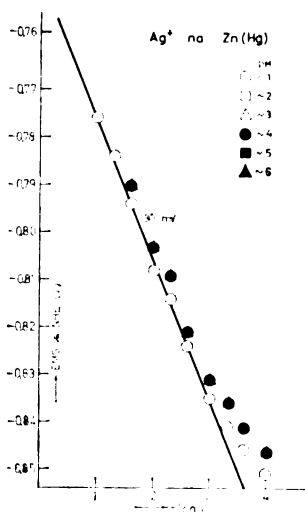
Дифузиони потенцијал на додиру електролита референтне електроде (засићена каломелова електрода) са електролитом у хелији, израчунат је за оба носеће електролита према Хендерсоновој једначини и пошто је мањи од $1 mV$, могао се занемарити.

РЕЗУЛТАТИ

I. Zn-амалгам

Потенцијали капљуће Zn-амалгамске електроде мерени су у растворима Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} јонова.

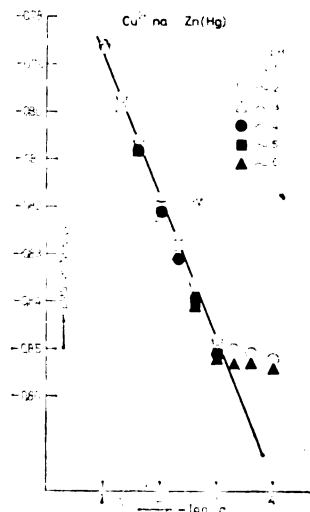
Промена корозионих потенцијала ове електроде у функцији концентрација Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} јонова и pH вредности од 1 до 6 приказана је илустрације ради на дијаграмима од 1 до 4.



Сл. 1 Fig.

Промена потенцијала Zn-амалгамске електроде у функцији концентрације Ag^+ јонова и pH.

Potentials of Zn-amalgam electrode as functions of Ag^+ ion concentrations and pH in solutions.



Сл. 2 Fig.

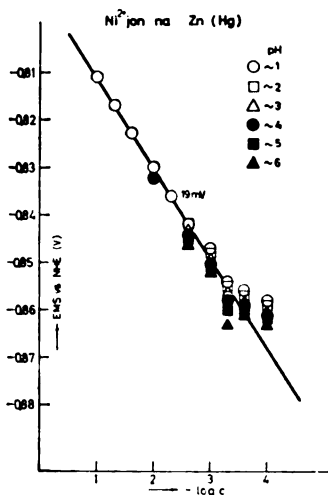
Промена потенцијала Zn-амалгамске електроде у функцији концентрације Cu^{2+} јонова и pH.

Potentials of Zn-amalgam electrode as functions of Cu^{2+} ion concentrations and pH in solutions.

На основу добијених експерименталних резултата може да се каже да Zn-амалгамска електрода следи псеудо-нернстовско понашање до концентрација 10^{-3} M за јонове бакра, гвожђа и бизмута, док за јонове сребра, олова и кадмијума ова зависност иде до концентрација $5 \cdot 10^{-4}$ M. Добијене вредности потенцијала практично су независне од рН.

Треба напоменути да су потенцијали у растворима фери, бизмут и оловних јонова мерени само на рН 1 односно 1 и 2, јер при већим вредностима рН, у зависности од концентрације, долази до таложења хидроксида. Из истог разлога потенцијали у растворима бакарних јонова нису мерени на рН 6.

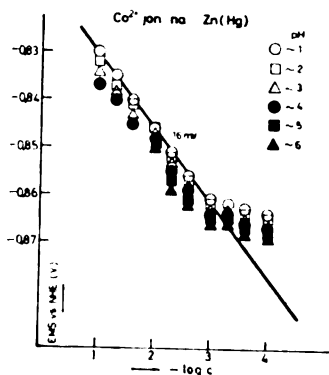
На основу статистичке обраде резултата добијене су вредности нагиба, m , криве $E - \log C$, који износе око 30 mV по декади, што одговара реверсибилним реакцијама двоелектронске измене која се успоставља између кореспондентних јонова у раствору произведених корозионом струјом и метала у амалгаму.



Сл. 3 Fig.

Промена потенцијала Zn-амалгамске електроде у функцији концентрације Ni^{2+} јонова и рН

Potentials of Zn-amalgam electrode as functions of Ni^{2+} ion concentrations and рН in solutions.



Сл. 4 Fig.

Промена потенцијала Zn-амалгамске електроде у функцији концентрације Co^{2+} јонова и рН

Potentials of Zn-amalgam electrode as functions of Co^{2+} ion concentrations and рН in solutions.

Статистички добијене вредности нагиба, m , приказане су у следећој табели:

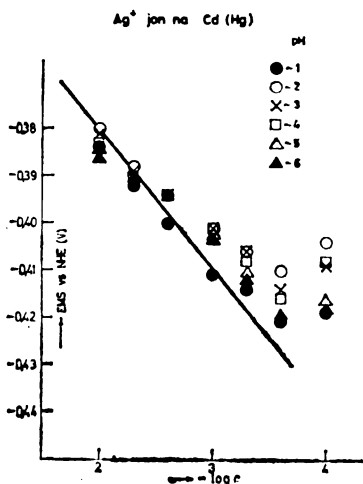
рН	Ag^+	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Bi^{3+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+} (mV)
1	29,7	27,8	28,8	27,1	30,2	29,1	18,5	15,6
2	29,7	30,5	—	—	29,4	28,5	18,1	15,1
3	29,7	30,6	—	—	—	28,5	18,4	14,7
4	29,7	31,2	—	—	—	25,6	19,7	14,1
5	29,7	31,8	—	—	—	25,6	19,7	15,8
6	29,7	—	—	—	—	26,5	18,7	15,8

Из дијаграма 3 и 4, који дају зависност корозионих потенцијала у функцији јонана Ni^{2+} и Co^{2+} , види се да ова електрода следи псеудо-нернстовску зависност у области већих концентрација од $10^{-3} M$ али да нагиби добијених правих (0,019 односно 0,015 V) не одговарају реверсибилној двоелектронској измени.

II. Cd-амалгам

Потенцијали капљуће Cd-амалгамске електроде мерени су у растворима јонана Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} .

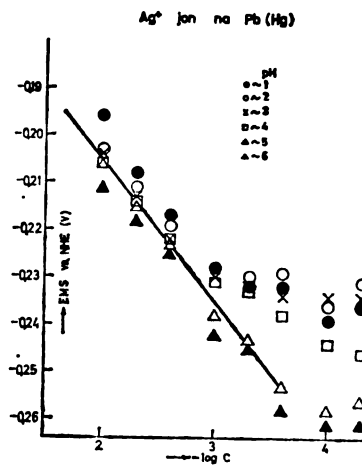
На дијаграму 5 приказана је промена корозионих потенцијала Cd-амалгамске електроде у функцији концентрације Ag^+ јонана при различитим вредностима pH. Промена корозионих потенцијала у растворима осталих јонана је врло слична.



Сл. 5 Fig.

Промена потенцијала Cd-амалгамске електроде у функцији концентрације Ag^+ јонана и pH

Potentials of Cd-amalgam electrode as functions of Ag^+ ion concentrations and pH in solutions.



Сл. 6 Fig.

Промена потенцијала Pb-амалгамске електроде у функцији концентрације Ag^+ јонана и pH

Potentials of Pb-amalgam electrode as functions of Ag^+ ion concentrations and pH in solutions.

Из дијаграма се види да Cd-амалгамска електрода следи псеудо-нернстовску зависност до концентрација $10^{-3} M$ по поменутом јону. Добијене вредности потенцијала практично не зависе од pH.

Статистички добијени нагиби криве $E - \log C$ за све испитиване јонане приказани су на следећој табели:

pH	Ag^+	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Pb^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	(mV)
1	27,8	25,1	28,0	24,2	4,2	3,0	
2	27,5	23,8	28,4	24,2	4,7	2,9	
3	26,6	22,6	—	24,2	3,7	4,4	
4	25,8	23,5	—	25,2	2,8	4,4	
5	24,0	23,8	—	24,6	3,9	4,4	
6	24,8	—	—	—	4,1	4,4	

Види се да нагиби теже вредности од 30 mV по декади, што би одговарало реверзибилним реакцијама двоелектронске измене. Међутим, ова се вредност ни у једном случају не достиже у потпуности а и расипање тачака је веће него у случају Zn-амалгама.

У растворима Ni²⁺ и Co²⁺ јонова Cd-амалгамска електрода следи псеудо-нернстовску зависност у области већих концентрација од 10⁻⁴ M али ни овде као и код Zn-амалгамске електроде, нагиби добијених правих не одговарају реверзибилној двоелектронској измени. Добија се извесна мала рН-зависност.

Очигледно је да су у случају Cd-амалгамске електроде као и Zn-амалгамске електроде када су у питању кобалтови и никлови јонови, потенцијали одређени корозијом помоћу неког другог деполаризатора. До овога долази вероватно због тога што су процеси редукције никла и кобалта сувише спори, тако да су струје редукције ових јонова мање од струја нечистоћа.

III. Pb-амалгам

Мерени су корозиони потенцијали Pb-амалгамске електроде у растворима Ag⁺ и Cu²⁺ јонова. На дијаграмима 6 и 7 приказани су корозиони потенцијали у функцији концентрације сребрових и бакарних јонова при различитим рН-вредностима. Види се да при рН од 1 до 4 за концентрације мање од 10⁻³ M долази до одступања тако да испитивана Pb-амалгамска електрода не следи псеудо-нернстовску зависност. У овој области концентрација, утицај водоничне корозије је јасно изражен. При већим рН вредностима (рН 5 и 6) утицај водоничне корозије је смањен тако да испитивана електрода следи псеудо-нернстовско понашање све до концентрације 10⁻⁴ M, после које долази до изражаја корозија изазвана кисеоником или другим присутним нечистоћама.

Добијене вредности потенцијала у области псеудо-нернстовског понашања показују извесну зависност од рН, која је нешто изражајнија у случају Cu²⁺ јонова. Ово се може приписати утицају водоничне корозије.

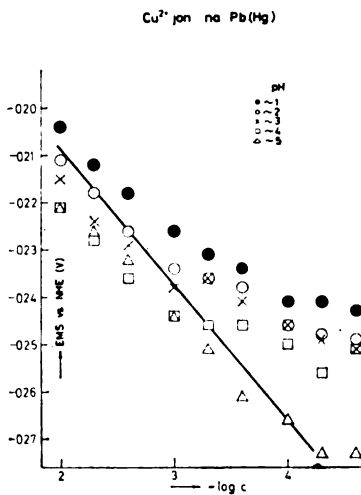
Статистички добијени нагиби $E - \log C$ криве за испитиване јонове теже вредности од око 30 mV по декади (за концентрације веће од 10⁻³ M односно 10⁻⁴ M) што одговара реверзибилним реакцијама двоелектронске измене и приказани су у следећој табели:

рН	Ag ⁺	Cu ²⁺	(mV)
1	28,1	25,8	
2	26,9	26,8	
3	27,1	25,8	
4	26,0	23,8	
5	27,8	23,9	
6	25,8	—	

IV. Bi-амалгам

Мерени су корозиони потенцијали Bi-амалгамске електроде у растворима Ag⁺ и Cu²⁺ јонова.

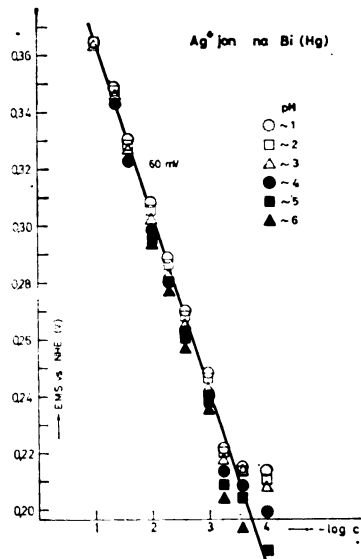
На дијаграму 8 приказани су корозиони потенцијали Vi-амалгамске електроде у функцији концентрације Ag^+ јонова при рН вредностима од 1 до 6. Из дијаграма се види да Vi-амалгамска електрода следи псеудо-нернстовску зависност до концентрације $2,5 \cdot 10^{-4}$ M. Нагиб добијене праве међутим, износи 60 mV, што одговара реверсибилној реакцији једно-електронске измене. Према томе за разлику од до сада испитиваних амалгама, корозијом се овде ствара само Vi^+ јон. Ово је у сагласности са радовима Городечког и Лосева⁶ и Ловречека и Мак-јавића¹⁰ који независно један од другог долазе до закључка да је електрохемијска реакција растварања и таложења бизмута у киселој средини вишестепена, при чему је најспорији ступањ $\text{Vi}^+ - e \rightarrow \text{Vi}^{2+}$. Ово у исто време даје и одговор зашто се у овом случају ствара јон Vi^+ који одлази са електроде.



Сл. 7 Fig.

Промена потенцијала Pb-амалгамске електроде у функцији концентрације Cu^{2+} јонова и рН

Potentials of Pb-amalgam electrode as functions of Cu^{2+} ion concentrations and pH in solutions.



Сл. 8 Fig.

Промена потенцијала Bi-амалгамске електроде у функцији концентрације Ag^+ јонова и рН

Potential of Bi-amalgam electrode as functions of Ag^+ ion concentrations and pH in solutions.

На дијаграму 9 приказана је промена потенцијала Vi-амалгамске електроде у функцији концентрације Cu^{2+} јонова и рН. Амалгамска електрода у овом случају не следи добро псеудо-нернстовску зависност. Нагиб добијених правих је око 20 mV, што одговара троелектронској измени мада су експерименталне тачке доста расуте. Запажа се изражита зависност од рН. Разлог оваквом одступању налази се у приближавању реверсибилном потенцијалу Cu^{2+}/Cu , када се корозија не одиграва више граничном струјом Cu^{2+} јонова већ нешто мањим струјама.

Статистички добијени нагиби криве $E - \log C$ за испитиване јонове приказани су у следећој табели:

pH	Ag ⁺	Cu ²⁺	(mV)
1	60,7	17,8	
2	61,2	17,4	
3	62,5	20,2	
4	62,9	20,6	
5	66,5	18,9	
6	67,7	—	

ДИСКУСИЈА

На основу приказаних резултата може да се изведе закључак да се капљуће електроде разблажених амалгама Zn, Cd, Pb и Bi, са малим изузетком, у растворима електропозитивнијих јонских врста, понашају као реверсбилне металне електроде у ограниченом опсегу концентрација.

Добијени нагиби правих $E - \log C$ били су за већину метала у пуној сагласности са теоријски предвиђеном вредношћу од око 30 mV по декади, који одговарају оксидацији метала у двовалентне јонове. Изузетак од оваквог понашања чини Bi-амалгам. Са неким металима (Cu) Bi-амалгам даје очекивани нагиб од око 20 mV, што указује на одавање три електрона по сваком атому бизмута. У случају неких других врста (Ag) међутим, добијен је нагиб од око 60 mV који указује на одавање само једног електрона односно прелазак бизмута у раствор у облику јона Bi⁺. Осим тога, у првом случају добија се изразита зависност од pH док у другом случају такве зависности практично нема. Ово указује на комплексирање створеног Bi²⁺ јона са OH⁻ јоновима из раствора и на одсуство оваквог комплексирања у случају Bi⁺ јона.

Експерименти са јоновима Ni²⁺ и Co²⁺ нису дали задовољавајуће резултате. Из литературе је познато да су реакције измене ових прелазних елемената релативно споре па се одсуство очекиваног понашања може тумачити на тај начин.

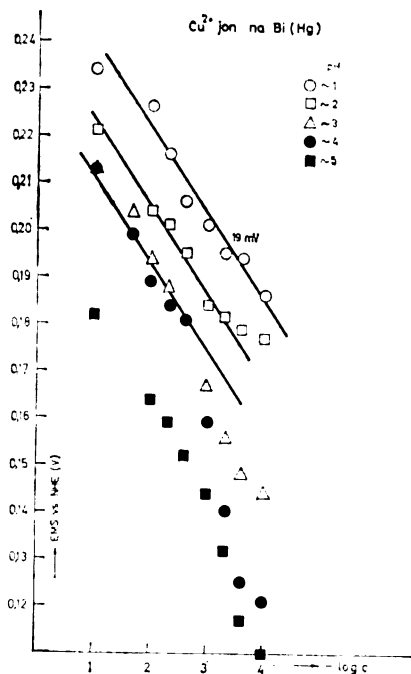
На крају може да се каже да је прва индикација за одабирање јонске врсте, у чијем раствору ће се амалгамска електрода понашати као реверсбилна, разлика одговарајућих стандардних електродних потенцијала.

На дијаграму 10 приказан је утицај струје измене реакције оксидације метала и редукције електропозитивнијих јонова на потребну разлику потенцијала двеју реакција да би се задовољио горе наведени услов. Струје у овом дијаграму нормализоване су у односу на дифузиону граничну струју. Да би се процес редукције одвијао под условима потпуне дифузионе контроле, потребно је да се између два потенцијала E_1 и E_2 , који одговарају анодном односно катодном процесу, налази изванредан део вертикалне праве линије која означава дифузиону граничну струју i_L . Ако се анодни процес одвија са струјом измене $(i_0)_a$ и нагибом Тафелове праве b_a а катодни процес $(i_0)_c$ и нагибом

Тафелове праве b_c , онда се наведени услов може квантитативно дефинисати једначином:

$$E_1 - E_2 > b_c \log \frac{1}{(i_0)_c} + b_a \log \frac{i_L}{(i_0)_a}$$

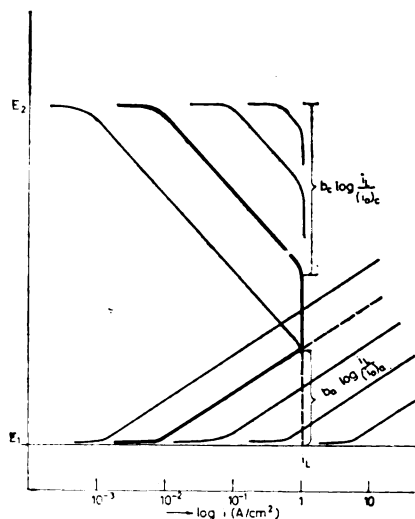
Из једначине се види да ће било како мала разлика потенцијала задовољити овај услов ако су $(i_0)_a$ и $(i_0)_c$ већи или једнаки граничној струји i_L .



Сл. 9 Fig.

Промена потенцијала Би-амалгамске електроде у функцији концентрације Cu^{2+} јонова и рН

Potentials of Bi-amalgam electrode as functions of Cu^{2+} ion concentrations and pH in solutions.



Сл. 10 Fig.

Утицај струја измене анодне и катодне реакције на ефективну разлику потенцијала двеју реакција.

The influence of exchange current densities for anodic and cathodic reactions on the effective potential difference for two reactions.

Аутор изражава захвалност академику Александру Деспићу за корисне сугестије и помоћ при изради овог рада.

SUMMARY

INVESTIGATION OF ELECTRODE POTENTIALS OF DILUTE Zn, Cd, Pb, AND BI AMALGAMS IN SOLUTIONS OF NONCORRESPONDING IONS

OLGA S. VITOROVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.B. 494, 11001 Belgrade

The quasi-reversible behaviour of dropping Zn, Cd, Pb, and Bi amalgam electrodes in solutions of noncorresponding ionic species was investigated. It was shown that all amalgam electrodes in solutions of more electropositive ions (in the range of concentrations above $10^{-3} M$ or $10^{-4} M$) behave as pseudo-reversible metal electrodes. The Zn and Cd amalgam electrodes in solutions of Ni^{2+} and Co^{2+} ions, as well as the Bi amalgam electrode in the solution of Ag^+ ions, follow a pseudo-Nernst equation. The slopes of $E - \log C$ curves, however, do not correspond to reactions involving a two or three electron exchange.

(Received 27 October 1975; revised 19 October 1976)

ЛИТЕРАТУРА

1. A. R. Despić, K. I. Popov-Sindjelić, *J. Electroanal. Chem.*, **12**, 347 (1966)
2. А. Н. Драгавцева, Т. М. Козловский, *Изв. Акад. наук КазССР, Сер. хим.*, **14** (1), 9 (1964)
3. G. W. Scribner, N. C. Reilley, *Anal. Chem.*, **30**, 1452 (1958)
4. I. Tananajew, E. Dawitaschwili, *Z. anal. Chem.*, **107**, 175 (1936)
5. G. Jangg, H. Kirchmayer, *Z. physik. Chem. (Frankfurt)*, **32**, 168 (1962)
6. G. Jangg, *Monatsh.*, **94**, 621 (1963)
7. Т. М. Козловский, А. Н. Драгавцева, *Ж. прикл. хим.*, **37**, 2055 (1964)
8. О. С. Виторовић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **40**, 397 (1975)
9. В. В. Городетский, В. В. Лосев, *Докл. Акад. наук СССР*, **151**, 361 (1963)
10. В. Lovreček, I. Makjavić, *Elektrochem Acta*, **14**, 301 (1969)

ЕМПИРИЧКЕ ФОРМУЛЕ ЗА ИЗРАЧУНАВАЊЕ ОСНОВНИХ
СПЕКТРОАПСОРПЦИОНИХ МАКСИМУМА АНТОЦИЈАНИДОЛА
И ФЛАВИЛИЈУМСКИХ СОЛИ

СЛОБОДАН М. РИСТИЋ и ЈЕЛИСАВЕТА М. БАРАНАЦ

*Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета,
Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

(Примљено 9. јула 1976; ревидирано 7. фебруара 1977)

У овом раду, аутори дискутују и предлажу, пре свега, једну формулу која омогућаје израчунавање таласне дужине $[\lambda_I$ (у nm) одн. $\tilde{\nu}_I$ (cm^{-1})] за апсорпционе траке у спектрима из VIS и UV спектралне области, у аналогном низу антоцијанидола (формула А—I).

Имајући у виду да је аналогни ред антоцијанидола само посебан случај једног још општијег — наиме, реда хидроксилованих флавилијумских соли, са општом формулом $\text{C}_{18}\text{H}_{11-n}\text{O}(\text{OH})_n$, — аутори предлажу још једну аналогу релацију (F—I) за израчунавање основних максимума електронских апсорпционих спектра целокупне серије флавилијумских соли. Таблица II показује добро слагање између вредности λ_I одн. $\tilde{\nu}_I$ овако израчунате и експерименталних вредности.

УВОД

Интересантна класа органохемијских једињења у коју се сврставају флавилијумске соли, заједно са неким важним природним бојеним супстанцијама цвећа и плодова — антоцијанидолима, одликују се карактеристичним апсорпционим спектрима локализованим у видљивој и блиској ултраљубичастој области. Корелирање познатих структура ових једињења са њиховим досад проученим спектрима није довело до постављања дефинитивно поузданих теоријских основа за њихово потпуно разумевање.

У овом саопштењу су, на основу сопствених апсорпциометријских проучавања, али уз пуно коришћење података, и свих осталих истраживача, постављена два обрасца, семиемпиријског карактера, који доста добро репродукују вредности експерименталних мерења. Могуће перспективе даљег повезивања са новијим теоријским стремљењима, критички су дискутована у наслону и на сопствена ранија разматрања.

АНАЛОГНИ РЕД ОСНОВНИХ (ХИДРОКСИЛОВАНИХ) ФЛАВИЛИЈУМСКИХ
СОЛИ И ЊИХОВ СТРУКТУРНИ ОДНОС ПРЕМА
АНТОЦИЈАНИДОЛИМА

Неопходно је, због доста флуидне и неуједначене терминологије разних истраживача, овде прецизно разграничити општији појам ФЛАВИЛИЈУМСКЕ СОЛИ од знатно ужег појма АНТОЦИЈАНИДОЛИ,

пошто ће се и наши, овде постављени обрасци, одностити на њих (са респективно додатним скраћеничким суперскриптурама „Flm“ одн. „Apl“). С једне стране, у нашем излагању ћемо консеквентно користити дефиницију: *основне (хидроксиловане) флавилијумске соли су хемијска једињења са опшћом формулом $(C_{15}H_{11-n}O(OH)_n)X$, која чине аналогни ред у коме се узаспхојни чланови разликују за једну ОН-групу, док X означава једновалентни анјон (напр. ClO_4^-), јоногено и посредно везан (у другој вернеровској координационој сфери). Таблица I приказује овај аналогни ред, при чему је одмах истакнуто да евентуална зајоседнујосћ или незајоседнујосћ позиције С-3 хидроксилом има далекосежан утицај како на хемијске тако и сјектјрохемијске особине реда. Овај први битан моменат за општу структуру ових једињења у вези је са фаворизовањем или дефаворизовањем постојања „неутралних“ облика: *јсеудобаза* (флавилијумских) и *анхидробаза* (флавилијумских), који су облици, међутим, само посебан израз за смањену одн. увећану хемијску стабилност посматраних структура, али једновремено и за значајне спектрохемијске и електрохемијске особености.*

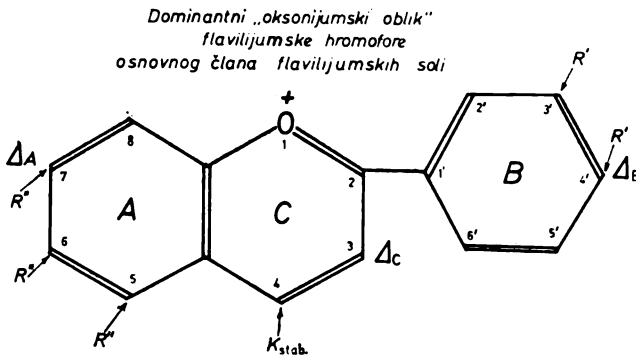
ТАБЛИЦА I TABLEAU

*Аналогни ред хидроксилованих флавилијумских соли.
La série analogue des sels flavyliques hydroxyl es*

Флавилијумска со Sels flavyliques	Стехиометријске формуле Les formules empiriques	М	Типови соли Classification des sels
Флавилијум хлорид Chlorure de flavylidol	$[C_{15}H_{11}O(OH)_0] Cl$	245,5	Анхидрокси Anhydroxy
Монохидроксифлавилијум хлорид Chlorure de flavylidol mono- hydroxyl�	$[C_{15}H_{11}O(OH)_1] Cl$	258,5	
Хризинидол хлорид Chlorure de hrisinidol	$[C_{15}H_{11}O(OH)_2] Cl$	274,5	3-Деокси 3-Deoxy
Апигенидол хлорид Chlorure de apig�nidol	$[C_{15}H_{11}O(OH)_3] Cl$	290,5	
Пеларгонидол хлорид Chlorure de p�largonidol	$[C_{15}H_{11}O(OH)_4] Cl$	306,5	
Цијанидол хлорид Chlorure de cyanidol	$[C_{15}H_{11}O(OH)_5] Cl$	322,7	
Делфинидол хлорид Chlorure de delphinidol	$[C_{15}H_{11}O(OH)_6] Cl$	338,7	3-Хидрокси 3-Hydroxy
Хибисцетинидол хлорид Chlorure de hibisc�tinidol	$[C_{15}H_{11}O(OH)_7] Cl$	345,7	
Ундекахидроксифлавилијум хлорид Chlorure de flavylidol undeca-hydroxyl�	$[C_{15}H_{11}O(OH)_{11}] Cl$	532,7	

Основни (хидроксиловани) АНТОЦИЈАНИДОЛИ — премда по реклом из природних продуката, антоцијанозида — јесу флавилијумске соли у којима су позиције 3, 5, 7, 4' — обавезно запоседнуте хидроксилом. Наравно, као и у свим другим класама органохемијских једињења. *дерибирани облици анијоцијанидола* могу у својим структурама садржати различите супституенте, чак и у напред изричито наведеним позицијама.

Као први (исходни) члан аналогног реда хидроксилованих флавилијумских соли, дакле, битни — *и*редак целокупне класе свих флавилијумских соли (па и свих антоцијанидола и антоцијанозида) функционише онда *флавилијумска* со (напр. флавилијумперхлорат), чији специфичан хетероциклични скелет представља *хромофорни систем*



Слика 1 Figure

Доминантни „оксонијумски облик“ флавилијумске хромофоре основног члана флавилијумских соли са назначеним „орто ефектом“, „ефектом симетрије“ и „стабилизационим ефектом“

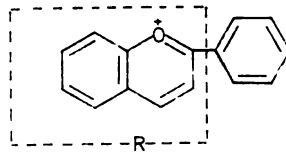
„La forme d’oxonium“ dominante de groupe chromophorique du membre fondamental de la série des sels flavyliques avec la notation des positions pour les effets „ortho“, „de symmetrie“ et „de stabilisation“

карактеристичан за целу класу ових једињења. На сл. 1 приказан је сада опште усвојени, доминантни „оксонијумски облик“, одн. резонантни хибрид тог хромофорног система.¹ Овај облик упркос своје схематичке упрошћености (или управо и због ње), може добро да нам послужи да на њему прикажемо полазне поставке на основу којих смо били доведени до постављања наших образаца за квантитативно израчунавање основног дуготаласног максимума спектралне апсорпције, не само свих антоцијанидола (λ_1^{Anl}) него и свих флавилијумских соли (λ_1^{Flm}) уопште.

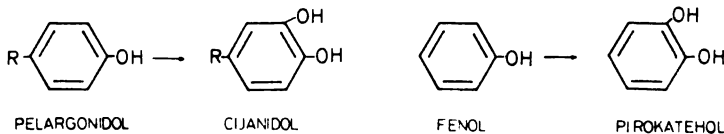
ДИСКУСИЈА ОСНОВНИХ ПОСТАВКИ ЗА КОРЕЛИРАЊЕ СТРУКТУРНИХ ЕЛЕМЕНАТА СА РЕСПЕКТИВНИМ АПСОРПЦИОНИМ СПЕКТРИМА

У случају флавилијумског хромофорног система, класична концепција хромофоре из Witt-ове основне теорије, чак и усавршена V. Henri-јевим схватањем њеног смисла, задржава само свој принципијелан значај. Шта се може, међутим, постићи коришћењем згодних аналогја показао је S. A. Schou² који је, схватајући (cf. ниже) триокси-бензопироксонијумску групу (R) (у одређеном случају) као непроменљиви део антоцијанидолског хромофорног система, веома добро интерпретирао апсорпционе спектре цијанидола и делфинидола (пола-

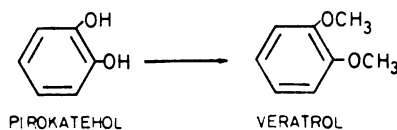
зећи од пеларгонидола), чак иако су му сопствени подаци за спектар пеларгонидола били веома дубиозни.



Користећи Klingstedt-ова³ истраживања о даљој хидроксилацији фенолске хромофоре (у пирокатехол, резорцинол), Schou је скоро квантитативно објаснио батохромију при таквом хидроксиловању. Аналогија супституционих процеса:



показала се и спектрохемијски, квантитативно искористива. *Преишарање фенола у њирокайехол*, не само да има „сажимајуће дејство“ на спектар, него *јомера главну ајсорпциону њираку байохромно за 60 Å* (док би супституција ОН-групе у *m*-позицији, резорцинол, дала батохромно померање од само 20 Å). Чак и за случај хипсохромије при метиловању хидроксила, какав се често јавља у антоцијанидолима, Schou је успешно искористио раније Steiner-ова² мерења за процес:

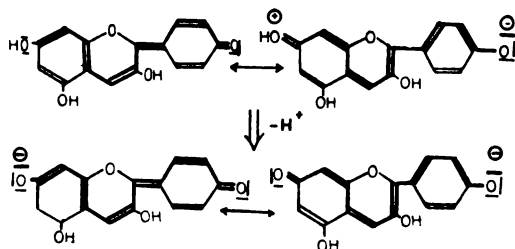


тако да је и аналогна метилација код цијанидола (пеонидол) одн. делфинидола (малвинидол) сасвим добро интерпретирана.

Упркос песумњивих успеха које је показала ова Schou-ова *хемијско-структурна методс аналогја*, њени недостаци и непотпуности су се манифестовали управо у варијабилности групе R, која је чак и код истог антоцијанидола могла структурно да варира (напр. са рН средине, али и на основу фотохемијских дејстава), онемогућујући пуну ефикасност примене претпостављених аналогја.

Знатно ближе савременијим квантномеханичким теоријама је становиште проф. Н. Kuhn-а³, који је (и сам вероватно полазећи од неких структурнохемијских разматрања Schriener-а и Moffett-а⁴ о флавилијумским солима) ефикасније искористио таласномеханичке аналогје са

слободноелектронским „једнодимензионалним гасом“ у оваквим π -електронским системима. На сл. 2, црно појачаном линијом назначен је „слободноелектронски гас“ антоцијанидолског хромофорног система у схематички упрошћеном случају анијонизације неутралног облика пеларгонидола.

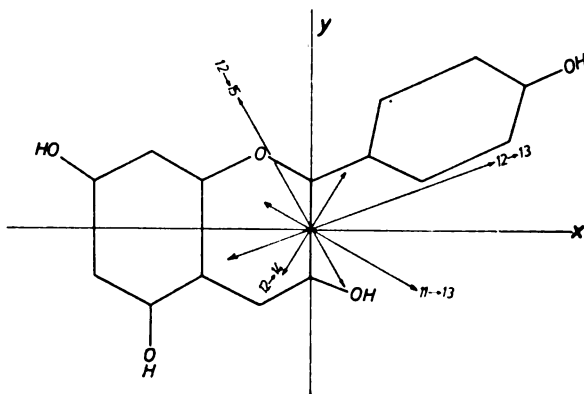


Слика 2 Figure

Једнодимензионални слободноелектронски гас флавилијумског хромофорног система према Н. Kuhn-у

Le gaz π -électronique unidimensionnel formé par les électrons delocalisés dans le système chromphorique des sels flavyliques

СЛОБОДНОЕЛЕКТРОНСКО-МОЛЕКУЛСКО ОРБИТАЛСКА ТЕОРИЈА, (SEMO-теорија), Н. Kuhn-а³ разрађивана независно и од других аутора, има своје значајне успехе нарочито у класи цијанинских боја и полиена. У случају антоцијанидола, међутим, она је остала само на ограниченој интерпретацији пеларгонидолског спектра, при чијем кориговању смо и ми учествовали једним својим ранијим саопштењем.⁵



Слика 3 Figure

PPP-варијанта МО-теоријског разматрања понашања флавилијумског хромофорног система (векторски дијаграм према реф. 6)

La variante PPP de la théorie MO pour le comportement de système chromphorique des composés flavyliques (le diagramme vectoriel d'après la ref. 6)

Најновији рад W. E. Kurtin-a и Pill-Soon Song-a⁶, који разрађивањем неких варијаната молекулкоорбиталне теорије (Pople-Parag-Pariser-ова (PPP -) варијанта МО-теорије) покушава да интерпретира и апсорпционе спектре антоцијанидола, није још увек дао практично задовољавајуће слагање са експериментално одређеним вредностима. Примера ради, у раду поменутих аутора вредности: $\lambda_r = 535 \text{ nm}$ одн. $\lambda_r = 588 \text{ nm}$ за случај катјонске форме пеларгонидола, нипошто се не могу акцептирати као добро слагање, с обзиром на знатно већу прецизност експерименталних одређивања многих аутора (па и нас)⁶ у овом случају. С друге стране, даље перспективе развоја МО-теорије, већ и у овде датим варијантама, свакако доста обећавају што се донекле може видети из једног векторски конципираног молекулког дијаграма пеларгонидола (cf. сл. 3), на коме су назначене и оријентације $\pi \rightarrow \pi^*$ — транзиционих момената за случај заврнуте конформације 2-фенил групе ($\theta = 45^\circ$). Аутори су били у стању да израчунавају $\pi \rightarrow \pi^*$ — триплетне термове и за планарну и не сасвим планарну конформацију, фаворизујући непланарни облик при вишим ексцитацијама, што представља засад највиши теоретичарски домет применом Pople-Parag-Pariser-ове МО-методе.⁶

Коначан утисак, према овом дискусионом осврту на досад извршене покушаје за корелирање структуре са мереним апсорпционим спектрима флавилијумских соли одн. антоцијанидола, ипак показује, да су и најкомплекснији теоријски захвати остали безуспешни, премда не увек и бесперспективни. Проблем постаје, међутим, застрашујуће сложен, уколико се помишља на теоријски најопштије случајеве, какви се већ сада и посебно могу прецизирати на основу напред истакнутих дефиниција.

ДВЕ ЕМПИРИЧКЕ ФОРМУЛЕ ЗА КОРЕЛИРАЊЕ СТРУКТУРА И СПЕКТАРА У ФЛАВИЛИЈУМСКИМ СИСТЕМИМА

Имајући у виду све нама доступне органохемијске податке о структурама и реакцијама флавилијумских и антоцијанидолских једињења, који су обимни⁷, као и доста добре експерименталне вредности за апсорпционе максимуме спектра знатног броја флавилијумских једињења⁸, одабрали смо ипак емпиричарски прилаз ка налажењу корелационих функција. Такав прилаз је у највећој мери слободан од хипотеза, а свакако може водити рачуна и о поузданијим теоријским корелацијама. У сваком случају, он на ефикасан начин припрема реализовање општијих законитости.

Проучавајући нарочито експерименталне податке о апсорпционим спектрима антоцијанидола, уочили смо неколико упадљивих правилности које су нам послужиле за постављање корелационих и коректурних фактора и односа, на основу којих се може уобличити и потпун образац за нумеричку вредност основног (дуготаласног) апсорпционог максимума (λ_r^{Anl}) одређеног антоцијанидола. Тако, његово јављивање њрвог хидроксилног сујсисшиуенџа у одређеном њрсџену (А, В, С) скелета основне флавилијумске хромофоре (cf. сл. 1) производи релативно највеће скоковито повећање таласне дужине основног апсорпционог максимума (батохромни

ефекат на λ_I). Диференционе чланове (Δ_A , Δ_B , Δ_C), који треба да воде рачуна о врло великој батохромној реперкусији на главни максимум флавилијумских спектра, услед увођења ОН-група на најосетљивијим тачкама флавилијумског прстена добили смо, компарирајући податке мерења Jurd-a¹⁰, Werner-a⁸, Wizinger-a и Tobel-a¹¹ са нашим одређивањима, и то са следећим вредностима у nm:

$$\Delta_A^{OH(7)} = +32; \Delta_B^{OH(4')} = +40; \Delta_C^{OH(3)} = +44 \quad (Ia, b, c)$$

На сличан начин се врши одређивање фактора (n_B^{OH}) за адитивну батохромију на λ_I , која се јавља при увећавању броја ОН-група у прстену В, одн. одговарајућих фактора ($m_B^{OCH_3}$, $m_A^{OCH_3}$) за умање у обзир хипсохромије на λ_I , услед прогресивне метоксицилације на одговарајућим прстеновима. Наше вредности за њих јесу:

$$n_B^{OH} = +13; m_B^{OCH_3} = -3; m_A^{OCH_3} = -5 \quad (II\alpha, \beta, \gamma)$$

Пошто пеларгонидол у метанолском раствору (0,01% НСl) има $\lambda_I = 520$ nm, може се поставити следећи образац (и без много допунских објашњења):

$$\lambda_I^{Anl} = 520nm + 6n_A^{OH} + 13n_B^{OH} - \Delta_C^{OH(3)} - 5m_A^{OCH_3} - 3m_B^{OCH_3} \quad (A-I)$$

у коме су и вредности (Ia, b, c) одн. (II α , β , γ) такође мерене и изражене за стандардне услове при одређивању λ_I пеларгонидола.

Лако се може проверити да образац (A-I) добро репродукује не само вредности основних апсорпционих максимума познатих 3-хидрокси-антоцијанидола, него и основног члана 3-деокси-антоцијанидола (апигенидола), па и податке за метоксиловано деривирани антоцијанидоле (пеонидол, петунидол, малвинидол, хирсутинидол etc). У табlici II дат је преглед израчунатих (изр.) и измерених (експ.) вредности за све досад познате главне и неке споредне антоцијанидоле.

Образац са ошћијијом важностију, који би обухватао приказ λ_I за све флавилијумске соли морао би да пође од главног апсорпционог максимума флавицидола $\lambda_I = 398$ nm, узимајући у обзир осим (корелационих) диференционих чланова и коректурних фактора из (A-I) још и посебне корекцијурне чланове за ефекте „ириродно неуобичајених“ позиција 6 и 8 у прстену-А ($K_A^{6/8}$), орто-ефекат, и ефекат симетрије у прстену -В ($K_B^{o, sym}$), као и засад не много јасан стабилизациони утицај заступљене позиције-4 у прстену-С ($K_C^{(4)}$). Не упуштајући се засад детаљније у пуни смисао ових коректура, свакако се оне морају бар симболички назначити:

$$K_A^{6/8} \cong (\pm); K_B^{o, sym} \cong (+) \quad K_C^{(4)} \cong (-) \quad (III\alpha, \beta, \gamma)$$

Tablica II: Pregled slaganja izračunatih i izmerenih vrednosti osnovnog maksimuma apsorpcije flavilijumskih soli
 Tableau II: La comparaison des valeurs calculés(cal.c.) et mesurées(mes.) pour le maximum d'absorption
 fundamental des sels flavyliques

Flavilijumske soli Sels flavyliques	λ (izrač.) λ (calc.)		λ (mer.) λ (mes.)		Odstupanje u % Départ en %	Formula la formule
	nm	cm ⁻¹	nm	cm ⁻¹		
Flavinidol (Fl)	398	25126	398	25126	-	-
Apigenidol (Ap) (5,7,4'-OH)	476	21008	476	21008	-	(A-1;F-1)
Luteolinidol (Lt) (5,7,3',5'-OH)	489	20450	493	20284	0,7	(A-1;F-1)
Tricetinidol (Tr) (5,7,3',4',5'-OH)	502	19920	513	19493	2,0	(A-1;F-1)
Kolumbinidol (Co) (5,7,8,3',4'-OH)	495	20202	511	19569	3,0	(A-1;F-1)
Pelargonidol (Pg) (3,5,7,4'-OH)	520	19231	520	19231	-	-
Aurantidinol (Au) (3,5,6,7,4'-OH)	526	19011	499	20040	5,4	(A-1)
Cijanidol (Cy) (3,5,7,3',4'-OH)	533	18762	535	18692	0,4	(A-1)
Peonidol (Pn) (3,5,7,4'-OH 3-OCH ₃)	530	18868	532	18797	0,4	(A-1)
Rozinidol (Rs) (3,5,4'-OH 7,3'-OCH ₃)	525	19048	524	19084	0,2	(A-1)
Delphinidol (Dp) (3,5,7,3',4',5'-OH)	546	18315	546	18315	-	(A-1)
Petunidol (Pt) (3,5,7,4',5'-OH 3'-OCH ₃)	543	18416	543	18416	-	(A-1)
Puhelinidol (Pl) (3,7,3',4',5'-OH 5-OCH ₃)	541	18484	543	18416	0,4	(A-1)
Europinidol (Eu) (3,7,4',5'-OH 5,3'-OCH ₃)	538	18587	542	18450	0,7	(A-1)
Malvinidol (Mv) (3,5,7,4'-OH 3',5'-OCH ₃)	540	18519	542	18450	0,4	(A-1)
Hirsutinidol (Hs) (3,5,4'-OH 7,3',5'-OCH ₃)	535	18692	536	18657	0,2	(A-1)
Kapensinidol (Cp) (3,7,4'-OH 5,3',5'-OCH ₃)	535	18692	538	18587	0,6	(A-1)
3,7,4'-trihidroksiflavilijum	514	19455	475	21053	8,0	(F-1)
Fizetinidol (3,7,3',4'-OH)	527	18975	515	19417	2,3	(F-1)
Robinetinidol (3,7,3',4',5'-OH)	540	18519	522	19157	3,4	(F-1)
3,7,8,3',4'-pentahidroksiflavilijum	533	18762	530	18868	0,6	(F-1)

Овај општи образац важио би за све флавилијумске соли, основне и деривирание, и имао би следећи облик:

$$\lambda_I^{Fim} = 398\text{nm} + (\Delta_A + \Delta_B + \Delta_C) + (n_A + n_B + n_C) - (m_A + m_B + m_C) + (K_A^{6/8} + K_B^{o/sym} + K_C^{(4)}) \quad (F-I)$$

док би ознаке у њему имале напред наведено значење.

Неке од вредности из таблице II израчунали смо на основу обрасца (F-I), при чему се показало да су оне у доброј сагласности са вредностима добијеним из формуле A-I. Међутим, уочљива су и извесна већа одступања у случајевима где се ради о „природно неуобичајеним“ позицијама -6 и -8 за која овом приликом нисмо квантитативно прецизирали K -вредности.

ОПШТИ ОСВРТ И ЗАКЉУЧАК

Наши семиемпирички обрасци (A-I) и (F-I) показују сасвим добро слагање са експерименталним (измереним) вредностима. Они имају још и то преимућство да се, у извесној мери, итерационим поступком неки коректурни фактори (по потреби) могу и да побољшавају. Међутим, с обзиром на многобројне „неприродне“ могућности које хемијска синтеза може да искористи за произвођење досад непознатих супституисаних деривата и изомера флавилијумских једињења, шира експериментална и дубља теоријска корелирања остају пожељна.

Стабилизациони ефекат ($K_C^{(4)}$) чини нам се од посебног значаја за даље истраживање, јер он утичући напоредо на C-прстен утиче и на општу стабилност читавог молекулског скелета, што значи да несумњиво утиче и на *исподојаносиј видљивој обојења* таквих деривираних антоцијанидола како су већ показала нека истраживања Timberlake-a¹⁸ а што може бити од великог и практичног значаја.

S O M M A I R E

FORMULES EMPIRIQUES POUR LE CALCUL DES MAXIMA SPECTRO-ABSORPTIOMETRIQUES DES ANTHOCYANOLS ET DES SELS FLAVYLIQUES

SLOBODAN M. RISTIĆ et JELISAVETA M. BARANAC

Institut de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Belgrade, et Institut de Chimie, Technologie et Métallurgie, Belgrade

Après une courte revue des travaux antérieures, les auteurs discutent et proposent tout d'abord une formule permettant le calcul de la longueur d'onde fondamentale pour les bandes d'absorption dans les régions spectrales VIS et UV, applicable dans toute la série des anthocyanols (formule A-I). En se basant sur les données expérimentales des mesures fournies par les autres chercheurs, mais en utilisant aussi ses propres mesures absorptiométriques, les auteurs définissent des termes correctifs (I a, b, c; II α, β, γ) pour réaliser une corrélation entre le comportement organochimique et les propriétés spectroabsorptiométriques.

Ayant toujours en vue que la série des anthocyanols n'est qu'un cas particulier d'une série encore plus générale des sels flavyliques hydroxylés de formule $C_{14}H_{11-n}O(OH)_n$, les auteurs proposent de même une relation analogue (formule F-I) pour calculer aussi les maxima fondamentaux des spectres d'absorption électronique de toute la série des sels flavyliques. Tabl. II montre la bonne concordance entre les valeurs λ_I (nm) ainsi calculées (calc.) et directement mesurées (exp.). Comme on le voit bien, les déviations ne dépassent guère 1% de la valeur expérimentale (Les termes correctifs III α , β , γ , ayant dans ce cas des valeurs négligeables).

Il s'ensuit, qu'en attendant un développement des meilleures formules basées sur des conceptions quantiques, on peut et avec un bon profit utiliser les formules proposées, reliant les réactivités chimiques substitutionnelles avec ses répercussions spectro-absorptiométriques (Cf. Fig. 1 — montrant les positions caractéristiques avec la signature des termes correctifs).

(Reçu le 9 juillet 1976; révisé le 7 février 1977)

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **25**, 10 (1939).
2. S. A. Schou, *Helv. Chim. Acta* **10**, 907 (1927).
3. H. Kuhn, „*Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*“, Springer-Verlag, Wien 1958, Bd. XVI, p. 169.
4. R. L. Shriner, R. B. Moffett, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1694 (1941).
5. S. M. Ristić, J. M. Baranac, *Proc. XII Coll. Spec. Internationale, Exeter 1965*, p. 230
6. W. E. Kurtin, Pill-Soon-Song, *Tetrahedron*, **24**, 2255 (1968).
7. F. M. Dean, „*Naturally Occuring Oxygen Ring Compounds*“, Butterworths, London 1963; P. K. Link in Gillman's, „*Advanced Organic Chemistry*“, New York 1942.
8. J. B. Harborne, „*Comparative Biochemistry of the Flavonoids*“, Academic Press, New York-London 1967; J. B. Harborne, „*Biochemistry of Phenolic Compounds*“, Academic Press, London and New York 1964.
9. F. C. Werner, W. Sperling, H. Kuhn, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **70**, 530 (1865)
10. L. Jurd, *J. Org. Chem.*, **28**, 987 (1963).
11. R. Wizinger, H. V. Tobel, *Helv. Chim. Acta* **40**, 1309 (1957).
12. C. F. Timberlake, P. Bridle, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 393 (1967); C. F. Timberlake, P. Bridle, *Chem. & Ind. (London)*, 1489 (1968)

ПРИМЕНА ПУЛСИРАЈУЋЕ ПРЕНАПЕТОСТИ У АНАЛИТИЧКЕ
СВРХЕ I. ОДРЕЂИВАЊЕ Cu(II) ЈОНА ИЗ СУЛФАТНОГ
ЕЛЕКТРОЛИТА

КОНСТАНТИН И. ПОПОВ, ДУШАН Н. КЕЧА и МИОДРАГ
Д. МАКСИМОВИЋ

*Технолошко-металушки факултет Универзитета
у Београду*

(Примљено 5. децембра 1975)

Показано је, да се применом пулсирајуће пренапетости, могу вршити електро-аналитичка одређивања јона бакра(II), аналогна поларографским, у области концентрација 10^{-3} — $10^{-1}M$ (без деаерације електролита), са коефицијентом варијације мањим од 2%.

УВОД

Познато је, да је капљућа живина електрода идеална за поларографска одређивања у области потенцијала од $-2,7$ до $+0,4 V$.¹ При позитивнијим потенцијалима она постаје непогодна због оксидације живе. Лаитинен и Колтхоф² су покушали да област применљивих потенцијала у поларографским одређивањима прошире до $+1,1 V$ применом стационарне платинске електроде. Иако су наведени аутори добили веома добро изражене платое граничне струје у неким системима, овакве електроде, због дугог времена успостављања стационарног стања, су се показале као непогодне. Осим наведеног, и исталожени филм метала на платинској микроелектроди доводио је до грешака. У то време, права природа грешака, које су настајале у поларографским одређивањима металних јона, са чврстим стационарним електродама, није могла да буде објашњена. Тек недавно, радовима Ибла и Скадега³, Кричмара⁴, Дигла, Дестића и Бокриса⁵ показано је да при потенциостатском таложењу метала у условима блиским пуној дифузионој контроли храпавост електродне површине расте са временом, што доводи до пораста привидне густине струје. Милер⁶ је интуитивно покушао да применом пара платинских електрода, од којих је једна поларисана катодно, а друга анодно (са променом поларности сваких 0,3 до 5 секунди) отклони утицај исталоженог метала. И поред тога, стационарне чврсте електроде нису нашле ширу примену у поларографским одређивањима јона метала. Извесну примену нашле су електроде које ротирају, вибрирају, или се налазе у интензивно мешаном електролиту.⁷

Као два основна проблема, који отежавају примену стационарних металних електрода, могли би да се издвоје — дуго успостављање ста-

ционарног стања и промена морфологије талога при потенциостатском таложењу.

Испитујући утицај пулсирајуће пренапетости на морфологију металних талога Деспић и Попов^{8,9} су недавно показали, да се применом пулсирајуће пренапетости одређених учестаности може постићи спречавање пораста површинске храпавости електроде при таложењу метала у условима дифузионе контроле процеса. Овде се, осим тога, знатно брже успоставља стационарно стање, него што је случај када се ради са константном пренапетостошћу.

Последњи резултати из области таложења метала пулсирајућом пренапетостошћу^{10,11}, су показали да се са ефективним вредностима пренапетости и струје може оперисати на исти начин као са одговарајућим величинама у стандардној потенциостатској депозицији, и да се на поларизационим кривим ефективних вредности јавља добро изражени плато ефективне граничне дифузионе струје. Ово указује на могућност отклањања основних недостатака стационарних чврстих електрода у поларографским одређивањима јона метала.

Циљ овога рада био је, да се покаже могућност аналитичких одређивања, на систему, за који је већ познато да у условима електролизе са пулсирајућом пренапетостошћу показује добро дефинисан плато ефективне граничне дифузионе струје.¹¹

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Бакар је таложен на платинску электроду синусоидном пулсирајућем пренапетостошћу ефективне вредности 150 mV и учестаности 100 Hz.¹¹ Пулсирање потенцијала радне електроде остварено је суперпозицијом синусног сигнала (амплитуде 300 mV) добијеног из генератора функција на сигнал константне пренапетости од 150 mV, који је давао потенциостат. Облик пулсирајуће пренапетости контролисан је осцилоскопом, док су ефективне вредности струје и пренапетости мерене одговарајућим уређајима за једносмерну струју. Две контра-електроде и референтна електрода биле су плоче од електролитичког бакра. Основни електролит за концентрације CuSO_4 веће од 10^{-2} M био је 0,5 M H_2SO_4 , а за концентрације мање од 10^{-2} M био је 0,1 M Na_2SO_4 . Квалитет употребљених хемикалија — р.а.

Сви огледи су вршени на истој платинској електроди, која је претходно брижљиво очишћена концентрованом азотном киселином.

Кисеоник није одстрањиван из раствора, јер се желела испитати могућност рада у условима који захтевају минималну опрему.

Температура у току рада била је $30,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

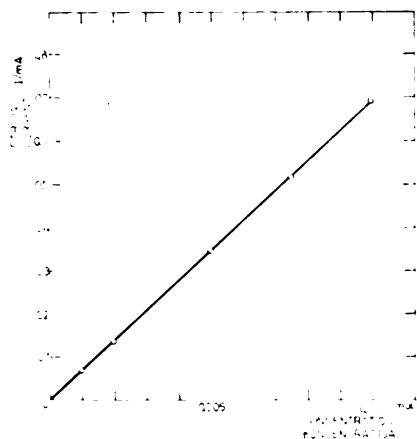
Линеарна зависност ефективне граничне дифузионе струје и концентрације добијена је за области концентрација 10^{-3} — 10^{-2} M (сл. 1.) и 10^{-2} — 10^{-1} M (сл. 2.).

Одсуство позитивних резултата за концентрације мање од 10^{-3} M, може се објаснити редукацијом кисеоника, а у области виших од 10^{-1} M, одступањем закона молекуларске дифузије за случајеве концентрованијих раствора.

Тачност и репродуктивност методе дата је у табlici I².

На тај начин је показано да се техника пулсирајуће пренапетости може применити у електроаналитичке сврхе.

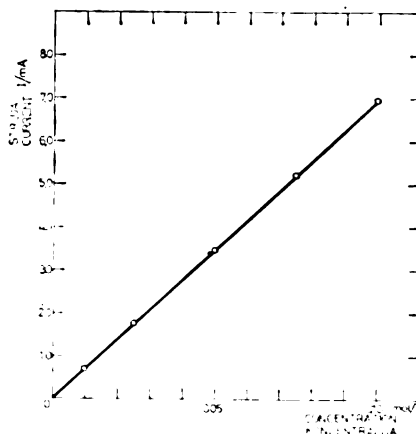
Аутори се захваљују Републичкој заједници за научни рад СР Србије на финансијској помоћи.



Слика 1. Figure

Зависност граничне дифузионе струје од концентрације CuSO_4 за ред концентрација 0,001 — 0,01 M

Dependence of the limiting diffusion current on concentration of CuSO_4 in the concentration range 0.001 to 0.01 M



Слика 2. Figure

Зависност граничне дифузионе струје од концентрације CuSO_4 за ред концентрација 0,01 — 0.1 M

Dependence of the limiting diffusion current on concentration of CuSO_4 in the concentration range 0.01 to 0.1 M

ТАБЛИЦА I TABLE

Тачност и репродуктивност одређивања Cu (II)
Accuracy and reproducibility of Cu (II), determination

Одмерено Taken $c (M) \cdot 10^3$	Нађено Found $\bar{c} (M) \cdot 10^3$	n	$S \cdot 10^5$	W
1,00	1,015	7	1,86	1,83
2,00	1,97	7	0,84	0,43
5,00	4,89	7	6,62	1,35
7,50	7,45	7	7,15	0,96
10,00	10,07	7	13,3	1,32
10,00	9,87	7	13,0	1,32
25,0	25,0	7	19,0	0,76
50,0	49,3	7	65,0	1,32
75,0	74,4	7	76,0	1,02
100,0	100,1	7	193,2	1,93

c — Средња аритметичка вредност, Mean value

n — број одређивања, Number of determinations

S — Стандардна девијација појединачних мерења, Standard deviation

W — Коefицијент варијације, Coefficient of variation.

SUMMARY

ANALYTICAL APPLICATION OF THE PULSATING OVERPOTENTIAL I.
DETERMINATION OF Cu(II) IONS IN COPPER SULPHATE
SOLUTIONKONSTANTIN I. POPOV, DUŠAN N. KEČA and MIODRAG D. MAKSIMOVIĆ*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494,
11001 Belgrade*

It is shown that pulsating-overpotential metal electrodeposition can have analytical applications. This procedure permits the determination of copper(II) ions without deaerating of solutions in the concentration range 10^{-3} — 10^{-1} M with a coefficient of variation less than 2%.

(Received 5 December 1975)

ЛИТЕРАТУРА

1. G. W. C. Milner, „*The Principles and Applications of Polarography and Other Electroanalytical Processes*“, Longmans, Green and Co., London 1957, p. 687
2. H. A. Laitinen, I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.*, **45**, 1079 (1941)
3. N. Ibl, K. Schadegg, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 54 (1967)
4. С. И. Кричмар, *Электрохимия*, **1**, 609, (1965)
5. J. W. Diggle, A. R. Despić, J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1503 (1969)
6. С. Д. Миллер, *Труды Всес. Конф. Анал. Хим.*, **2**, 551 (1943)
7. G. Charlot, J. Badoz-Lambling, B. Trémillon, „*Electrochemical Reactions*“, Elsevier, Amsterdam - New York 1962, p. 140
8. A. R. Despić, K. I. Popov, *J. Appl. Electrochem.*, **1**, 275 (1971)
9. A. R. Despić, K. I. Popov, in „*Modern Aspects of Electrochemistry*“ edited by B. E. Conway and J. O'M. Bockris, Vol. 7, Chap. 4, Plenum Press, New York 1972
10. K. I. Popov, M. V. Vojnović, Lj. M. Vračar, B. J. Lazarević, *J. Appl. Electrochem.*, **4**, 267 (1974)
11. K. I. Popov, D. N. Keča, S. I. Vidojković, B. J. Lazarević, V. B. Milojković, *J. Appl. Electrochem.*, (u štampi)
12. Л. М. Багунер, М. Е. Позин, „*Математические методы в химической технике*“, Химия, Ленинградское отделение 1971, стр. 609

ПРИМЕНА ПУЛСИРАЈУЋЕ ПРЕНАПЕТОСТИ У АНАЛИТИЧКЕ
СВРХЕ II. ОДРЕЂИВАЊЕ ЈОНА СРЕБРА ИЗ СУЛФИТНОГ
ЕЛЕКТРОЛИТА

КОНСТАНТИН И. ПОПОВ, МИОДРАГ Д. МАКСИМОВИЋ
и ДУШАН Н. КЕЧА

*Технолошко-металуришки факултет Универзитета
у Београду*

(Примљено 12. фебруара 1976)

Показана је могућност примене пулсирајуће пренапетости за електроаналитичко одређивање јона сребра из сулфитног електролита у области концентрација 10^{-2} — 10^{-1} M, са коефицијентом варијације мањим од 3%, употребом чврсте стационарне електроде. Да би ово одређивање било могуће потребно је да собна температура буде знатно нижа од температуре ћелије ($\Delta t = t_{\text{radna}} - t_{\text{sobe}} = 10 - 15^{\circ}\text{C}$).

УВОД

У оквиру разматрања применљивости чврстих стационарних електрода у аналитичке сврхе, аналогне поларографским, у претходном раду¹ је показано да се за случај таложења бакра пулсирајућом пренапетом, на стационарној платинској електроди, може добити добро изражена линеарна зависност ефективне граничне струје од концентрације (за област 10^{-2} — 10^{-1} M).

Како је примена чврстих стационарних електрода од посебног интереса за електроаналитичку примену у области доста позитивних потенцијала², у овом раду је учињен покушај да се наведени резултати пренесу на одређивање јона сребра. Познато је да је поларографско одређивање сребра отежано и скопчано са низом проблема³⁻⁶. Од низа могућих основних електролита изабран је сулфитни, јер је показано⁷ да се и при стандардном потенциостатском раду добијају добро изражени плато граничне дифузионе струје на стационарним електродама. Осим тога, сулфитни електролит је један од електролита који са успехом замењују цијанидне електролите у галванској техници⁷, па би евентуални позитивни резултат овог рада имао одговарајући значај дајући метод за брзу контролу јона сребра у сулфитном електролиту за сребрање.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Експерименти су изведени на начин раније описан за рад са пулсирајућом пренапетом.¹ Таложење сребра вршено је на платинској електроди облика жице (површине $0,75 \text{ cm}^2$). Контра и референтна електрода биле су од чистог сребра. У овом случају примењена је пулсирајућа пренапетост, синусног облика, учестности 10^4 Hz. Раствори сулфита сребра справљани су из раствора AgNO_3 додавањем

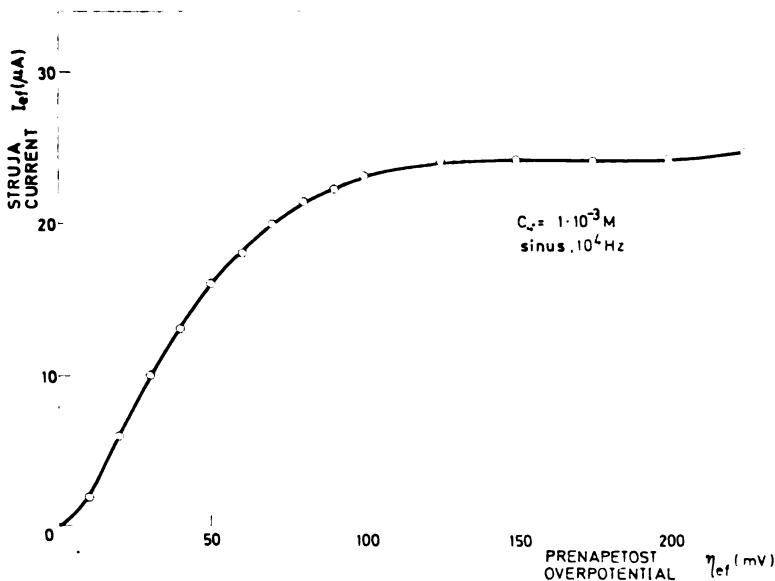
комплексирајућег агенса у вишку.⁷ За справљање раствора коришћене су хемикалије квалитета р.а. и дестилована вода.

Радна температура од $35 \pm 0,2^\circ\text{C}$ је одржавана термостатом, док је собна температура била $21,5 \pm 0,5^\circ$.

Испитивања су изведена у области концентрација сребрових јона 10^{-3} — 10^{-1} M у $0,5$ M Na_2SO_4 .

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Типична поларизациона крива ефективних вредности пренапетости за таложење сребра из сулфитног електролита приказана је на слици 1. Очигледан је добро изражени плато граничне ефективне струје.



Слика 1 Figure

Поларизациона крива таложења сребра
Current — overpotential graph of silver deposition

На сликама 2 и 3 приказана је зависност ефективне граничне струје I_{ef} од концентрације за област 10^{-3} — 10^{-2} M, односно 10^{-2} — 10^{-1} M, при разлици радне и собне температуре од $13,5^\circ$. Треба рећи да се за разлике радне и собне температуре од 0 — 10° не добија праволинијска зависност $I_{ef} - C_{Ag} +$, већ криволинијска, која се порастом разлика температура има све мање искривљење, да би коначно прешла у праву.

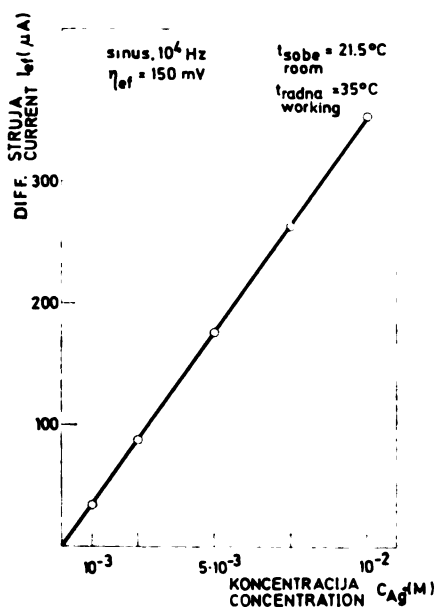
Ако при раду дође до појаве предструје, уводи се корекција мерење вредности ($I_{ef,mer.}$) за вредност струје коју даје основни електролит ($I_{ef,oe.}$):

$$I_{ef,kor.} = I_{ef,mer.} - I_{ef,oe.}$$

Из слика 2 и 3 и таблице 1⁸ очигледно је да је за ове области концентрација наведена технику могуће применити у аналитичке сврхе,

ако се узме у обзир да се праволинијске зависности $I_{\text{ef}} - C_{\text{Ag}}$ + до-
бијају само у случајевима када је радна температура осејно виша од
собне. Као препорука може се дати разлика температура:

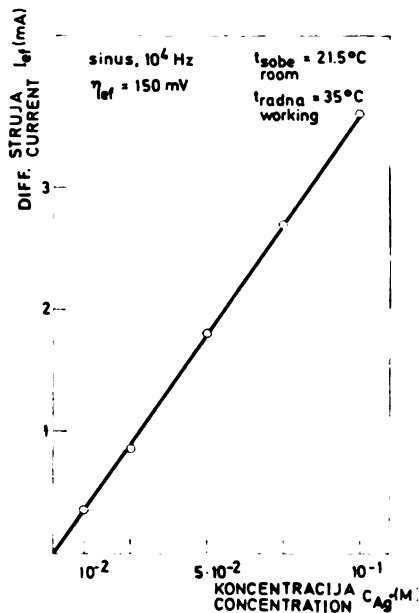
$$\Delta t = t_{\text{radna}} - t_{\text{sobe}} = 10 - 15^\circ.$$



Слика 2 Figure

Зависност граничне дифузионе струје од концентрације сребра за ред концен-
трација 10^{-3} до 10^{-2} M

Plot of the limiting diffusion current $I_{\text{eff}} - C_{\text{Ag}}$ + in the concentration range 10^{-3} to 10^{-2} M



Слика 3 Figure

Зависност граничне дифузионе струје од концентрације сребра за ред концен-
трација 10^{-2} до 10^{-1} M

Plot of the limiting diffusion current $I_{\text{eff}} - C_{\text{Ag}}$ + in the concentration range 10^{-2} to 10^{-1} M

ТАБЛИЦА I TABLE

Тачност и репродуктивност одређивања сребра
Accuracy and reproducibility of silver determination

Одмерено Taken $c(M) \cdot 10^3$	Нађено Found $\bar{c}(M) \cdot 10^3$	n	$S \cdot 10^3$	W
1,00	1,06	5	2,15	2,02
2,50	2,47	5	2,91	1,18
5,00	4,98	5	2,30	0,46
7,50	7,50	5	3,15	0,42
10,00	9,92	4	9,50	0,96
10,0	10,2	4	10,4	1,02
25,0	24,6	5	52,2	2,12
50,0	49,1	5	50,5	1,03
75,0	75,2	5	178	2,36
100,0	101,0	5	301	2,98

\bar{c} — Средња аритметичка вредност; Mean value

n — Број одређивања; Number of determinations

S — Стандардна девијација појединачних мерења; Standard deviation

W — Коэффициент варијације; Coefficient of variation.

Узроци ове појаве су предмет даљег истраживања.

Аутори се захваљују Републичкој заједници за научни рад СР Србије на финансијској помоћи.

S U M M A R Y

ANALYTICAL APPLICATION OF THE PULSATING OVERPOTENTIAL II. DETERMINATION OF SILVER IONS IN SILVER SULPHITE SOLUTION

KONSTANTIN I. POPOV, MIODRAG D. MAKSIMOVIĆ and DUŠAN N. KEČA

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University,
P.O. Box 494, 11001 Belgrade*

It is shown that pulsating potential electrodeposition permits the determination of silver ions in a sulphite supporting electrolyte in the concentration range 10^{-3} to 10^{-1} M with a coefficient of variation below 3 per cent, using a stationary solid electrode. This determination is possible only at cell temperatures 10 to 15°C above room temperature.

(Received 12 February 1976)

ЛИТЕРАТУРА

1. К. И. Попов, Д. Н. Кеча, М. Д. Максимовић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **42**, 377, (1977)
2. G. W. C. Milner, „*The Principles and Applications of Polarography and Other Electroanalytical Processes*“, Longmans, Green and Co., London 1957, str. 687
3. G. C. B. Cave, D. N. Hume, *Anal. Chem.*, **24**, 588 (1952)
4. Y. Isreal, A. Vroman, *Ibid.*, **31**, 1470 (1959)
5. L. Meites, T. Meites, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 395 (1951)
6. P. West, J. F. Dean, E. J. Breda, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **13**, 1 (1948)
7. К. Попов, М. Војновић, Г. Риковски, *Хемиска индустрија*, **22**, 1392 (1968)
8. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, „*Математические методы в химической технике*“, Химия, Ленинградское отделение, 1971, стр. 609

БЕЛЕШКА — NOTE

БРЗО ДОБИЈАЊЕ РАСТВОРА ЦИНКАТА

ДУШАН Н. КЕЧА, МИОДРАГ Д. МАКСИМОВИЋ
 и КОНСТАНТИН И. ПОПОВ

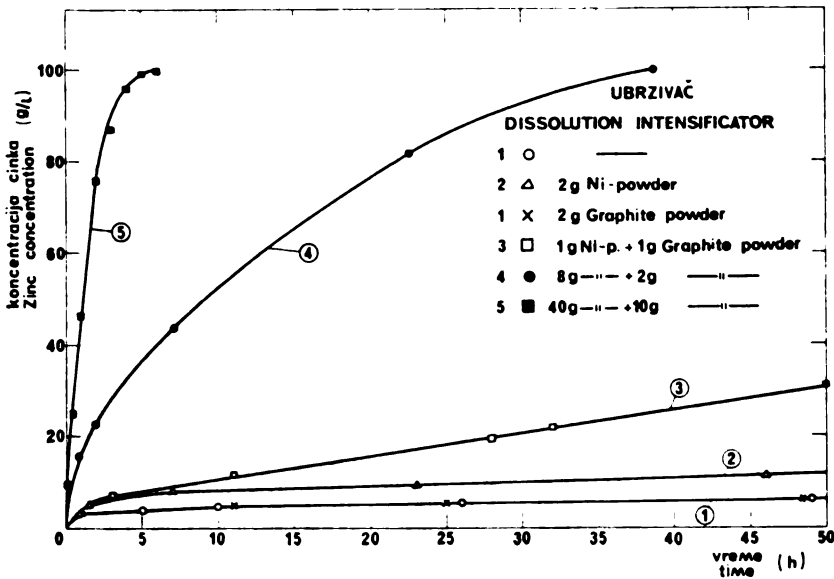
Технолошко-металушки факултет Универзитета
 у Београду

(Примљено 25. септембра 1975)

Испитана је могућност убрзавања процеса растварања цинка у растворима КОН. Додатком погодне смеше прахова никла и графита праху цинка, постигнуто је вишеструко убрзавање процеса настајања цинката. На тај начин, могуће је за неколико сати добити пресићене растворе цинката. У условима растварања цинка, без убрзивача, за то је потребно више недеља.

Коришћење раствора цинката за неке типове хемијских извора струје са цинковом електродом, наметнуло је проблем брзог добијања истих. Као што је из праксе познато, цинк се релативно споро раствара у калијум хидроксиду (зависно од количине и облика цинка, од неколико сати до неколико месеци) на собној температури.

Циљ овога рада, био је, да се што једноставније и брже добије раствор цинката одређеног састава.



Слика 1. Figure

Пораст концентрације цинка у функцији времена за различите убрзиваче

The increase of the zinc concentration vs. time for different dissolution intensifiers

Усвојено је да се направи раствор цинката, који у једном литру 10 М КОН садржи 100 г цинка¹, што на 25° представља засићен раствор.²

За испитивање је коришћено 0,5 л раствора датог састава. Растварање је вршено у суду од полиетилена, који је имао хидрауличну везу са атмосфером, да не би дошло до апсорпције CO₂ из ваздуха приликом одлажења водоника. Пораст концентрације цинка у раствору, током времена, одређиван је комплексометријски.³ За анализу је узимано по 0,5 ml раствора. Промена запремине раствора у току испитивања је занемарена.

Температура, на почетку растварања цинка, је имала вредност од 50—60° (топлота настала растварањем КОН у води). Током времена, раствор се спонтано хладио и достигао температуру од 25°, која је одржана до краја испитивања. Пре узимања пробе за титрацију, раствор је промешан и остављен пар минута да се слегну чврсте честице.

Извршено је шест серија огледа (резултати представљају средње вредности три мерења).

Прво је, ради упоређења, растворан прах цинка у КОН, без додатака за убрзавање реакције (криве 1). Dodatak 2g/l никла у праху (Ni : Zn = 1 : 50), нешто мало убрзава растварање цинка (крива 2). Иста количина графитног праха (графит : Zn = 1 : 50) не показује приметно убрзање (крива 1).

Помешани прахови никла и графита, у количини од по 1g/l (1 : 50), дају нешто боље резултате (крива 3). Смањење односа никла и графита према цинку, све више повећава брзину настајања цинката. Тако, на пример, 8 g Ni + 2 g графита на 10 g Zn (1 : 10) показују ефекат приказан кривом 4.

Количином од 40 g Ni + 10 g графита на 100 g Zn (1 : 2), постиже се жељени циљ брзог прављења раствора цинката одређене концентрације (крива 5).

Са економске стране, важно је напоменути да се употребљени прахови никла и графита могу виšekратно користити.

S U M M A R Y

RAPID DISSOLUTION OF ZINC IN CONCENTRATED ALKALINE SOLUTIONS

DUŠAN N. KEČA, MIODRAG D. MAKSIMOVIĆ and KONSTANTIN I. POPOV

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade,
P. O. Box 494, 11001 Belgrade*

A possibility of zinc dissolution intensification in KOH solutions was investigated. The addition of appropriate mixtures of nickel and graphite powders was found to increase the rate of dissolution for several times. As compared to the process of dissolution without the additives, which lasts several weeks, the use of this method performs it in several hours.

(Received 25 September 1975)

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Benczur-Úrmösy, K. von Benda and F. Haschka, „A Rechargeable Nickel-Zinc Cell with an Auxiliary Electrode“. Power Sources Conf., Brighton 1974
2. T. P. Dirkse, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 154 (1959)
3. В. Д. Конкин и В. И. Жихарева, „Комплексометрический анализ“, ГИТЛ УССР, Киев 1962

ПРЕТХОДНО САОПШТЕЊЕ — NOTE PRÉLIMINAIRE

ПОЛИМЕРНИ БАКТЕРИСТАТИЦИ И БАКТЕРИЦИДИ

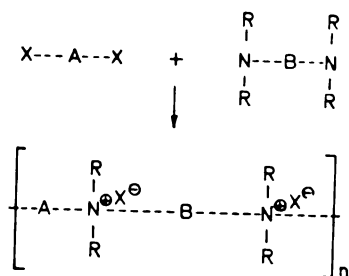
ЈОВАН Ј. ВУЧЕТИЋ, ВЕРА Х. ВАНЂЕЛ и МИЛАН Д. ЈАНИЋ

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд, Природно-математички факултет, Београд, и лабораторија ЕЛМОС — ИБК, Београд

(Примљено 3. децембра 1976)

Синтетизовани су јонени алифатичне и алифатично-ароматичне структуре и испитивана је њихова биолошка активност према *Staphylococcus pyogenes* варијетет *aureus* применом методе агарних површина.

Полимерни катјонски полиелектролити типа јонена представљају нову класу полиелектролита која се од осталих класа јасно одваја специфичном структуром макромолекула. Добијају се поликондензацијом дифункционалних алкилхалогенида и терцијерних амина Меншуткин-овом реакцијом.¹ За разлику од осталих катјонских полиелектролита код којих се позитивно наелектрисани хетероатом налази у структури бочне гране, код јонена је он уграђен непосредно у основни ланац макромолекула, слика 1.



Слика 1 Figure

R — алкил група; A и B — алифатичне, алифатично-ароматичне, ароматичне и циклоалифатичне структуре; X — халоген
 R — alkyl group; A and B — aliphatic, aliphatic-aromatic, aromatic, and cycloaliphatic structures; X — halogen

Јонени су врло погодни за изучавање понашања поликатјона у раствору. Њихова синтеза је једноставна и директна, полимерни ланци нису разгранати, њихове молекулске тежине леже у ниском опсегу, а густина наелектрисања у полимерном ланцу се може лако варирати.

Практична примена полиелектролита типа јонена је разноврсна: флокуланти, антистатици, бактестатици односно бактерициди, хемотерапеутски агенси, полијонски комплекси са анијонским полиелектролитима.²⁻⁴

Бактериостатичко и бактерицидно дејство је испитивано код јонена алифатског типа⁸ међутим, утицај структуре на биолошку активност није детаљно проучаван. У овом претходном саопштењу биће изложени резултати испитивања биолошке активности неких јонена у чијој су структури заступљени алифатични и алифатично-ароматични сегменти.

Мономери су синтетизовани према поступцима описаним у литератури: 1,4-дибромбутан⁵, 9,10-дихлорметилантрацен⁶, 1,6-тетраметилдиаминохексан⁷, 4,4'-тетраметилдиаминодифенилметан⁸, 4,4'-тетраметилдиаминодибензилсулфон⁹ и 4,4'-тетраметилдиамино-2,6-бисбензилиденциклохексанон.¹⁰

TABLICA I TABLE

Osnovni strukturni segment Repeating unit	Bakteriostatik Bacteriostat	Baktericid Bactericide
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_4 - \text{N}^{\oplus} \text{Br}^{\ominus} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_4 \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^{\oplus} \text{Br}^{\ominus} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$		+
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_4 - \text{N}^{\oplus} \text{Br}^{\ominus} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^{\oplus} \text{Br}^{\ominus} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	+	
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_4 - \text{N}^{\oplus} \text{Br}^{\ominus} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{S} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^{\oplus} \text{Br}^{\ominus} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$		+
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_4 - \text{N}^{\oplus} \text{Br}^{\ominus} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH} = \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^{\oplus} \text{Br}^{\ominus} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	+	
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_4 - \text{N}^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	+	

Општи поступак полимеризације: раствори еквимолекулских количина диаминa и дихалогенида се припреме у погодном поларном растварачу и измешају. Реакциона смеша се одржава на температури околине 10 до 30 дана. Полимери се изолују изливањем у вишак ацетона или етилацетата. Сталожени производи се суше у вакууму до константне тежине.

Бактериостатичко и бактерицидно дејство синтетизованих јонена је испитивано методом агарних површина.¹¹ Као тест организам је био примењен сој *Staphylococcus ruogenes* варијетет *aureus*. Као хранљива подлога се употребљава Торлак следећег састава: пептон I — 15 g,

месног екстракта — 3 g, натријумхлорида — 5 g, калијумфосфата — 0,3 g и агара — 18 g.

Резултати биолошких испитивања су приказани у табlici I.

SUMMARY

BACTERISTATIC AND BACTERICIDAL POLYMERS

JOVAN J. VUČEVIĆ, VERA H. VANDEL and MILAN D. JANIĆ

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Departement of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Laboratory ELMOS — IBK, Belgrade

Some aliphatic and aromatic ionenes were synthesized and their bioactivity tested by the method of agar surfaces on *Staphylococcus pyogenes* var. *aureus*.

(Received 3 December 1976)

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Noguchi, A. Rembaum, *J. Polymer Sci.*, **B 7**, 383 (1969)
2. A. Rembaum, H. Rile, R. Somoano, *Ibid.*, **B 6**, 467 (1970)
3. A. Rembaum, *J. Appl. Polymer Symposia*, **22**, 229 (1973)
4. A. S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 32 (1963)
5. A. Kaluszyner, *J. Org. Chem.*, **22**, 834 (1957)
6. A. E. Агрономов, Ю. С. Шабаров, „Лабораторные работы в органическом практикуме“, Изд-во Москов. Унив., Москва 1971, стр. 153
7. H. T. Clarke, H. B. Gillespie, S. Z. Veisshauss, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4571 (1953)
8. A. J. Vogel, „*Practical Organic Chemistry*“, Longmans, Green and Comp., London 1951, p. 856
9. A. Binz, D. Limpach, V. Janssen, *Chem. Ber.*, **48**, 1069 (1915)
10. P. Pfeiffer, *Ann. Chem.*, **441**, 264 (1925)
11. J. B. Uhlik, „*Određivanje antibiotika i vitamina mikrobiološkim metodama*“, Školska knjiga, Zagreb 1972
12. H. Quin, *Appl. Microbiol.*, **10**, 74 (1962)

ЖИВОТ И РАД МАТИЈЕ КРАЈЧИНОВИЋА

ВУКИЋ М. МИЋОВИЋ

*Природно-математички факултет Универзитета
у Београду*

У Београду је 16. септембра 1975. године пре-
минуо др инж. Матија Крајчиновић, професор уни-
верзитета у пензији, а сахрањен је 18. септембра у
17 часова у породичну гробницу на Мирогоју у
Загребу.

Др инж. Матија Крајчиновић родио се 8.
VII 1893. године у Јабуковцу, петрињски срез, СР
Хрватска. Отац му је био земљорадник.

Основну школу учио је у Милиноги, реалну
гимназију и учитељску школу завршио је у Пет-
рињи од 1903—1911. и од 1911—1919. био је учи-
тељ основних школа у Добретину и Јошавици.
Педагошки и стручни испит положио је у Загребу
1919. године и тако испунио услове за настав-
ника грађанских школа. Пошто је положио реалну гимназију у
Карловцу 1921. године уписује се као редовни слушалац на хе-
мијски одсек Техничког факултета у Загребу и завршава га 1925.
године као инжењер хемије. За све то време од 1919—1925. године
био је и даље редовни наставник грађанске школе у Глини и Загребу.
Од 1925—1929. године асистент је при катедри органске хемије Тех-
ничког факултета у Загребу. Школске године 1926/27. провео је на
специјализацији на Универзитету у Нансију: код Куртоа (Courtot) у
области боја и бојења (бојадисарски практикум) и код Вавона (Vavon)
из подручја органске хемије (каталитичке хидрогенизације) где добива
диплому виших студија (Diplôme d'étude supérieure des sciences phy-
siques). По повратку у Загреб апсолвира филозофски факултет 1927.
год.; исте године полаже докторат техничких наука. На Техничком
факултету изабран је прво за доцента 1929, затим за ванредног про-
фесора 1935. и најзад постаје редовни професор 1945. године и управник
Завода за органску хемијску технологију и хемију животињих намирница
истог факултета.

Професор Крајчиновић говорио је немачки, француски и енглески,
а служио се руским и италијанским.

У току своје наставничке каријере предузимао је и научна путо-
вања па је више пута боравио и радио у Швајцарској, Француској,
Енглеској, Италији, Аустрији и Чехословачкој да би се што више
усавршио у струци и упознао се с новим тековинама у науци и пракси.



Пензионисан је 1959. године по својој молби. Нешто доцније 1963. године преселио се у Београд и као хонорарни наставник предаје на Технолошком факултету у Београду и на Техничком факултету у Скопљу. На Технолошком факултету је предавао технологију бојења и апетуре.

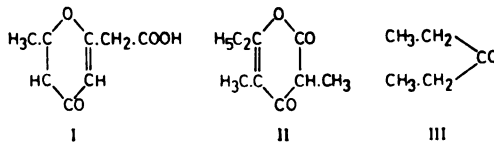
Од 1963—1967. године он предаје на III степену студија студентима хемије Природно-математичког факултета. Ту је говорио о бојама и бојењу. У исто време је изводио бојење свих текстилних влакана, природних и вештачких, обрађујући нарочито пажњу на постојаност боја на светлост, прање и др., на анализу боја и обојених тканина, тј. утврђивање каквом је бојом дотична тканина обојена.

Један дан је посвећивао обиласку две текстилне фабрике у Београду.

Научно-истраживачка делатност професора М. Крајчиновића је обимна и разноврсна. Ми ћемо прво приказати његове радове идући углавном хронолошким редом.

I

а) Први његови радови односе се на дејство хлорсулфонске киселине, $\text{HO-SO}_2\text{Cl}$, на хлориде сирћетне пропионске и *n*-бутерне киселине.¹⁻⁴ При овој реакцији ацетил-хлорид на температури изнад 60° као крајњи производ даје 2-метил-1,4-пирон-октенску киселину I, пропионил-хлорид гради на обичној температури α -етил- β,β' -диметил-пиронин II, а из бутирил-хлорида, такође на обичној температури, постаје дипропил-кетон III:

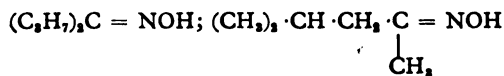


Ток реакција праћен је квалитативним и квантитативним испитивањем реакционих производа и на крају дати су аналитички подаци.

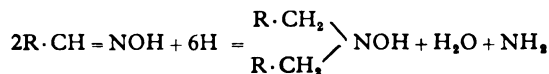
б) У другу групу радова проф. М. Крајчиновића спадају хидрогенизације монооксида, диоксида и нитробензола.⁵⁻⁹

Кетоксими и алдоксими су хидрогенизовани црном платином у присуству алкохолног раствора хлороводоничне киселине и добивени су ови резултати^{8,9}:

Кетоксими *алифатичне серије* (дипропил-кетон, метил-изобутил-кетон) дају одговарајуће примарне β -хидроксила-мине:



Напротив, алдоксими (изовалер-алдехид, енантол) дају секундарне β -хидроксила-мине при чему се ослобађа амонијак:

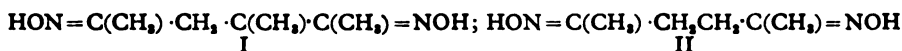


Приноси су изврсни у оба случаја.

У *ароматичној серији* приноси су у секундарним хидроксиламинима полазећи од алдоксиа (бензалдеhid, пиперонал) осредњи; приноси у примарним β-хидроксиламинима полазећи од кетоксиа су рђави, а бензофенон (ацетофенон-оксим, C₆H₅ · C(=NOH) · CH₃) не даје хидроксиламин већ примарни амин.

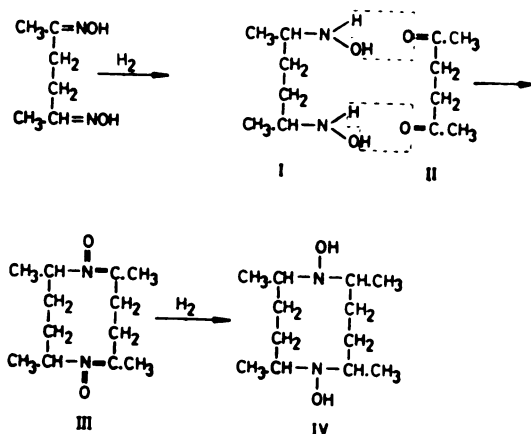
Од *диалдехида* проучавани су диоксими глиоксиа — глиоксим, HON = CH · CH₂ · CH₂ · CH = NOH — и сукциндииалдеhid — сукцин-диалдоксим, HON = CH · CH₂ · CH₂ · CH = NOH. Хидрогенизација је вршена црном платином у присуству алкохолног раствора хлороводоничне киселине.

Од *дикетона* хидрогенизована су три: диацетил, CH₃ · CO · CO · CH₃, чији се диоксим — диметил-диоксим, HON = C(CH₃) · C(CH₃) = NOH, добива релативно лако хидрогенизацијом црном платином у присуству алкохолног раствора хлороводоничне киселине. Принос је 56%.
 Ацетил-ацетон, CH₃CO · CH₂CO · CH₃ даје диоксим I а ацетонил-ацетон, CH₃ · CO · CH₂ · CH₂ · CO · CH₃, гради оксим II.



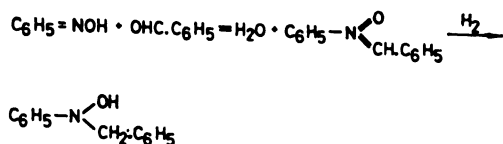
Хидрогенизација диоксима I врши се под истим условима као диметил-диоксима.

Диоксим ацетонил-ацетона (II) хидрогенизован је у алкохолном раствору у присуству оксалне киселине. Хидрогенизација се вероватно врши тако што прво постаје примарни хидроксиламин I који се одмах кондензује с ацетонил-ацетоном II, увек присутним услед парцијалне хидролизе кетоксиа у киселој средини. Даљом кондензацијом постаје производ III који се хидрогенизује у базу IV:



Ацетон-оксим, CH₃ · C(=NOH) · CH₃. При каталитичкој хидрогенизацији овог оксима постаје у слабом приносу искључиво секундарни β-хидроксиламин, а његов виши хомологи, симетрични пентанон-оксим и сим. хептанон-оксим дају искључиво примарне β-хидроксиламине. У овом случају он по својим особинама чини прелаз к алдоксиа који хидрогенизовани под истим условима дају искључиво секундарне β-хидроксиламине.

Хидрогенизација нитробензола.⁷ При каталитичкој хидрогенизацији нитробензола прво постаје фенол-хидроксиламин који се даље хидрогенизује у амин. Да би то спречили аутори су додавали бензалдеhid који се кондензује с фенол-хидроксиламином у нитрон, нитрон се са своје стране хидрогенизује црном платином у дисупституисани β-хидроксиламин:



Нитрон се топи на 112°C, а дисупституисани β-хидроксил-амин на 86°C.

II

Аналитички радови

Марек је дао семимикрометоду за квантитативно одређивање С и Н, па је затим са својим сарадницима^{10,11} разрадио семимикрометоду за квантитативно одређивање азота по Дими (Dimas) у органским једињењима. Сагоревање се врши у цеви од тешко топлјивог стакла, угљендиоксид се развија из мермера и разблажене хлороводоничне киселине, азот се хвата и мери у азото-метру, а за абсорпцију CO₂ служи 50% КОН. Супстанца се у чунићу меша са CuO у праху, за редукцију служи оксидована бакарна спирала дужине 10 cm, а мало даље налази се још једна таква спирала. Количина супстанце је од 0,1000 до 0,2000 g. Сагоревање траје 25—45 минута, загревање се врши електричном струјом. Сагоревати се могу све супстанце, па и оне које су мање или више испарљиве. Највиша одступања од теоријске вредности ± 0,1, а у највећем броју случајева је та разлика у другој децимали.

Пре него што је усавршена метода по Pregl-у, то је била најбржа и најтачнија метода за одређивање азота.

М. Крајчиновић је дао методу¹² за квантитативно одређивање *ацејона* у смеси с другим органским растварачима (етил-алкохол, етил-ацетат, бензин, бензол и др.) служећи се хидроксил-амин-хлорхидратом. Реакција се врши према једначини: (CH₃)₂CO + NH₂OH · HCl = (CH₃)₂C=NOH + H₂O + HCl при чему се ослобађа еквивалентна количина хлороводоничне киселине која се титрује N/10 натријум-хидроксидом. Метода даје добре резултате и према јодометријској методи има преимућство што је сигурнија, бржа па и јевтинија.

М. Крајчиновић је одређивао хемијском аналитичком методом и штетан утицај сумпор-диоксида на вегетацију.¹³

Од димних гасова за вегетацију је најопаснији сумпор-диоксид. И незнатне количине овога гаса проузрокују смрт биљака. Из атмосфере га биљке примају лишћем на које дејствује разорно и ремети све његове функције. Његовим утицајем ремети се такође асимилација јер сумпор-диоксид разара и уништава хлорофил, даље смањује транспирацију и уопште успорава све виталне делатности плазме.

У ту сврху аутор је испитивао димне гасове рудника олова у Межицама (Словенија) и њихов утицај на лишће вегетације у околини.* У лишћу је одређиван испарљиви и везани сумпор. Први сагоревањем лишћа у пећи професора Марека за квантитативно одређивање сумпора у органским супстанцама, па га је најзад одредио као баријум-сулфат. Везани сумпор одређен је у заосталом пепелу. Упоредо је вршио анализе лишћа здравог дрвећа.

Из анализа се види (у табlici су дате анализе петнаест узорака различитог дрвећа) да је највећи део сумпора везан и да је проценат пепела рачунато на суво лишће код оштећеног лишћа већи него код здравог исте врсте дрвећа (пепео здравог лишћа садржи карбонате, а оштећеног сулфате). Према томе одређивање колико пепео садржи сумпора може послужити као контрола за утврђивање до које је мере дрвеће оштећено сумпор-диоксидом.

III

Технолошки радови

Поред теоријских научних проблема Крајчиновић је експериментално решавао и актуелне проблеме индустријске праксе. Тако је проучавао употребу наших домаћих глина за белене и рафинацију минералних и вегетативних уља^{14,17,21,22,25,26,45,46}.

* Доцније је (1956) аутор са сарадницима одређивао штетан утицај сумпор-диоксида димних гасова на вегетацију у околини Борског рудника (в. под 43).

У ту сврху он је испитивао читаву серију домаћих глина да ли би се могле употребити за белјење при рафинацији минералних и биљних уља. При томе је нашао да је од тридесет испитиваних глина само једна имала особине које су потребне за практичну употребу као земље за белјење. Механички справљена сушењем и млевењем ова је земља имала исте особине као флоридин (америчка) и друге стране природне земље.

Ако се рафинација минералног уља врши комбинујући земљу за белјење и сумпорну киселину (раније се поред других хемикалија употребљавала и конц. сумпорна киселина) онда се потребна количина сумпорне киселине смањује на половину. Употребом већих количина сумпорне киселине разаравају се високомолекуларна једињења чиме се смањује вискозитет, та драгоценост особина минералних уља. Земља за белјење не врши само обезбојавање већ у исто време стабилизује минерално уље на које је претходно дејствовало сумпорном киселином.

С добрим успехом извршена је рафинација различитих биљних уља нашим домаћим земљама за белјење. Земља за белјење не обезбојава само биљна уља већ везује слободне масне киселине, слузи и беланчевине и удаљава из уља и мирисе и друге примесе. Даље, огледи су показали да се атсорпциона моћ наших глина може повећати активирајући их сумпорном киселином.

Истражујући даље наше глине за белјење минералних и биљних уља с обзиром на могућност њихове активације нађено је:

- 1) Природне глине за белјење које поред хигроскопне воде садрже и већу количину молекуларно везане воде врло су подесне за активирање;
- 2) Сагласно с подацима у литератури и аутори су нашли да су оне глине подесније за активирање чија се крива губитка воде приближује правој линији;
- 3) Загревањем до 350°C код оних глина које могу имати дејство да беле, може се повећати атсорпциона моћ. Даље повишење температуре постепено смањује ту особину;
- 4) Активирање је све интензивније, ако се сирове глине пре него што се обраде киселином загревају до 535°C.

Најзад вршено је испитивање нових узорака већег броја наших домаћих глина које би се могле употребити за рафинацију уља, у сировом стању или после активирања. У ту сврху одређивана је хигроскопна влага, губитак при жарењу, термо-број и фактор белјења. *Термо-број* означава термички ефекат који се јавља кад глина у праху дође у додир с једињењима незасићеног карактера. Способност атсорпције одређена је за поједине узорке белјењем сировог уља од бундева. *Ефекат деколорисања* утврђен је колориметријски и добивене вредности изражене су *фактором* белјења. Овај фактор изражава ону висину слоја беленог уља који има исти интензитет боје стављајући за сирово уље 1,0.

Доцније је Крајчиновић са сарадницима посебно проучавао наше активиране глине при белјењу биљних уља⁴⁸, а посебно при белјењу минералних мазиња.⁴⁹

Активитет глина које су у природном стању имале слабу моћ деколорисања повећао се после хемијске обраде. Та обрада је извршена сумпорном киселином. Активитет глина третираних сумпорном киселином постепено се повишава док се не достигне највиша граница. Најбољи резултати постижу се обрадом 20% сумпорном киселином после дејства од шест часова. Активитет неких глина после оваквог третирања повећан је толико да се могу употребити за рафинацију уља. Тако нпр. глине Карловац Е и Липик I употребљене са подацима за тонзил (Tonsil, немачка глина за белјење спремна хемијским путем) једне од најактивнијих страних земаља.

Неке испитиване глине показују активитет у природном стању који се повећава после обраде сумпорном киселином, а друге опет не показују никакву активност ни у сировом стању ни после активирања.

	Пре активирања				После активирања			
	Влага у % (105°C)	Губитак жарењем (%)	Термо-број	Фактор белјења	Влага у % (105°C)	Губитак жарењем (%)	Термо-број	Фактор белјења
Карловац Е	3,15	11,23	10	3	7,38	13,75	144	31
Липик I	12,27	19,46	4	1	13,50	19,59	122	28
Тонзил	—	—	—	—	8,92	15,49	144	40

Аутор се са својим сарадницима поново враћа на ово питање, испитује домаће активирание глине које је испоручила фабрика „Метан“ из Кутине.

Боју узорака одређивали су Ловибондовим тинтометром и фотоелектричним колориметром.

Атсорпциону моћ домаћих глина упоређивали су с немачким узорком „Нордал“ (Nordal).

Атсорпцију узорака оцењивали су термо-бројевима, садржајем влаге, киселинским бројем глина и насипним бројем.

Садржај влаге одређен је сушењем узорака на 110°C.

Киселински број одређен је титрацијом помоћу 0,1N NaOH с метил-оранжом као индикатором.

Насипну тежину (финоћу зрна) одређивали су тако што се одмерена количина узорака (око 3—4 g) просејава на Din-ситу од 600 отвора/cm². Пошто су у процесу просејава одредили тежину и запремину, резултате су дали као тежине милиметара просејаног узорака на грам узетог узорака. На тај начин добивена је релативна вредност о финоћи зрна атсорбенса.

На основу извршених експерименталних података изведени су ови закључци:

1. Глине мањих киселинских бројева показале су већи ступањ деколорисања, сем тога снизиле су и киселинске бројеве уља. То смањење киселинских бројева уља у процесу белјења је у пропорционалном односу с количином глине.

2. Глине већих насипних тежина и већих термо-бројева имале су већи ефекат белјења.

3. Белјење у атмосфери инертног гаса дало је боље резултате него у ваздуху.

4. Продужење контакта атсорбенса с уљем преко оптималног времена погоршава боју уља.

5. Узорци домаћих глина C₁ и C₂ имали су већу брзину филтрације и задржавали су мању количину на филтер „кљачима“ него немачки узорак „Нордал“.

6. У погледу ефекта белјења C₁ и C₂ до одређене границе концентрације боље су од немачке глине „Нордала“.

На основу свега може се закључити да наши домаћи атсорбенси могу заменити стране у савременим индустријским уређајима када се белјење врши по процесима који троше максимално 1—3% активирание глине.

При употреби *соје* за људску исхрану потребно је сојино семе и брашно дезодорисати, тј. из сировог зрна и брашна удаљити све оне супстанце од којих потиче њен горак и непријатан укус. Нарочито је важно из соје одстранити сапонине који не само да драже слузокожу него према приликама могу физиолошки негативно утицати и на људски организам.^{16-17,19}

После серије изведених огледа испитивано је ољуштено и неољуштено сојино семе као и брашно сирове соје. Извођење је вршено дејством вреле воде или засићене водене паре на обичном притиску или под повишеним притиском. После ове операције огледни узорци су сушени и онда млевени. Добивено брашно дигерирано је с физиолошким раствором соли (0,9%) и добивени екстракт испитиван је хемолитичком реакцијом на садржај сапонина при чему се употребљава дефибрисана говеђа крв. На тај начин одређује се време и услови који су потребни да се изврши хидролиза сапонина у употребљеним сојиним сировинама и нађен је објективни критеријум о томе кад је процес оплемењивања довршен и добивени производ беспрекорног квалитета. У вези с тим дата је оригинална метода за праћење процеса дезодоризације соје применом хемолитичке реакције.²³

Једно од питања наше индустрије, којим се проф. Крајчиновић бавио јесте важност *кесисновог, храсновог и квебрачовог танања* за добијање добре ђонске коже.²⁰

После многих огледа изведених штављењем волујске коже (узimana су парчета полећине — крупони) у чорби од три поменути танина или њиховом комбинацијом аутор је дошао до ових резултата:

1. Екстракти од кестена или храста којим су штављени поједини комади коже показивали су већу чврстину од оних за чије је штављење употребљен квебрачо. Исто тако коже штављене смесом оба домаћа екстракта са 10 или 30% квебрача биле су чвршће од кожа штављених чистим квебрачом. У исто време могло се утврдити да коже штављене квебрачовим екстрактом показују мањи еластичитет — дакле, више се ломе — него коже штављене домаћим штављима.

2. Што се тиче пропустљивости воде констатовано је да најмању пропустљивост воде показује кожа штављена квебрачовим екстрактом. Хемијском анализом је утврђено да су коже штављене квебрачом садржавале највише укупно примљеног танина, чиме се може објаснити и њихова максимална почетна пропустљивост воде. Те коже дале су и највише воденог екстракта, тј. оне су садржавале и највећи проценат невезаног танина. Невезани танин се при ношењу брзо испира из ђонске коже и она због тога постане временом лакша и више пропушта воду. Према томе већа непропустљивост важи само за свеже уштављене коже те због тога за ђонску кожу нема практичног значаја.

3. Кестенов екстракт брже дифундује у кожу од храстовог танина; осим тога кестенов танин се веже јаче и у већој количини на кожно ткиво. Коже штављене кестеновим екстрактом показују најмањи водени екстракт, а број проштављења (Durchgerbungszahl) као и принос, применом комбинованог штављења, кестеновим екстрактом и квебрачом, нешто је повољнији него употребом храстова екстракта и квебрача.

4. Из добивених резултата и аналитичких података произилази да се не може добити добра ђонска кожа ако се кожа штави само квебрачом, а насупротив томе добива се врло добра ђонска кожа ако се штављење врши у кестеновим и храстовим танинским екстрактима. Ако се штављење врши комбиновано у чорбама које садрже претежну количину кестеновог или храстовог танина са још 10—30% квебрача, онда се добива кожа која има већи број проштављења и већи принос, а да то не иде на штету другим добрим особинама тако штављене коже.

Под руководством професора Крајчиновића израђено је 19 препарата против *голубачке мушице*.²⁴ Од тих препарата показала су се само три као нешкодљива — не драже кожу и имају добро заштитно дејство. Један од њих, I-M, направљен је од китове масти 45%, вазелина 45% и 10% лоја, други (ознака I+M+L) спремљен од китове масти 33% и 67% лоја и трећи (ознака 3+M+L) 30% масти и 70% лоја. Стока намазана овим препаратима (довољно је 25—50 g) била је заштићена читав дан од голубачке мушице.

Једно питање о коме се раније често расправљало а о коме се и сада с времена на време говори јесте да ли *биљна уља* могу заменити у *искрани свињску маст*. У ту сврху аутор је упоређивао два биљна уља: репичино и сунцокретово и на основу ранијих испитивања и својих дошао је до закључка да су биљна јестива уља по својој хранљивој вредности у најмању руку једнака свињској масти.²⁷

Познато је да потрошња *целулозе* расте из године у годину и не иде паралелно с новим прираштајем дрвета. Стога су се тражиле друге, јевтиније сировине погодне за производњу целулозе. Тако се у ту сврху већ деценијама употребљавају неке врсте трава. После II светског рата вршени су први огледи с кукурузним стабљикама („кукурузовином“) за производњу целулозе.²⁸

Писац прво наводи све публикације које су у овој области објављене, затим даје своје резултате до којих је дошао читавим низом огледа да утврди принос и квалитет техничке целулозе која се добива из механички однојених делова кукурузних стабљика дејством натријум-хидроксида под различитим условима.

Кукурузне стабљике састоје се од три дела: спољашњи глатки слој, испод кога се налазе влакнасте ћелије које се углавном и састоје од снопова жила, а средину стабљике чини срж, која је највећим делом од меких паренхиматичних ћелија. Механичким одвајањем добива се око 7% спољашњег слоја, 62% тврдих влакнастих ћелија и 31% средишњих лакних ћелија — сржи. Најбоље резултате даје ткиво које се налази испод спољашњег слоја како у погледу приноса тако и у погледу дужине влакна. Срж стабљике не само што даје мање приносе већ је добивена целулоза незнатне дужине; осим тога срж има 2—3 пута мању запреминску тежину те би требало при обради имати велике волуминозне апарате. Отуда је прерада сржи некономична. Стога је потребно при хемијском растављању одвојити срж од тврдог слоја. Овом мером прерада кукурузне стабљике на целулозу економична је. Лишће и мекани делови кукурузне стабљике — срж могу послужити као сточна храна или за друге пољопривредне сврхе.

Жетва кукурузне стабљике, која долази у обзир за производњу техничке целулозе, обнавља се редовно сваке године и долази у релативно великим количинама. Дуго трајање за обнову искоришћених шума и садржај дрвета у инкрустованим супстанцама чини да се целулоза из дрвета теже добива растављањем. Напротив, једногодишње кукурузне стабљике могу се механички и хемијски обработити, што значи смањење производних трошкова.

Овим својим радом Крајчиновић је дао у своје време основу и подстицај за прераду кукурузних стабљика у сврху добивања техничке целулозе.³¹

Ужа струка професора Крајчиновића су боје и бојење. Стога је он предузео да научно проучи бојадисарску вештину код нашег народа. При прикупљању података и експерименталном раду сарађивали су Младен Крајчиновић и Младен Маричић.

Употребљени биљни материјал је следећи: 1. Јасенов лист и кора; 2. Лист од белог дуда; 3. Кора и лист од дивље јабуке; 4. Зановет; 5. Љуске од црвеног (црног) лука; 6. Бресквин лист; 7. Јохова кора и лист; 8. Кора од ораха и љуске од ораховог плода; 9. Орахов лист са шишкама од храста; 10. Лескови лист и кора; 11. Кора од тополе; 12. Корен од броћа; 13. Индиго (чивит) и 14. Индиго са зановети.

Са сваким биљним материјалом извршена су претходно следећа систематска испитивања.

А. Одређена је бојадисарска група (утврђено је да се дотада испитане биљне групе могу успешно примењивати само за бојење вуне и то помоћу мочиља).

Б. Одређивање нијанса које се могу постићи употребом биљних боја у комбинацији с најобичнијим мочиљима.

В. Огледно бојење вршено је варирајући поступке мочења, па је даље одређивана и количина биљног материјала потребног да се постигну тражене нијансе средње засићености.

Г. С оном количином биљног материјала којом су постигнуте довољно засићене нијансе извршено је континуално бојење: после довршавања првог бојења стављена је иста количина необојене вуне, три пута узастопце, у старо купатило да би се утврдио степен исцрпљења боје из биљног материјала у купатилу.

Д. Испитивана је постојаност биљних боја према стандардним прописима који се у свим земљама једнако примењују: а) *исцрпљивост на ирење*, б) *исцрпљивост на карбонизацију* (стављање у купатило са сумпорном киселином од 5 Вé ...), в) *исцрпљивост на бељење*, г) *исцрпљивост на ирење*, д) *исцрпљивост на глачање* („пеглање“).

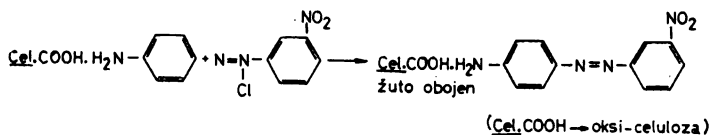
Аутор у предговору каже: „За унапређење и одржавање наше сеоске текстилне радиности потребно је обновити бојење биљним бојама и отети га забораву, јер ће се само на тај начин моћи одржати на потпуној уметничкој висини оригинална и много цењена ткалачка и везилачка радиност нашег народа, као једини ослонац живописне народне ношње“.

IV. Радови који се односе на целулозу

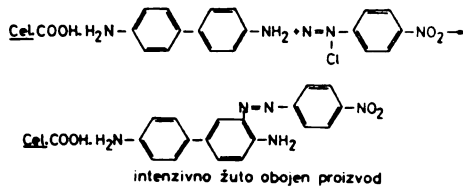
Од радова који имају подједнаку вредност за науку и праксу треба посебно истаћи радове који се односе на целулозу и које је — бар главније — обрађивао са Младеном Крајчиновићем.

Аутори су проучавали оксиделулозу и нашли методе одн. реакције по којима се може разликовати од хидроцелулозе. Оксиделулоза, иако њена структура није потпуно утврђена, садржи *карбоксилне групе* од којих потичу њене киселе особине и *карбонилне*, алдехидне или *кејтонске групе*, од којих потичу њене редукционе особине. За доказивање и одређивање карбоксилних група аутори су употребили ароматичне *моноамине* и *диамине*.³² Ови реагенси везују се с оксиделулозом, а целулоза природног памука и хидроцелулозе не дају ову реакцију.

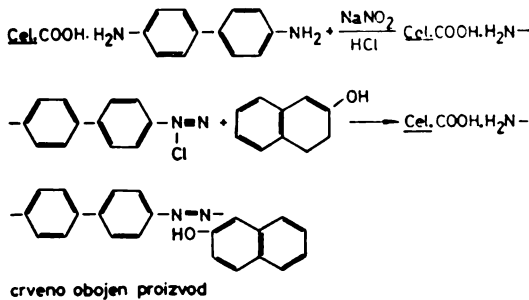
После реакције *моноамина* с оксиделулозом на тај производ се дејствује диазо-компонентом. Тако на пример на производ анилина и оксиделулозе дејствује се диазотованим *m*-нитробензолом који је обојен жуто:



Слична реакција је и с *диаминима*. Када се на производ оксиделулозе и бензидина дејствује *p*-нитроанилином онда се тако постали производ обоји интензивно жуто:



Да се диамин при реакцији везује само једном аминок-групом а други остаје слободан доказано је тиме што је везани бензидин диазотован и после кондензације с β-нафтолом добивен је црвено (ружичасто) обојен производ:



Ова реакција названа је *диаминска (аминска) реакција*, *Крајчиновићева реакција* у англосаксонској литератури или *Крајчиновићев шесет* (Крајчиновић test)

Доцније је доказано да везивање („адисија“) диаминна карбоксилном групом није апсорпција већ да је ту у питању хемијска реакција.⁶⁸ Њоме се могу доказивати и одређивати карбоксилне групе оксидованих природних производа као што су целулоза, скроб³³, гликоген, инулин, лихенин, лихенин агар-агар^{40,41}, воскови (пчелињи, карнауба), смоле (дамар, сандарак, мастикс)⁴¹, опне ацидореизистентних бактерија⁴⁷, као и квалитативно доказивати пектин у биљним ћелијама.⁴²

За квантитативно одређивање бензидина служи *бензидински број*: број милиграма бензидина који се везује за 1 г оксидцелулозе.³⁴

Карбонилне групе (алдехидне, кетонске) у оксидованом полисахариду врши се оксимацијом, тј. дејством хидрокси-амин-хлорхидрата и натријум-хидроксида. Добивени резултати при оксимацији изражавају се *карбонилним бројем* који је карактеристичан за оксидоване целулозе и скрובה, а то је број милиграма карбонила у једном граму оксидованог полисахарида.

При одређивању целулозе у дрвету и другим целулозним сировинама примењивана је метода по Киришнеру (Kürschner) и Хоферу (Hoffer). Њихов реагенс састојао се из смесе 20 ml 96% алкохола и 5 ml азотне киселине (с.т. 1,41). При кувању по овим ауторима постаје нитро-лигнин који се раствара у алкохолу. Тако добивена целулоза садржи 16% пентозана и један део целулозе је донекле оксидован азотном киселином. Међутим ако се поменутом реагенсу дода 0,8 г сумпорне киселине, метода је бржа, тачнија, даје чисту целулозу и смањује оксидационо дејство азотне киселине.³⁸

Најзад поменимо да је Младен Крајчиновић са сарадницима нашао, на основу експерименталних резултата, две методе за *импрегнацију сламе прошивањем*³⁸ да би се слама којом се покривају куће, стаје и др. заштитиле од пожара. За импрегнацију се употребљавају неорганске соли.

Метода за доказивање ароматичним диаминима (аминима) оксидцелулозе и других оксидованих полисахарида служи као специфични реагенс и као таква ушла је у многе универзитетске уџбенике (VI).

V

У даљем излагању биће говора о оним радовима који нису раније поменути без обзира на то што би се многи могли уврстити у коју ранију групу.

Тако је Крајчиновић са својим сарадницима проучавао добијање *галне киселине* из домаћих танинских екстракта.³⁹ Прво су одређени оптимални услови за добијање галне киселине хидролизом у алкалној и киселој средини. У ту сврху при експерименту употребљена је танинска киселина као стандардна галотанинска сировина. Добивени експериментални подаци послужили су ауторима да израде методу за добијање галне киселине, из домаћих танинских екстракта.

На основу добивених експерименталних података танински екстракт из рујева лишћа (*Rhus satinus* L.) јесте једина домаћа техничка сировина која обилно даје галну киселину. Максимални приноси добијају се хидролизом у алкалном раствору.

Количина NaOH у % с обзиром на танин била је 90, концентрација NaOH у % = 25, време трајања реакције у сатима = 5, температура реакције у °C = 80°, принос галне киселине у % 56, т. топљења 225°.

Из кестеновог и хрстовог екстракта хидролизом у алкалној или киселој средини практично узев није добивена сирова гална киселина.

У вези с квантитативним одређивањем *скроба*⁴⁰ проучаван је утицај хлороводоничне киселине на хидролизу скроба и скробних производа.

Испитиван је кукурузни скроб и кукурузна цибра (хидролизат из којег је одвојен кукурузни скроб) хидролизом помоћу 1%, 2% и 8% хлороводоничне киселине кувајући смесу 4 сата са усправним кондензатором на воденом купатилу. Поред квалитативног одређивања скроба одређени су пентозани и целулоза, затим су у хидролизату одређени и декстрини. Тако цибра садржи 39% скроба, 13,08% целулозних влакана и 22,20% пентозана, декстрина, према концентрацији HCl, садржи: 0,91% са 8% HCl, 2,69% са 2% HCl и 3,24% са 1% HCl.

Хидролиза скроба хлороводоничном киселином, под испитиваним условима, никад не иде до краја. У свим хидролизатима увек постаје више или мање декстрина.

Дејством хлороводоничне киселине на скробне производе присутни пентозани и целулоза дају и редуковане производе који повећавају редуковану моћ скроба. Према томе при одређивању садржаја скроба сахарификацијом помоћу хлороводоничне киселине не могу се добити тачне вредности које би одговарале стандардним методама.

М. Крајчиновић своју *аминску реакцију* примењује и за квалитативни доказ *иекјина* у биљним ћелијама.⁴¹

За извођење аминске реакције потребно је на препарат од биљног ткива кратко време дејствовати 1% хлороводоничном или сумпорном киселином да би се метоксилне групе делимично хидролизовале и да би се у исто време ослободиле карбоксилне групе које су као пектинати везане с калцијумом.

Као диамин употребљен је бензидин а као кондензационо средство („изазивач“) β-нафтол.

Да би се пектин обојио може се употребити и моноамин и на добивени производ дејствује се диазотованим *p*-нитроаминима. Интензитет жуте боје која се добива с моноаминима нешто је слабији.

На овај начин може се у ћелији неке биљке квалитативно доказати пектин.

Југославенска академија знаности и умјетности донела је одлуку да професор М. Крајчиновић у оквиру предузетих мера за уређење лабораторије за *ресервацију архивалија* и *рукописа* при Хисторијском институту Академије, прикупи потребне податке о практичном раду и научном делокругу иностраних лабораторија које служе истој сврси.⁴² Он је октобра 1953. посетио радионице и лабораторије француског националног архива (Archives nationales de France) у Паризу, па затим месеца септембра 1955. Институт за патологију књиге „Алфонсо Гало“ (Istituto di Patologia del Libro „Alfonso Gallo“) у Риму.

У поднесеном извештају Академије о практичном делу рада како се врши у радионицама и лабораторијама у Паризу и Риму дате су по појединим задацима напомене:

- a) Како се замењују *недосјаци* и делови хартије који су истрошени или мањкави на старим рукописима;
- b) Како се уклањају *мрље*, што се врши на различне начине према њиховом пореклу;

- v) *Бељење хартије* врши се разблаженим водоник-пероксидом, а у неким случајевима 90% алкохолом и водом;
- г) *Бељење избледелих старих маслина бојачава се* редовно у пракси разблаженим раствором танина (0,5 g/l) или галном киселином;
- у) *Лейкови* који служе као помоћна средства при рестаурацији хартије и пергаментна органског су порекла (скробни лепак и желатин);
- ђ) *Средства за дезинфекцију* књига, рукописа и пергаментна врло су различна. *Дезинфекција* је потпуна ако се истовремено униште *инсекти* и *гљивнице* (арсен-триоксид, натријум-флуорид, пиретрин, DDT, пара-дихлор-бензол и др.). За *дезинфекцију* долази у обзир: тимол, формалдехид, метил-бромид и цијановодонична киселина. Ова средства се употребљавају у гасовитом стању. Нарочито је ефикасна дезинфекција цијановодоничном киселином, али због њене велике отровности дезинфекцију треба вршити у посебно уређеним коморама под стручним надзором и с великом опрезношћу.

Нов начин за рестаурацију трошних докумената јесте *ламинација* за шта се употребљавају фолије ацетатне целулозе. Оне су провидне и безбојне, површина им је глатка и резистентна према насељеним плеснима. Добра им је особина што се лако не прљају и што не пропуштају ни воду ни ваздух.

Фолије ацетатне целулозе фиксирају се на трошни архивски документ у апарату посебне конструкције — ламинатору. Инкорпорација фолије с обе стране врши се утицајем топлоте и притиска. Документ се стави између фолија ацетатне целулозе па затим између загрејаних плоча ламинатора. Под утицајем повишене температуре ацетатна целулоза омекша и после тога директно изложена притиску фолије се фиксирају и инкорпорирају с обе стране документа.

За рестаурацију ламинацијом документи се претходно мрсају нарочито припремити.

Аутор затим наводи организацију Галовог института који има пет одељења:

- 1) библиологија; 2) биологија; 3) хемија; 4) физика и 5) технологија.
- 1) *Библиологија* обухвата: музеј, библиотеку, фототеку и лабораторију за рестаурацију.
- 2) *Биолошко одељење* обухвата микробиологију и ентомологију.
- 3) *Хемијско одељење* има хемијску лабораторију и комору за дезинфекцију. Хемијска лабораторија сарађује с биолошким и технолошким одељењем.
- 4) *Одељење за физику* има лабораторију за оптику и фотографски апарат.
- 5) *Технолошко одељење* има и лабораторију за производњу хартије (производи старинске врсте хартије од памучних крпа — хартију сличне структуре и од једнако грађених целулозних влакана као стара хартија која долази на рестаурацију).

У поменутим установама у Паризу и Риму усвојен је основни принцип уске сарадње између појединих одељења, тако да научно-истраживачке лабораторије воде и контролишу практични део рестауратерске службе.

Најзад, аутор износи актуелне проблеме које би требало разрађивати у новооснованој лабораторији Академије, у оквиру научно-истраживачког рада, а у интересу успешног спровођења и унапређења наше рестауратерске службе.

Раније је наведено да је Крајчиновић испитивао штетан утицај *сумпор-диоксида* на вегетацију.¹³ У ту сврху испитивао је са својим сарадницима димне гасове топioniца и рудника олова у Межицама. У дошњој студији продужио је ова своја истраживања с М. Арсенијевићем и сарадницима и на Борски рудник.¹⁴ Резултати тих истраживања дати су и у изводу.

Сумпор-диоксид излази у великим количинама из димњака Борске топioniце, шири се у атмосфери и токсично дејствује на флору и фауну Бора и околине. Аутори су одређивали степен оштећења појединих култура у различитим местима на основу испарљивог, везног и укутног сумпора као и пепела у лишћу биљака из Бора и околине у односу на садржај сумпора у лишћу здравих биљака. Упоређењем са садржајем сумпора здравих биљака, узимајући здраве као јединицу, добили су коефицијент оштећења који нпр. за воће износи просечно 3,5 до 1,4; за шумско дрвеће од 2,8 до 1,4; за жита од 3,5 до 1,6 и за поврће 2,6 до 1,2.

На основу аналитичких података утврђено је да степен оштећења не зависи само од удаљености извора дима него и од конфигурације земљишта, од правца ветра и других метеоролошких фактора. Даље, нађено је да је осим повећања процента сумпора, повећана и садржина пепела код оштећених биљака.

Специфична осетљивост појединих биљака на дејство сумпор-диоксида долази до изражаја повећањем садржаја сумпора у оштећеном лишћу појединих култура. На основу експерименталних података аутори су распоредили поједине врсте биљака тако што су на првом месту навели оне биљке с највећим а на последњем са најмањим садржајем сумпора:

- а) шумско дрвеће: багрем, кестен, хрст и цер;
- б) воћке: шљива, крушка, орах, јабука, дуд, винова лоза;
- в) жита: пшеница, кукуруз;
- г) поврће: црвени патлиџан („парадајз“), пасуљ.

Сапунски прашкови, као што је познато, садрже редовно поред одређене количине сапуна додаток натријум-карбонат, у неким случајевима и натријум-хидроген-карбонат (натријум-бикарбонат), натријум-тетраборат (боракс) и водено стакло, а често и натријум-сулфат. Неке од ових соли додају се у кристалном облику, тако да оне садрже обично и везану кристалну воду. Аутори су одређивали натријум-карбонат и натријум-хидроген-карбонат поред других компонената које се могу налазити у сапунским прашковима.

Сапун, водено стакло, натријум-сулфат и натријум-тетраборат, уколико се ове три последње соли налазе у сапуну, одређени су на обичан начин. При томе је сушењем оригиналног узорка на 145°C удаљена влага и кристална вода, али и угљен-диоксид из натријум-хидроген-карбоната. У посебним огледима одређена је вода дестилацијом са ксилолом и та се вредност слаже с вредношћу добивеном загревањем на 145°C (48,7% са ксилолом и 48,2% загревањем на 145°C). Из садржаја CO_2 који се добива из NaHCO_3 одређује се садржај натријум-хидроген-карбоната у сапуну.

Укупан угљен-диоксид одређује се гравиметријски по Гајслеру (Geissler). Одбијајући угљен-диоксид који потиче из натријум-хидроген-карбоната, ако га има у сапуну, добива се вредност за угљен-диоксид који потиче из карбоната, па се одатле израчуна одговарајући садржај натријум-карбоната у сапуну.

Као што се види из изложеног други састојци који се налазе у сапунским прашковима (боракс, водено стакло, натријум-сулфат и сапун) одређују се појединачно на обичан начин, а у смеси претходним загревањем на 145°C до константне тежине, при чему се елиминује влага и сва вода. Целокупна вода одређује се, као што је речено, дестилацијом са ксилолом, а целокупни CO_2 у Гајслерову апарату. На овај начин у сапунским прашковима квантитативно се одређује натријум-карбонат, натријум-хидроген-карбонат и укупна вода поред других компонената.

Крајчиновић и сарадници су приправљали препарате за квашење сулфонатацијом Еделеану-ова екстракта.⁴⁷ Они су сулфоновали дестилат Еделеану-ова екстракта т. кљ. 138–300°C под нормалним притиском и то: 1) олеумом са садржајем 20% слободног SO_3 (сп. теж. 1,92) и 2) концентрованој сумпорној киселини (сп. теж. 1,84).

Оцена сулфонацијом добивених препарата вршена је мерењем времена за које памучне нити потону у раствору награђених препарата и то увек у поређењу са стандардом.

У другом раду Крајчиновић и сарадници⁴⁸ бавили су се добивањем асфалтног битумена из Еделеануова екстракта.

Нађено је да се најпогоднија метода састоји у томе што се прво удаље дестилацијом фракције до 250°C које не реагују, па да се добију асфалтне смоле. Продување ваздуха у дестилационој остатку постиже се тражни ефекат при чему се време продувавања скраћује на половину додатком 1% P_2O_5 .

Квалитет овако добивених асфалтних битумена цењен је одређивањем обичних карактеристика за асфалт: тачке капања по Убелодееу (Ubbelohde), тачке омекшавања по Крамер-Сарнау (Kramer-Sarnow), тачке омекшавања помоћу прстена и куглице, пенетрација, дуктилност и садржај слободног угљеника.

М. Крајчиновић и М. Филајднх испитивали су *састав масних киселина домаћег ловора* (*Laurus nobilis* L.) који је распрострањен као самоникла биљка дуж читаве југословенске јадранске обале.^{49,51} Мада су се многи научници бавили садржајем масти у ловору, аутори нису могли пронаћи никакве податке о саставу масних киселина нашег домаћег ловора. За одређивање незасићених масних киселина примењена је спектрофотометријска метода, при чему су у уљу ловорове пулпе (I) и масти језгра(II) добивени ови резултати:

		I	II	
засићених	{	лауринаска киселина	1,0	45,0
		палмитинска киселина	19,0	3,8
незасићених	{	олеинска киселина	56,5	28,0
		линолна киселина	21,0	23,1
		линоленска киселина	2,5	—

(Проценти су дати у тежинским процентима смесе масних киселина из којих је био елиминован део који се не може сапонификовати).

На крају је указано на могућност комерцијалног искоришћавања ловорова уља. Ловорове језгре представљају интересантну сировину за добивање лауринаске киселине. Уколико би се осигурала довољна количина сировине, нпр. плантажом, аутори су били мишљења да би се могло приступити индустријској примени масти из ловорове језгре.

Крајчиновић је са сарадницима проучавао *делигнификацију боровог дрвета при добивању целулозе сулфатним процесом*.⁵³ На основу изведених многобројних огледа дошло се до овог закључка.

Лугови за кување треба да садрже поред натријум-хидроксида (21% активитета алкалија) и одређене количине натријум-сулфида, односно поли-сулфида, који убрзавају делигнификациони процес и побољшавају хемијске и физичке особине добивене целулозе.

При употреби натријум-сулфида најповољнији сулфидитет је 40%, а при раду с натријум-полсулфидом најквалитетнија целулоза добива се с лугом који је имао привидни сулфидитет 12%. (Уведен је нов појам привидни натријум-сулфид и привидни сулфидитет; то произлази из чињенице што се у полисулфидним ланцима налази Na_2S као такав и Na_2S који постаје из Na_2S_n :



У једном раду⁵⁴ Крајчиновић и Бравар су проучавали *ујоредно бељење вискозног и бакарног рејона хидрохлоритом* при различитим рН-вредностима и при различитим концентрацијама хидрохлорита. За бељену вискозу и бакарни рејон одређен је степен полимеризације (\overline{DP}) вискозиметријски по EWNN-методи као и фактор оштећења, а код вискозног рејона и садржај карбоксилних група.

У другом раду⁵⁴ проучено је бојадисање бељене и небељене сулфитне целулозе супстантивним киселим и базним бојама варирајући при том систем млевења целулозе и концентрације боје у купатилу за бојење. Бојења су вршена с додатком смоног лепка и без њега.

У трећем раду⁵⁵ исти аутори су се бавили питањем деполимеризације памучне целулозе при процесу развијања анилинског црног. Развијена боја анилинског црног скинута је у току процеса нитровања. Одређивањем степена полимеризације нитро-целулозе пошло је за руком да се утврди оштећење у току развијања анилинског црног. Добивено црно као и смањење резистенције влакна при развијању боје анилинског црног већи су када узорак остаје за дуже време у оксидационој комори него када је третиран дуже у киселом бихроматном купатилу.

М. Крајчиновић, Љ. Поповић и В. Мијовић проучавали су оптималне услове и утицајне факторе на примену различитих метил-меламинских препарата домаће производње као *ајрежурих средстава* против гужвања цел-тканина. Овде наводимо извод њихова рада: И поред великих преимућстава регенерисаних влакана као што су јевтина сировинска база, ниска цена итд., ова влакна имају и недостатака: слаба јачина у мокрој стању и изражене негативне особине скупљања и гужвања. Аутори су на основу експеримената дошли до закључка да се триметил-меламински а нарочито хексаметил-меламински препарати домаће производње могу применити за квалитетну апретуру против гужвања, што се постиже већ са 5—7% кондензоване смоле. Сматра се да за сваку врсту цел-тканина, треба посебно одредити оптималну количину кондензоване смоле, односно концентрацију кондензата пре кондензације.⁵⁶

О важном питању примене *јовриински активних материја* за оплемењивање текстила Крајчиновић је са својим сарадницима посебно и исцрпно говорио.⁵⁶ Та

средства су специфичне структуре тзв. помоћна средства и њихова примена је врло пространа, а дејства су специфична и разноврсна. Ту спадају: средства за квашење, дисперговање, прање, бојење, штампање, хидрофобирање, авивирање, кување, бељење, мерцеризовање, средства за заштиту од мољаца и др. Од ових свих група најважнија је група која обухвата: средства за квашење, дисперговање и прање, а њихова је заједничка особина што су сва површински активна. Писци опширно говоре у овом свом реферату о свим таквим супстанцама и њиховој примени у текстилној индустрији и обичном животу.

У другом раду исти аутори изnose како хидрофилно — липофилни односи утичу на особине *нејоногенних површински активних средстава*.⁷⁵

Проф. М. Крајчиновић изложио је у посебном раду принципе како се боје *йолтаминна влакна*.⁷⁶ Иако ова влакна имају донекле сличности с протеинским влакнима вуна, свила, ипак су услови бојења често различни, што потиче од садржаја аминок-група, хидрофилног карактера и усто сложених молекула. Затим аутор говори како се ова влакна могу бојити различним бојама (киселим, хромним, дисперзним, редуктивним, нафтолима, метал-комплексним бојама и реактивним бојама).

За бојење индантренским бојама важно је да је боја свуда једначита. Да би се то постигло — егалитет бојења — и одржао стабилитет купатила, потребно је за егализовање многим индантренским бојама додавати специфична помоћна средства. Аутор разматра тип средстава који показује афинитет према бојама, наводи факторе од којих зависи егализовање индантренских боја и нарочито истиче најновије средство, Solidegal GL. То је нејоногени производ чије су се особине у примени показале изврсне.⁷⁷

Крајчиновић је у посебном раду дао општи преглед процеса бојења у коме је укратко изложио структуру текстилних влакана, извођење процеса бојења, поделу текстилних влакана говорећи посебно о бојењу главних типова текстилних материјала (целулозног, ацетатног рејона, протеинских влакана и полимерних производа).⁷⁸

У једном од последњих радова проф. М. Крајчиновић говори о *йермофиксирању синтетичких текстилија*.⁷⁹

Синтетичка влакна састоје се од дугачких ланчаних молекула. После пређења се ти ланци (низови) налазе у хаотичном стању: неправилно су растурени у појединим влакнима. Стога треба влакна после пређења развући одн. вишеструко издужити. После развлачења на хладноћи ланчasti молекули су издужени паралелно осовини, међусобно су ближи, тако да се успостављају попречне везе, водонични мостови, и влакна показују жељене механичке особине.

Процес фиксирања врши се загревањем тканина до температуре која је карактеристична за свако влакно. Стога се то термофиксирање изводи у одређеним, температурским границама. Тако се најлон-66 може фиксирати између 95 и 225°C најлон-6 (перлон) између 95 и 195°C а терилен између 95 и 200°C.

У раду су дате методе за фиксирање и наведени су и други услови за успешна извођења ове операције.

Од почетка своје наставничке каријере, тј. од 1925. године када је постао асистент, доцније као редовни професор Технолошког факултета у Загребу па до свог пензионисања 1955, поред наставничке дужности бавио се научно-истраживачким радом. Његова научна и наставничка активност не престаје ни после пензионисања. Он и даље ради као хонорарни редовни професор у Скопљу, на Технолошко-металуршком факултету и Природно-математичком факултету у Београду.

Своје радове објављивао је у домаћим и иностраним научним и стручним часописима (СССР, САД, Енглеској, Француској, Швајцарској, Немачкој и Аустрији) као и у публикацијама Српске академије наука и уметности и Југославенске академије знаности и умјетности у Загребу.

У својим радовима бавио се поред теоријских питања и решавањем проблема индустријске праксе, а која су се односила на унапређење и модернизацију технолошких процеса и нито рационалније искоришћавање сировинске базе у нашој домаћој индустрији. У вези с тим овде ћемо, поред раније анализе појединачних саопштења, поменути неке ауторове радове од којих је један број цитиран и у иностраној литератури (VI).

Ту на прво место долази реакција коју у англосаксонској литератури називају *Крајчиновићева реакција* и и *Крајчиновићев йтст* (Крајчиновић test). Она служи за контролу бељења и чувања целулозног материјала од штетног оксидационог утицаја, дакле за доказивање других оксидованих природних макромолекуларних јединица

(скроба, гликогена, лихенина и инулина) као и једињења која већ садрже карбоксилне групе (пектини, смоле, воскови и опна ацидореизистентних бактерија) (в. бр. 30, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 42 и 62). Ови су радови цитирани у два универзитетска уџбеница (видети VI под 4 и 5), а посебно је цитиран карбонилни број као мерило за садржај оксидулулозе (VI 6).

Крајчиновић је израдио поступак за *активирање наших глина* које служе за рафинацију биљних и минералних уља. На основу тих радова после Ослобођења подигнута је код нас фабрика за производњу активних глина у Кутини, па је тиме престала потреба да се увозе активне глинне из иностранства (види бр. 14, 17, 21, 22, 25, 26, 45, 46). Рад под 22) цитиран је у једном немачком стручном делу (VI 3).

Крајчиновић је решио проблем како да се удаљи горки укус сојина зрна и дао оригиналну методу за праћење дезодорације соје применом хемолитичке реакције (бр. 15, 16, 19 и 23). Овај рад је цитиран у стручном немачком делу (VI, 1).

Његова квантитативна метода за одређивање ацетона у смеси с другим органским растварачима боља је од Messing-ове јодометријске методе^{1*} што наводи и Колтхоф (Kolthoff) (види под VI).²

Велики како научни тако и практични значај има научна метода за испитивање штетног утицаја сумпор-диоксида димних гасова на вегетацију. Та су испитивања вршена на теренима Борског рудника³ и у рејону фабрике олова у Межицама код Превеља (Словенија).^{1*}

У вези с овим да поменемо и поступак за прераду катрана који се добива при дестилацији дрвета („котловни катран“) за гашење бензинских пожара. Тим патентираним поступком користи се „Дестилација дрва“ у Теслићу (Босна) од 1956. год. и производи га за потребе наше пожарне (ватрогасне) службе (VII, 2).

Професор Крајчиновић је *сарађивао с читавим низом* фабрика при решавању њихових технолошких проблема. Тако с Текстилним заводом у Београду и са многим фабрикама: 1) Кутрилин, 2) Плива и 3) Катран (све у Загребу), 4) Прва искра (Барић), 5) Драва, фабрика жигица (Осијек), 6) Сегестика (Сисак), 7) Београдски памучни комбинат и др. Највећи део израђених елабората и научно-истраживачких радова за индустријске потребе у земљи нису публиковани (вид. попис непубликованих научних радова и елабората, (VII).

Професор Крајчиновић је подносио реферате на конгресима за чисту и примењену хемију и редовно на саветовањима хемичара у Београду. По позиву одржао је предавања о резултату својих радова у Глазгову, Лиџу, Грацу и Љубљани. Одржавао је везу и сарадњу с индустријама, установама и научницима различитих земаља: *Италија* (Chimica Industria Dto Saronio, Melegnano, Istituto di patologia dei libro „Alfonso Gallo“, Рим, *Француска* (Francolor, Saint Denis, Villier), *Швајцарска* (Geigy, Sandoz, Durani и Ciba), *Немачка* (I. G., BASF, Hoechst, Cassela, Bayer) и *Енглеска* (ICI).

У својим предавањима и у раду у лабораторији преносио је своје знање и искуства на своје ученике (практикуми, израда дипломских радова (в. IX), докторских дисертација) који су доцније као инжењери технологије радили у хемијској индустрији, и као научни радници у разним институтима и на универзитетима.

Он се радо одазивао позивима да сарађује с другим факултетима у земљи. Тако је, као што је већ поменуто, 1956. године сарађивао с Природно-математичким факултетом у Београду (Хемијски одсек).

Као наставник писао је *уџбенике и скрипта* који су се употребљавали и на другим универзитетима: у Београду, Љубљани, Скопљу и Сарајеву. Његов први уџбеник из области боја потиче из 1939. године, а друго издање из 1947. Његова скрипта писана су исто тако солидно да су се могла штампати као уџбеници оних области које обрађују (в. VIII, а).

Поред универзитетских уџбеника као наставник у грађанским школама написао је *уџбенике хемије и физике* који су за читав низ година служили као уџбеници у гимназијама и средњим школама (в. VIII, б).

Тако је нпр. његов уџбеник органске хемије за VIII оди. IV разред доживео десет издања и преведен је на словеначки, македонски, мађарски, и талијански језик (VIII, б). Најзад, М. Крајчиновић се бавио и популарисањем науке. И ови његови списи писани су јасно, концизно и занимљиво, леним језиком и добрим стилем (VIII, б).

*
* * *

Матија Крајчиновић је био неуморан и истрајан радник, изванредан наставник и организатор практичних радова; даровит писац уџбеника и других научних и популарних списа; човек јаке воље и узорног карактера, готов да свакоме помогне и у материјалном погледу. Иначе је био тих, миран и повучен, потпуно одан школи и науци којима је посветио цео свој живот.

Лако је писао и био песнички надарен. У својој малој књижици „Круг се замишља“ (1959) описује своја путовања и излете са својим рано преминулим сином, затим кад је остао сам. У последњој од тих 14 „песама у прози“ обишао је место где је био учитељ: „...“ Потражит ћу своју радну собу, учионицу, двориште и врт. Тамо сам засадио воћке и оморике.

Моје дрвеће? Да ли ме чека на истом месту?

СТИГАО САМ НА РАСКРШЋЕ. Тражим најприје стазе између шумског дрвећа. Нема их. Ратне олује и њих су избрисале. Срушена је стара школска зграда. Нестало је видика са првога спрата, где су некада жаморили моји ученици.

Шта је остало?

Само брежуљци. У даљини као и прије, види се у плаво одевена Грмеч Планина. Символ пркоса и постојаности“...

Професор Матија Крајчиновић није никада тражио никакве награде или признања. За њега је највећа награда, најдуготрајније и најлешше признање било дело које је остварио за живота и које оставља и после своје смрти*.

БИБЛИОГРАФИЈА

I

1. Крајчиновић М., *Ber.*, **59**, 2117 (1926)
2. Крајчиновић М., *Ibid.*, **62**, 579 (1929)
3. Крајчиновић М., *Ibid.*, **63**, 2276 (1930)
4. Крајчиновић М., *Arhiv hem. farm.*, **5**, 2 (1931)
5. Vavon G. et Крајчиновић М., *Bull. Soc. chim. France*, **43**, 231 (1928)
6. Vavon G. et Крајчиновић М., *Arhiv hem. farm.*, **2**, 119 (1928)
7. Vavon G. et Крајчиновић М., *Compt. rend.*, **187**, 420 (1928)
8. Крајчиновић М. et Vranjican D., *Bull. Soc. chim. France*, **53**, 145 (1933)
9. Крајчиновић М. et Vranjican D., *Arhiv hem. farm.*, **7**, 67 (1933)

II

10. Marek J., Крајчиновић М. et Zaljesnova G., *Bull. Soc. chim. France*, **45**, 55 (1929)
11. Marek J., Крајчиновић М. i Zaljesnova G., *Arhiv hem. farm.*, **2**, 169 (1928)
12. Крајчиновић М., *Chem. Ztg.*, **93**, 834 (1931); *Arhiv hem. farm.*, **5**, 299 (1931)
13. Крајчиновић М., *Arhiv hem. farm.*, **3**, 187 (1920)

III

14. Крајчиновић М. i Zaljesov J., *Godišnjak Sveučilišta, Zagreb 1929*, str. 1169
15. Крајчиновић М., *Arhiv hem. farm.*, **5**, 239 (1931)
16. Крајчиновић М., *Tehnički pregled*, **1**, 31 (1933)
17. Крајчиновић М., *Ibid.*, **1**, 39 (1931)
18. Крајчиновић М., *Ibid.*, (1933)
19. Крајчиновић М., *Arhiv hem. farm.*, **8**, 80 (1934)

* Приликом 75-годишњице његов ранији сарадник и доцније следбеник М. Филајдин (*Кемџа у индустрији*, XVI 665, 1967) у једном кратком чланку изнео је заслуге М. Крајчиновића за развитак науке, наставе, струке и праксе и одао му пуно признање за његове активности у све ове три области, а приликом **сахране** опростио се с њим дирљивим говором.

20. Krajinović M., *Ibid.*, **8**, 137 (1934)
21. Krajinović M., *Chem. Ztg.*, **70**, 716 (1935)
22. Krajinović M. i Cerkovnikov, *Arhiv hem. farm.*, **9**, 1 (1935)
23. Krajinović M., *Ibid.*, **5**, 240 (1931); *Z. Untersuch. Lebensm.*, **70** (1935)
24. Krajinović M., *Veterinarski arhiv*, **6**, 240 (1936)
25. Krajinović M., *Arhiv hem. tehnol.*, **3**, (1938)
26. Krajinović M. i Zaljesov J., *Oestr. Chemiker-Z.*, **3**, Nr 3/4, 1 (1940)
27. Krajinović M., *Z. Untersuch. Lebensm.*, **82**, 142 (1940)
28. Krajinović M., Zalesov J. i Szucs, *Angew. Chem.*, **54**, 2 (1940); *Arhiv hem. farm.*, **14**, 2 (1940)
29. Крајчиновић М., *Глас САНУ*, Посебно изд. LXLVIII, ОПМН, 43 (1948)

IV. Радови о целулози

30. Крајчиновић Матија и Младен, *Ж. прикл. хим.*, **19**, 124 (1946)
31. Крајчиновић Матија и Младен, *Ibid.*, **19**, 421 (1946)
32. Крајчиновић Матија и Крајчиновић Младен, *J. Textile Inst.*, **38**, 111 (1941)
33. Крајчиновић Младен, *Experientia*, **4**, 1 (1948)
34. Крајчиновић Младен, *Arhiv kem.*, **19**, 101 (1947)
35. Крајчиновић Младен, *Ibid.*, **20**, 123 (1948)
36. Крајчиновић Младен, *Tehnika, Beograd*, **4**, 25 (1949)
37. Крајчиновић Младен и Крајчиновић Матија, *Stain Technol.*, **29**, 265 (1954)
38. Крајчиновић М., Račev R. i Para F., *Papier*, **8**, 481 (1954)

V

39. Krajinović M., Prohaska B. i Mekjavić, *Arhiv kem.*, **27**, 167 (1955)
40. Krajinović M. i Đukić-Jovanović J., *Z. Lebensm. Untersuch. Forsch.*, 103 (1956)
41. Krajinović M., Purić V. i Krajinović Mladen, *A. hystochem.*, **1**, 76 (1956)
42. Krajinović M., *Ljet. JAZU*, **61**, 240 (1956)
43. Крајчиновић М. и Арсенијевић М. у сарадњи са Ј. Јовановић, Б. Прохаском и М. Браваром, *Гласник Хем. друштва Београд*, **21**, 293 (1956)
44. Krajinović M. i Jovanović J. Đ., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, **59**, 753 (1957)
45. Krajinović M., Filajdić M. i Puner B., *Kemija u industriji*, **3**, 77 (1957)
46. Krajinović M. et al., *Nafta*, **8**, (1957)
47. Krajinović M., Prohaska B. i Jovanović J., *Ibid.*, **8**, Nr 2, (1957)
48. Krajinović M., Prohaska B., Žutić D. i Kokar Z., *Ibid.*, **7**, (1957)
49. Krajinović M. i Filajdić M., *Kemija u industriji*, 141 (1957)
50. Krajinović M., Bravar M. i Kurbegović M., *Ibid.*, 65 (1958)
51. Krajinović M. i Filajdić M., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, **60**, 445 (1958)
52. Krajinović M., i Bravar M., *Tekstil*, **7**, 1016 (1958)
53. Krajinović M. i Bravar M., *Kemija u industriji*, **3**, 7 (1959)
54. Krajinović M. i Bravar M., *Melliand Textilber.*, **42**, 1050 (1950)
55. Krajinović M., *Hem. tekst. ind. Beograd*, 1962
56. Krajinović M., Popović Lj. i Mijović K., *Ibid.*,
57. Krajinović M., *Tekst. ind.*, **1**, 9 (1963)
58. Krajinović M., *Ibid.*, **9**, 409 (1964)
59. Krajinović M., *Ibid.*, **6—7**, 329 (1964)
60. Krajinović M., *Ibid.*, **9**, 472 (1964)
61. Крајчиновић М., *Глас САНУ*, **27**, 137 (1965)
62. Krajinović M., Popović Lj. i Mijović V., *Tekst. ind.*, **9**, 275 (1961)
63. Krajinović M., *Ibid.*, **13**, 207 (1965)

VI

Дела у којима су цитирани радови М. Крајчиновића

1. Lüde Dr Reinhard, „Die Gewinnung von Fetten und Ölen“, Technische Fortschrittsberichte, Leipzig 1943, str. 22 (rad pod 23)
2. Kolthoff J. M., „Volumetric Analyses“, 1943 (rad pod 12)
3. Müller Dr Gerhard, „Über das Verhalten von organischen Substanzen an Bleicherden“, Leipzig 1938, str. 9 (rad pod 22)

4. Hartsucht Bruce E., „*Textile Chemistry*“, London, New York 1950, str. 26 (rad pod 32)
5. Hartsucht Bruce E., „*Introduction to Textile Chemistry*“, London, New York 1950, str. 188 (rad pod 32)
6. Fierz-David H. K., „*Abriss der chemischen Technologie der Textilfasern*“, Basel 1948, str. 6 (rad pod 31, 40)
7. Berl-Lunge, „*Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*“, Berlin 1932, IIIB str. 895 (rad pod 12)
8. Чернов В. „*Курс технологии кожи*“, Москва 1939, стр. 66 (рад под 20)

VII

Непубликовани научни радови, израђени уређајарии и лаборатории

1. Preparat prema uzorku iz inostranstva za potrebe industrije (ustupljeno tvornici Dill u Vinkovcima)
2. Preparat za gašenje benzinskih požara pjenom (Novokatrin). Postupak proizvodnje je patentiran (patentna isprava br. 17549, Beograd, 1953) i ustupljen na korišćenje Destilaciji drva, Teslić, koje preduzeće proizvodi taj preparat za domaće potrebe od 1956. god. do danas.
3. Postupak bojenja pamučnih tekstilnih materijala pomoću biljnih taninskih ekstrakata bez upotrebe anilinskih boja (ustupio na korišćenje pamučnoj tekstilnoj industriji).
4. Postupak za dobivanje specijalnog maziva za žičana užeta na bazi domaćih sirovina (za Tvornicu cementa u Podsusedu).
5. Preparat za hidrolitičku razgradnju masti (izradio za tvornicu Rečina na Sušaku).
6. Ljepilo za filmove (izradio za Jadran film)
7. Specijalna mast za vodomjere (izradio za potrebe vodovoda u Dubrovniku, Zagrebu i dr.).
8. Preparat kao refugitivno sredstvo protiv štetočina (mušica) na maslinama.
9. Tehnička metoda za esterifikaciju patočnog ulja na hladnom, a u svrhu dobivanja rastapala za nitrocelulozne lakove (Postupak je ustupljen po licenci tvornice Kutrilin, Zagreb).
10. Proučavanje toka reakcije pri sintezi benzil-morfina sa zadatkom da se poveća iskorišćenje (prinos) Zagreb, 1933.
11. Elaborat o djelovanju otpadnih voda na beton kanala (izradio za tekst. industriju d.d. „Ivančica“ 1934. god.)
12. Elaborat o specifičnim kemijskim i tehničkim svojstvima kokosove masti (izradio za Prvu hrvatsku tvornicu ulja, 1935. god.).
13. Elaborat o procesu oplemenjivanja konopljinog vlakna u prirodnoj termalnoj vodi (1935).
14. Elaborat o sastavu i upotrebi taninskih preparata pod imenom JRGATAMA (1938).
15. Izrada recepture za originalni sastav mase za tarnu plohu na kutiji žigica otporna na vlagu u tropskim zemljama (za tvornicu žigica „Drava“, Osijek).
16. Originalna metoda za analizu azo boja (za „Pliva“-tvornicu farmaceutsko-kemijskih proizvoda, Zagreb, 1950).
17. Prilog proučavanju razgradnje pentozana u vezi s dobivanjem furfurola iz detaniniranog hrastovog i kestenovog drveta (za fabriku tanina, Sisak).

VIII. Уџбеници

а. УНИВЕРЗИТЕТСКИ УЏБЕНИЦИ

1. „*Tehnologija bojenja i analiza boja*“ (Zagreb 1939, II izd. 1947).
2. „*Kemija životnih namirnica*“ (Skripta, Zagreb 1940).
3. „*Kemijska tehnologija boja i intermedijarnih produkata*“, Zagreb 1926
4. „*Tehnologija masti i masnih ulja I i II*“, Tehn. knjiga, Zagreb 1951
5. „*Tehnologija tekstilnih vlakana*“, Zagreb, I 1954, II 1959
6. „*Laboratorijski priručnik*“, Skripta, Analiza prod. org. kem. ind. 1958

7. „*Organska kemijska tehnologija*“, Odabrana poglavlja, Zagreb 1959
8. „*Tekstilna pomoćna sredstva*“, Skripta, Beograd 1960
9. „*Tehnologija bojenja u airrejšure*“, Skripta, I и II део, Beograd 1959
10. „*Boja и бојење*“, Завод за издавање уџбеника, Beograd 1963

б. Уџбеници за средње и стручне школе

1. „*Hemija i mineralogija za građanske i njima slične škole*“, Zagreb 1931.
2. „*Hemija za niže razrede srednjih škola*“, Zagreb 1933
3. „*Mineralogija i hemija s tehnologijom za III raz. građ. škola*“, Zagreb 1939, prevedena na slovenački
4. „*Mineralogija i hemija s tehnologijom za IV raz. građ. škola*“, Zagreb 1939, prevedena na slovenački
5. „*Hemija za više razrede srednjih i stručnih škola*“, Zagreb 1939, zajedno s Njegovanom
6. „*Fizika za II raz. građ. škola*“, Zagreb 1933, zajedno sa Rukavinom
7. „*Fizika za III i IV raz. građ. škola*“, Zagreb 1933, zajedno s I. Rukavinom
8. „*Fizika za niže razrede srednjih škola*“, Zagreb 1933, zajedno s Z. Pinterovićem
9. „*Organska hemija za VIII raz. gimnazija*“, Zagreb, Beograd, od 1946. do 1960. 10 izdanja. Prevedena na slovenački, makedonski i mađarski, zajedno s Hanom
10. „*Kemija za III raz. gimn. i VII raz. osmoljetki*“, od 1945—1959 osam izdanja. Prevedena na slovenački i italijanski, zajedno s Puzićem
11. „*Tehnologija bojenja za IV razred šeksić. šehn. škola*“, Beograd 1964
12. „*Tehnologija bojenja za IV razred šeksić. šehn. škola*“, Beograd 1960
13. „*Boje i bojenje*“, Zavod za izdavanje udžbenika SRS Beograd 1963
14. „*Tehnologija bojenja*“ за I razred tehn. škola (Beograd 1971)
15. „*Tehnologija bojenja*“ за II razred tehn. škola (Beograd 1971)

в. Популарни списи

1. „*Otkrića i izumi*“, zajedno sa I. Rukavinom (Zagreb 1929)
2. „*Soja ljudska hrana*“ (Zagreb 1931)
3. „*Čarobnjak iz Menlo-parka, Edison*“, zajedno sa I. Rukavinom
4. В. М. Мићовић, Д. Викторовић и А. Матејић, „*Хемијска чистиљачка*“, један од сарадника (Завод за издавање уџбеника СРС, 1967, стр. 246).

IX. Решавање актуелних техничких проблема на подручју органске хемијске технологије у оквиру дипломских радова.

Од ослобођења (1945) израђено је под руководством М. Крајчиновића око 150 дипломских радова из различитих области хемијске технологије и то:

1. Синтеза смола и пластичних маса
2. Проучавање примена минералних, биљних и катранских боја за бојење текстила, коже, крзна и хартије (папира)
3. Синтеза техничких боја
4. Проучавање проблема процеса и рафинације катранских, минералних и вегетабилних уља
5. Проучавање хромног и вегетабилног штављења
6. Добивање натронске целулозе
7. Детерпенација етеричних уља (рузмариново и лавандула уље)
8. Добивање и стабилизација тринитроцелулозе
9. Проучавање услова за добивање NO₂-оксицелулозе
10. Одређивање и праћење степена деполимеризације целулозе после белења и прања

Своје студенте који су вршили феријалну праксу у различним фабрикама он је обилазио, по службеној дужности. Тако је, нпр., у првој половини јула 1955. године обишао фабрике: у Ријеци, Задру, Дубровнику, Котору, Сарајеву и Крушевцу.

ПРИКАЗ КЊИГЕ

Др Ратко М. Јанков: ВОДИЧ КРОЗ ОРГАНСКО-ХЕМИЈСКУ
ЛИТЕРАТУРУ

Издање: Издавачко-информативни центар студената (ICS) Београд 1976. Цена 50 дина.

Нагли пораст значаја органских једињења за економију друштва (нафта, пластичне масе, инсектициди, антибиотици итд.) снажно је стимулисао истраживање у тој области и довео до праве експанзије органско-хемијске литературе. Број познатих органских једињења износио је почетком овог века испод 150 000, док је данас прешао број од 2 000 000 и сваке године повећава за десетине хиљада новооткривених органских супстанци. Разуме се да оваква, у суштини повољна, ситуација ставља данашњег органског хемичара — од студената до истраживача — пред озбиљан проблем: како се снаћи у овом мору органско-хемијске литературе. Да би се овај проблем могао решити организоване су у извесним земљама кадровски и материјално добро опремљени информативно-документациони центри који успешно обављају обимни посао прикупљања, сређивања, чувања и дистрибуције све већег броја информација. Њихова активност често задире и у друге научне области. Међутим, и ове секундарне изворе информација потребно је зналачки користити. На страним језицима постоји више књига са упутствима за сналажење у органско-хемијској литератури, а књига др Р. Јанкова је прва публикација ове врсте на српско-хрватском језику.

У уводном делу књиге аутор је нарочито истакао феномен и важност непрестаног комуницирања истраживача преко разних облика научних публикација, при чему, разуме се, значајну улогу игра познавање извесних („светских“) језика: енглеског, руског, немачког, француског. Читава хемијска литература подељена је у три основне категорије: Примарни извори информација — то су чланци у којима аутори износе резултате својих властитих радова. Секундарни извори преносе читаоцу информације које се налазе у примарним изворима, али их дају у разним сажељивим облицима. Терцијарни извори су све остале публикације, било општег карактера, било мање или више специјализоване. У њима се могу наћи подаци који потичу и из примарних и из секундарних извора.

Пошто је описао три основна облика примарног извора (стандардни чланак, белешке и претходно саопштење), аутор је изнео листу од око шездесет најважнијих хемијских часописа (између десетине хиљада часописа који објављују хемијске радове). Ова листа будућем читаоцу органско-хемијске литературе олакшава да направи свој ужи, индивидуални избор. Искрпна листа наших хемијских часописа приказује колико смо на пољу хемијске публикације отишли у ширину. Пошто је описао и друге мање или више значајне примарне изворе (патенти, зборници, дисертације итд.), аутор највећу пажњу поклања опису разних типова секундарних извора хемијских информација. Најважнији облик секундарног извора је извод (abstract), ка њему води десетак врста разних регистара, а преко њега се дознаје, мање или више прецизно, садржина оригиналног чланка. Регистри су врло подробио описани и, где је било потребно, илустровани су примерима (регистар формула, KeyWord-Index, NAIC-индекс и др.). Дата су и упутства за њихово коришћење. Посебна пажња посвећена је приказу највећих светских часописа који штампају изводе из оригиналних радова (Chemical Abstracts, Реферативниј журнал — Химија, Current Abstracts of Chemistry . . .). Такође су наведени и укратко окарактерисани најважнији ревијски часописи (прегледни часописи), и повремене ревије, које извештавају о напретку утврђеном у разним ужим подручјима органске хемије.

У одељку о терцијарној литератури студенти могу наћи листе највише препоручених уџбеника на енглеском, руском, немачком, француском и нашем језику. У истом одељку може се наћи низ наслова најважнијих компендијума, монографија,

енциклопедија и разноврсних техничких приручника на разним језицима. Ту је дат и приказ структуре „Beilstein“-а, класичне публикације (око 200 књига до данас) на немачком језику. При крају књиге студенти могу наћи упутства за вођење лабораторијског дневника, затим како се у литератури траже општа или специфична обавештења и најзад како се успешно користе библиотеке.

Строга систематичност у приказивању, језгровитост и прецизност у описима и задржавање на битним чињеницама чине да књига др Ратка Јанкова пружа много више него што би се могло очекивати с обзиром на њен обим.

Академик
Др Милутин Стефановић

ИЗВЕШТАЈ О РАДУ СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА У 1976. ГОДИНИ

Поднећ редовној Годншњој скупиштини Друштва одржаној 16. јануара 1977. године у Београду, од стране секретара Српског хемијског друштва Теодора Аста

На Годншњој скупиштини друштва одржаној 16. јануара 1976. године у Београду изабран је Управни одбор Српског хемијског друштва од 124 члана. У овај број урачунати су и председници подружница, председници секција, као и почасни чланови Друштва, који према Статуту Друштва аутоматски улазе у састав Управног одбора. Скупиштина је усвојила следећи план рада за 1976. годину:

1. Организовање XX саветовања хемичара СР Србије и Југословенског симпозијума о органској хемији јануара 1977. у Београду
2. Прослава 80-годишњице Српског хемијског друштва
3. Редовно издавање публикација Друштва
 - а) Гласника хемијског друштва Београд
 - б) „Хемијског прегледа“
4. Покретање нове публикације Yugoslav Chemical Papers
5. Организовање пленарних састанака са предавањима
6. Припреме за организовање XXI саветовања хемичара СР Србије и Југословенског симпозијума о металургији јануара 1978. године у Београду
7. Реализација закључака Симпозијума о хемијској номенклатури и терминологији одржаног јануара 1976. године у Београду.

Управни одбор је у извештајном периоду одржао 4 седнице; на својој првој седници одржаној 12. марта 1976. године, изабрано је Председништво од 15 чланова:

Председник	Александар Деспих
Потпредседници	Драгомир Виторовић Милан Пајевић Борислав Томић Драгутин Дражић
Секретари	Теодор Аст Иван Мићовић
Благајници	Владимир Рекалић Јован Величковић
Чланови	Никола Димитријевић Јован Јовановић Душан Вучуровић Ференц Гал
Главни уредник Гласника	Слободан Рибникар
Главни уредник „Хемијског прегледа“	Милосав Драгојевић

Председништво је одржало 9 седница у протеклој години. Опште карактеристике рада и Управног одбора и Председништва биле су веома висок степен посећености радних састанака (знатно већи него ранијих година), а такође и велики степен једногласности о свим разматраним питањима.

XX саветовања хемичара СР Србије и Југословенског симпозијума о органској хемији

Обе ове манифестације одржане су од 17—19. јануара 1977. године у Београду, у просторијама Технолошко-металуршког факултета. У раду Саветовања и Симпозијума узело је учешћа преко 500 научних радника из целе земље.

У оквиру XX јубиларног Саветовања хемичара СР Србије поднета су 84 научна саопштења у оквиру 6 секција: физичке хемије, металургије, неорганске хемије, аналитичке хемије, хемијског инжењерства и текстилне хемије.

У оквиру Југословенског симпозијума о органској хемији поднета су 83 научна саопштења у 3 секције: структура и реактивност органских молекула, хемија и биохемија природних производа и инструменталне и рачунске методе у органској хемији. Покровитељ Симпозијума био је друг *Трије Јаковлевски*, члан Савезног извршног већа и Председник Савезног комитета за науку и технологију.

Поред научних саопштења, учесници Симпозијума саслушали су 6 пленарних и 8 секцијских предавања, која су одржали еминентни научни радници из земље и иностранства.

Пленарна предавања:

ВЛАДИМИР ПРЕЛОГ, Институт за органску хемију, Федерална техничка велика школа, Цирих, Швајцарска: „ХИРАЛНИ ЈОНОФОРИ“

МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ, Природно-математички факултет Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд: „СЕСКВИ-ТЕРПЕНСКИ ЛАКТони НЕКИХ ЈУГОСЛОВЕНСКИХ БИЉНИХ ВРСТА“

ЈУРИЈ А. ОВЧИНИКОВ, Институт за биоорганску хемију „М. М. Шемјакин“ Академије наука СССР, Москва, СССР: „ХЕМИЈА МЕМБРАНСКО-АКТИВНИХ ПЕПТИДА“

ДИОНИС СУНКО, Завод за органску хемију и биохемију Природословно-математичког факултета Свеучилишта у Загребу, Загреб: „ИЗОТОПИ ВОДИКА У СТУДИЈУ РЕАКЦИЈСКИХ МЕХАНИЗАМА“

BARRY M. TROST, Хемијски одсек Висконсинског универзитета, Медисон, Висконсин, САД: „НОВИ ПРИЛАЗИ И СТРАТЕГИЈЕ У ОРГАНСКОЈ СИНТЕЗИ“

МИХА ТИШЛЕР, Одделек за хемију, Факултета за наравословје и технологију, Универза в Љубљани, Љубљана: „ТРАНСФЕР АЗОТА У ОРГАНСКИМ СПОЈЕВИМА“.

Секцијска предавања:

БОРИСЛАВ БОГДАНОВИЋ, Макс-Планков институт за истраживање угљева, Милхајм — Рур, СР Немачка: „СИНТЕЗА ОПТИЧКИ АКТИВНИХ ОЛЕФИНА ПОМОЋУ ХОМОГЕНИХ КАТАЛИЗАТОРА НА БАЗИ НИКЛА“

ВОЖО PLESNIČAR, Oddelek za kemijo, Univerza v Ljubljani, Ljubljana: „НЕКА ОТВОРЕНА ПИТАЊА МЕХАНИЗМА ЕПОКСИДАЦИЈЕ МУЛТИПЛИХ С-С ВЕЗА СА ПЕРОКСИ-КИСЕЛИНАМА“

ЖИВОРАД ТАДИЋ, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „ПРОУЧАВАЊЕ ТЕРМИЧКЕ РЕАЛКИЛАЦИЈЕ АЛКИЛАМИНО-ДЕРИВАТА s-ТРИАЗИНА“

МОМЧИЛО МИЉКОВИЋ, Одсек за биолошку хемију, Медицински центар Милтон С. Херши, Пенсилванијски државни универзитет, Херши, Пенсилванија, САД: „О ТОТАЛНОЈ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЈ СИНТЕЗИ МАКРОЦИКЛИЧНИХ ЛАКТОНА МАКРОЛИДНИХ АНТИБИОТИКА“

ULRICH SCHMIDT, Институт за органску хемију Универзитета у Бечу, Беч, Аустрија: „ДЕХИДРОАМИНО-КИСЕЛИНЕ“

НЕВЕНКА ПРАВДИЋ, Одјел органске хемије и биохемије, Институт „Руђер Бошковић“, Загреб: „СТЕРЕОХЕМИЈА И РЕАКТИВНОСТ НЕЗАСИЋЕНИХ АМИНОШЕЋЕРА“

BRANKO STANOVIĆ, Oddelek za kemijo, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Univerza v Ljubljani, Ljubljana: „ОДРЕЂИВАЊЕ СТРУКТУРЕ ОРГАНСКИХ ЈЕДИЊЕЊА ПОМОЋУ NMR-МЕТОДА“

GÜNTHER SNATZKE, Катедра за структурну хемију, Одсек за хемију Рурског универзитета у Бохуму, СР Немачка: „ОПШТИ ПРИЛАЗ КОРЕЛАЦИЈИ ЦИРКУЛАРНОГ ДИХРОИЗМА СА СТРУКТУРОМ“

Према општој оцени Симпозијум о органској хемији је био изузетна научна манифестација и постигао је велики успех; он је такође имао великог одјека у средствима информисања — на радију, телевизији и у штампи. Посебан интерес побудило је присуство у нашој средини Владимира Прелога, добитника Нобелове награде за хемију 1975. године, који је овом приликом изабран за почасног члана Друштва. Владимира Прелога примио је и друг Видоје Жарковић, потпредседник Председништва СФРЈ.

Поред радног дела Симпозијума и Саветовања, за учеснике ових манифестација приређен је коктел у хотелу „Метропол“ (у заједници за Привредног комором Београда) и другарска вечера у ресторану „Београђанка“. Ови скупови били су веома добро посећени и допринели су још бољем међусобном зближавању и упознавању учесника и гостију.

Бројне радне организације и институције помогле су својим доприносом одржавању Симпозијума. Међутим, за изузетно добру организацију и обезбеђење финансијских средстава највећу заслугу имали су организациони одбор (председник Драгомир Вишоровић, секретар Јован Јовановић) и научни одбор (председник Михаило Михаиловић, секретар Живоград Чековић).

У оквиру Саветовања и Симпозијума, одржана је 17. јануара дискусија за округлим столом на тему: „Улога и место инжењера образованих на Технолошко-металуршком факултету у удруженом раду“. Организатори су били Српско хемијско друштво и Удружење наставника ТМФ. Дискусија је побудила велики интерес и у њој је учествовао већи број представника удруженог рада и са Универзитета.

Прослава 80-годишњице Српског хемијског друштва

Пре отварања Саветовања и Симпозијума, 17. јануара 1977. одржана је свечаност поводом прославе 80-годишњице Српског хемијског друштва. Поред око 500 учесника Саветовања и Симпозијума, прослави је присуствовао већи број гостију, представника савезних, републичких и градских институција, Српске академије наука, Уније хемијских друштава Југославије, републичких хемијских друштава и радних организација.

Председник Друштва Александар Деспић поднео је реферат у којем је одсликао историјат и бројне активности и резултате Друштва у протеклих 80 година (текст овог реферата биће штампан у свесци 1—2 „Хемијског прегледа“ за 1977. годину).

После излагања председника Деспића скуп су поздравили гости на прослави. Затим је прочитана одлука Годишње скупштине Друштва о проглашењу почасних чланова Друштва којима су том приликом подељене повеље и плакете. За почасне чланове друштва изабрани су:

Владимир Прелог
Миро Арсенијевић
Дејан Делић
Зденко Диздар
Слободан Кончар-Ђурђевић
Михаило Михаиловић
Вукић Мићовић

Милан Пајевић
Павле Савић
Ђорђе Стефановић
Ђорђе Стефановић
Павле Трпињац
Велимир Цанић и
Јован Шепа

Публикације Друштва

„Гласник Хемијског друштва Београд“ бележи још једну успешну годину свог рада. Постигнуто је да се рок излажења скрати за нова два месеца, тако да је сад у просеку 9 месеци. У 1976. години изашле су из штампе свеске 7—8, 9—10 и 11 за 1975, као и свеске 1—2, 3—4, 5—6 и 7—8 за 1976. годину. Последња свеска, 9—10, треба да изађе током јануара 1977. године. Број радова повећан је за око 50% у односу на прошлу годину, а учешће радова на светским језицима износи 32 од 57 штампаних. Данас Гласник има 589 претплатника у земљи и 38 у иностранству, док се 134 примерака шаље у иностранство на основу размене.

На основу спроведеног конкурса, Управни одбор је за главног и одговорног уредника Гласника изабрао Слободана Рибникара, професора Природно-математичког факултета у Београду. На својој првој седници од 12. марта 1976. године, Управни одбор је такође изабрао Савет и Редакциони одбор Гласника у следећем саставу:

Савез Гласника хемијског друштва Београд:

Драгомир Виторовић
Владимир Вукановић
Дејан Делић
Александар Деспић
Ђорђе Димитријевић
Милосав Драгојевић
Александар Леко
Михаило Михаиловић
Вукић Мићовић

Паула Путанов
Слободан Радосављевић
Славко Рашајски
Слободан Ристић
Ђорђе Стефановић
Милутин Стефановић
Дионис Сунко
Павле Трпињац и
Велимир Цанић

Редакција Гласника хемијског друштва Београд:

М. Богосављевић	Убавка Миоц
Вилим Вајганд	Милан Мупкатировић
Андреја Валчић	Светозар Никетић
Ф. Гал	Владимир Рекалић
Јован Величковић	Момчило Ристић
Иван Драганић	Милева Рогоулић
Драгутин Дражић	Александра Стојиљковић
Спасоје Ђорђевић	Мирјана Тенц-Поповић
Слободан Кончар-Ђурђевић	Миленко Ђелап и
Љубинка Лоренц	Вера Шћепановић

„Хемијски преглед“ је такође ажуран; изашло је свих 6 свезака (у 3 двоброја) за 1976. годину. Број претплатника је нешто опао, и сада износи 1100; до оваквих флукуација долази јер је међу претплатницима знатан број школа и ученика. Хемијски преглед је у 1976. години први пут добио средства од Републичке заједнице науке СР Србије и то у износу од 30.000. — дин. Овај износ, заједно са претплатом практично покрива трошкове издавања часописа.

За главног и одговорног уредника „Хемијског прегледа“ Управни одбор је на основу јавног конкурса изабрао *Милосава Драгојевића*, професора Технолошко-металуршког факултета у Београду. Такође су изабрани Савет и Редакциони одбор у следећем саставу:

Савет редакције „Хемијског прегледа“:

Александар Леко	Томислав Николић
Живадин Аврамовић	Слободан Ристић
Вилим Вајганд	Павле Трпињац
Славољуб Букић	Миленко Ђелап
Чедомир Ђурић	Велимир Цанић
Момчило Јоветић	Јован Шева и
Милош Љуштина	Милена Шурјановић
Вера Матић	

Редакција „Хемијског прегледа“:

Станимир Арсенијевић	Славко Неђић
Рајко Врачар	Владимир Рекалић
Милосав Драгојевић	Момчило Ристић и
Јован Јовановић	Драгољуб Ускоковић
Александар Матејић	

У 1976. години покренут је нови часопис на енглеском језику „Yugoslav Chemical Papers“, као публикација Уније хемијских друштава Југославије, чије је издавање поверено Српском хемијском друштву. Часопис је намењен штампању проширених извода научних радова који су прихваћени за објављивање у југословенској хемијској периодици и то пре него што ови радови изађу из штампе. До сада су изашла 4 броја часописа УСР, а број претплатника износи 190.

Јавним конкурсом за главног и одговорног уредника часописа *Yugoslav Chemical Papers* изабран је *Александар Деспић*, професор Технолошко-металуршког факултета у Београду. Такође су изабрани Савет и Редакција у следећем саставу:

Савет часописа Yugoslav Chemical Papers:

Фрањо Крлежа	Божо Тежак и
Ненад Радошевић	Бојан Шоптрајанов
Слободан Рибникар	

Редакција часописа Yugoslav Chemical Papers

Александар Деспић	Јован Мићић и
Иван Драганић	Невенка Правдић

Пленарна предавања

Организовање пленарних предавања истакнутих домаћих и иностраних научника једна је од важних активности нашег Друштва. Са својим скромним материјалним могућностима Друштво је ретко у ситуацији да само позове поједине госте;

међутим, с обзиром да бројне научне и друге институције организују боравке иностраних научних радника у нашој земљи, такве прилике су често коришћене да се ови гости замоле да и за наше чланове одрже предавања. У 1976. години, одржано је 13 пленарних предавања; 7 предавача је било из САД, 2 из Јапана, а по један из Велике Британије, СР Немачке, ДР Немачке и Норвешке:

Prof. Ernest Wenkert, Rice University, Houston, Texas, USA: „СИНТЕЗА ТЕРПЕНА“

Prof. Eugen Cordes, Indiana, University, Bloomington, Indiana, USA: „ПРИМЕНА С—13 NMR СПЕКТРОСКОПИЈЕ У ПРОУЧАВАЊУ ЛИПОПРОТЕИДА КРВНЕ ПЛАЗМЕ“

Prof. Isaac Goodman, University of Bradford, England: „СТРУКТУРА ЕЛАСТОМЕРНИХ БЛОК КОПОЛИМЕРА ПОЛИЕСТАРА И ЕТАРА“

Prof. Charles Overberger, Michigan State University, Ann Arbor, Michigan, USA: „ПРИМЕНА ПОЛИМЕРА КАО РЕАКТАНАТА У ОРГАНСКИМ РЕАКЦИЈАМА“

Prof. Furukawa, Kyoto University, Kyoto, Japan: „ПОЛИМЕРИЗОВАЊЕ, КОПОЛИМЕРИЗОВАЊЕ И ОЛИГОМЕРИЗОВАЊЕ БУТАДИЕНА ПОМОЋУ КАТАЛИЗАТОРА ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА“

Prof. E. Yeager, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, USA: „ЕЛЕКТРОЛИЗА КИСЕОНИКА“

Prof. Klaus Wiesener, Технички Универзитет, Дрезден, ДР Немачка: „КОРИШЋЕЊЕ АЛУМИНИЈУМА И МАГНЕЗИЈУМА У ДИРЕКТНОЈ КОНВЕРЗИЈИ ЕНЕРГИЈЕ“

Prof. R. Kirste, Институт за физичку хемију Универзитета Мајнц, СР Немачка: „ИСПИТИВАЊЕ СТРУКТУРЕ ИЗОТОПНИХ ПОЛИМЕРНИХ СИСТЕМА РАСИПАЊЕМ НЕУТРОНА“

Dr Harold Øye, Technical University, Trondheim, Norway: „ФУНДАМЕНТАЛНО И ПРИМЕЊЕНО ИСТРАЖИВАЊЕ У ОДЕЉЕЊУ ЗА НЕОРГАНСКУ ХЕМИЈУ У ТРОНДХАЈМУ“

Prof. Raymond Seymour, Southern Mississipi University, USA: „БЛОК КОПОЛИМЕРИ“

Prof. Hayami Yoneda, University of Hiroshima, Japan: „СТРАТЕГИЈА ПРИ РАЗМАТРАЊУ МЕХАНИЗАМА ОПТИЧКОГ РАЗЛАГАЊА КОМПЛЕКСА ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА“

Dr George Pezdirtz, директор Сектора за акумулацију и чување енергије, Вашингтон, САД: „АКУМУЛАЦИЈА И ЧУВАЊЕ ЕНЕРГИЈЕ“

Dr Edward Sayre, директор истраживачке лабораторије Бостонског музеја, САД: „НЕУТРОНСКА АКТИВАЦИЈА У ИСПИТИВАЊУ УМЕТНИЧКИХ И АРХЕОЛОШКИХ ПРЕДМЕТА“.

Предавањима је у просеку присуствовало око 30 слушалаца. Сигурно је да овај број адекватно не одражава интересовање наших чланова; бољим планирањем и благовременим обавештавањем могао би се знатно повећати одзив чланства.

Остале активности управног одбора и Председништва

Поред до сада наведених активности, које су експлицитно стављене у задатак планом рада за 1976. годину, Управни одбор и Председништво бавили су се читавим низом других текућих питања.

Сталан предмет пажње била је финансијска ситуација Друштва. С једне стране, нови прописи о плаћању наметнули су обавезу перманентне ликвидности и промтне исплате свих дуговања; с друге стране, све бројније и разноврсније активности Друштва, посебно организовања Саветовања и Симпозијума, издавање 3 часописа, као и нарастали административни послови за преко 2000 чланова, знатно су повећали расходе Друштва. Чињеницу да ћемо ову финансијску годину завршити са позитивним билансом можемо у највећој мери да захвалимо великом труду и успеху организационог одбора Симпозијума о органској хемији, који су успели да својим ангажовањем обезбеде значајна средства не само за успех ове научне манифестације, него и за рад Друштва уопште.

Значајан допринос Друштву донела је и опсежна акција која је прошле године спроведена у циљу ажурирања заостале чланарине и претплате за часописе.

Велики број наших чланова је имао дуговања неколико година уназад. Са задовољством можемо констатовати да је ова акција наишла на врло добар одзив чланова и да је главнина потраживања измирена.

У немогућности да се поброје сва питања којима су се Управни одбор и Председништво бавили, биће наведена још неке важније одлуке и акције у протеклом периоду:

- Статут Друштва прихваћен је и оверен од стране Секретаријата за унутрашње послове града Београда;
- сва три наша часописа регистрована су од стране Секретаријата за информације СР Србије;
- у складу са закључцима Симпозијума о номенклатури и терминологији формирана је комисија за номенклатуру и терминологију, на челу са проф. *Владимиром Рекашићем*;
- прихваћено је покровитељство над Југословенским састанком студената чисте и примењене хемије са међународним учешћем у Новом Саду;
- израђене су плакете и повеље почасним и заслужним члановима Друштва;
- послате су адресе Америчком хемијском друштву (поводом прославе 100. годишњице, и Швајцарском хемијском друштву, поводом прославе 75. године од оснивања);
- одлучено је да се VI југословенски симпозијум о макромолекулима одржи 1979. године у Новом Саду;
- прихваћен је предлог Металуршке секције Друштва да се поводом 70-годишњице рођења проф. Бранка Божића једна свеска Гласника у 1977. години посвети овом јубилеју;
- одлучено је да се допринос Друштва фондовима „Панта Тутунџић“ на ТМФ и „Милош Младеновић“ на Фармацеутском факултету, повећа на 1.500 динара годишње;
- одлучено је да се предузме акција за реализовање статутарне одредбе о колективном чланству у Друштву; у том смислу биће упућени позиви радним организацијама да се уклане у Друштво уз годишњу чланарину од 3.000 динара; у овај износ укључена је претплата на Гласник као и штампање једне стране огласа у Гласнику;
- одлучено је да се поново активирају настојања за прикупљање огласа за наше часописе; у том циљу ангажована је радна организација „Привредни преглед“ која би прикупљала огласе уз проценат реализације. Цена огласног простора је одређена на дин. 3.500 по једној страни.

Стање чланства

У 1976. години у Друштво је примљено 116 нових чланова, тако да данас Српско хемијско друштво броји 2153 члана. Од овог броја, у Београду је регистровано 840, и у унутрашњости, ван подружница, 363 члана. Подружница у Новом Саду броји 453, од чега је 29 регистровано у Суботици, а 45 у Кикинди. Стање чланства у осталим подружницама је следеће: Зрењанин 251, Врање 60, Лесковац 41, Бор 72, Краљево 48 и Ниш 25. Подружница у Крушевцу није послала извештај.

И поред чињенице да је број чланова Друштва у прошлој години први пут прешао цифру од 2000, чини се да би темпо омасовљења могао бити и бржи; број од око 100 новопримљених чланова представља само један мали део од годишњег броја дипломираних технолога и хемичара у нашој Републици. Та чињеница, као и сазнање да не ретко у срединама у којима радимо још срећемо колеге који нису чланови Друштва, указује нам да постоји простор за ангажовање на још бржем омасовљењу Друштва.

Рада Подружница Српског хемијског друштва

Извештаје о свом раду доставиле су подружнице: Нови Сад, Зрењанин, Ниш, Лесковац, Бор, Врање и Краљево. Није доставила извештај подружница Крушевац.

Приказ који следи сачињавају интегрални извештаји самих подружница (уз минималне адаптације); отуда извесне неусклађености у обиму и начину презентирања активности од подружнице до подружнице. Исто важи и за приказ рада секција Друштва који следи у наредном одељку овог извештаја.

Подружница Нови Сад

На Годишњој скупштини подружнице у Новом Саду, одржаној 10. јануара 1976. године изабран је Управни одбор и Надзорни одбор Подружнице у Новом Саду који је 26. II 1976. године одржао конституциони састанак. За председника Подружнице Српског хемијског друштва у Новом Саду поново је изабран др *Миодраг Богосаљевић*, ред. проф. Технолошког факултета у Новом Саду. За потпредседнике су изабрани: др *Борислав Томић*, саветник директора за развој Рафинерије нафте Нови Сад, мр *Ференц Гал*, асистент Природно-математичког факултета у Новом Саду и др *Ружа Халаш*, ванред. проф. Природно-математичког факултета у Новом Саду.

Током године Управни одбор је одржао 3 седнице, а Председништво и Комисија за израду Преднацрта новог Статута Хемијског друштва Војводине по 2 радна састанка.

У току године на седницама Управног одбора разматрана су актуелна и организациона питања Подружнице Српског хемијског друштва у Новом Саду, дискутовало се о Преднацрту Статута Хемијског друштва Војводине који је предложила Комисија за израду Статута Управе Подружнице СХД, а који је састављен на основу Статута Српског хемијског друштва Београд, као и предлога и сугестија разматраних на ранијим редовним састанцима. Преднацрт Статута Хемијског друштва Војводине достављен је свим активним члановима на увид и јавну дискусију. На састанцима Управног одбора разматрана је и проблематика реформе и нових интеграционих кретања Новосадског Универзитета.

Поред редовних састанака, делатност Подружнице темељила се и на договореним програмима организовања предавања из подручја научне и стручне проблематике интересантне за нашу средину, као и од тема образовног садржаја.

У току 1976. године одржано је 6 пленарних предавања:

1. Др Вилим Вајганд, ред. проф. ПМФ у Београду: „НОВЕ ТЕНДЕНЦИЈЕ У НАСТАВИ СРЕДЊОШКОЛСКЕ ХЕМИЈЕ“
2. Др инж. Теодор Аст, доцент ТМФ у Београду: „НОВИ ПУТЕВИ МАСЕНЕ СПЕКТРОМЕТРИЈЕ“
3. Др Вера Шћепановић, ред. проф. ТМФ у Београду: „ФЛУОР-ЕЛЕМЕНАТ ИЗУЗЕТНИХ СВОЈСТАВА И МОГУЋНОСТИ, НОВЕ МЕТОДЕ ЗА СИНТЕЗУ КОМПЛЕКСНИХ ЈЕДИЊЕЊА ФЛУОРА“
4. Др Миленко Бабин, асистент Технолошког факултета у Новом Саду:
 - а) „НЕКЕ ОСОБИНЕ И СИНТЕЗА НОВИХ ФЛУОРФОСФИН-КАРБОНИЛНИХ КОМПЛЕКСА $Mo(O)$ и $Ni(O)$ “
 - б) „УТИСЦИ СА СТУДИЈСКОГ БОРАВКА НА ТЕХНИЧКОМ УНИВЕРЗИТЕТУ У БРАУНШВАЈГУ (СР НЕМАЧКА)“
5. Мр Вукадин Леовац, асистент ПМФ у Новом Саду:
 - а) „КООРДИНАЦИОНА ЈЕДИЊЕЊА НЕКИХ 3d-ЕЛЕМЕНАТА СА S-МЕТИЛТИОКАРБАЗИДОМ И S-МЕТИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНИМА“
 - б) „УТИСЦИ СА СТУДИЈСКОГ БОРАВКА НА УНИВЕРЗИТЕТУ У КИШИЊЕВУ (СССР)“
6. Проф. др инж. Владимир Рекалић, ТМФ у Београду: „ИЗВОРИ ЗАГАЂЕЊА ВАЗДУХА“.

Остале активности чланства су се одвијале по секцијама.

Секција за хемију и технологију хране Српског хемијског друштва

Секција је ове године била активнија и плоднија у свом раду него у ранијем периоду, али и овога пута изостало је повезивање са стручњацима из привреде као и са другим центрима прехранбене индустрије САП Војводине и СР Србије, што се императивно ставља у задатак активности Секције за наредну годину.

У току овог периода у оквиру своје активности, а према планираним акцијама одржан је циклус од три предавања са следећим темама:

- Др Добрила Белеслин, виши научни сарадник, Југословенски институт за прехранбену технологију: „СТРУКТУРНЕ ПРОМЕНЕ СКРОБА ПРИ СТАРЕЊУ ХЛЕБА И НАЧИНИ УСПОРАВАЊА“

- Милена Гавриловић, Технолошки факултет, Нови Сад: „ПРОТЕИНИ СОЈЕ; СВОЈСТВА, ИЗДАВАЊЕ И МОГУЋНОСТИ УПОТРЕБЕ У КОНДИТОР-СКОЈ ИНДУСТРИЈИ“
- Др Тихомир Стоисављевић, Југословенски институт за прехранбену индустрију: „ИСТРАЖИВАЊА НОСТУПАКА ЗА ДОБИЈАЊЕ БИЉНИХ ПРОТЕИНСКИХ ХРАНИВА“.

Посета на предавањима била је у просеку 25 слушалаца, што је више него у ранијем периоду и може се сматрати задовољавајућим. Секција према евиденцији има 32 члана, а председник је др *Делимир Шулу*, професор Технолошког факултета у Новом Саду.

Биохемијска секција

Рад Биохемијске секције СХД Подружнице у Новом Саду може се поделити на 4 врсте активности: 1. Састанци чланова Секције на којима је дискутовано о актуелним проблематикама; 2. Предавањима по одређеним биохемијским темама; 3. Учествовање у раду Биохемијског друштва Србије и 4. Организовање курсева из биохемије.

У току 1976. године Биохемијска секција је одржала 9 састанака. На четири састанка је дискутовано о актуелним проблематикама од којих су три састанка била посвећена разматрању програма и наставног плана за смер Биохемија на ПМ факултету који би према закључку ових састанака требало да се реализује на тај начин, што би се у постојећем наставном плану за последипломске студије и специјализације за хемију, места резервисана за остале предмете попунила биохемијским дисциплинама. Коначни предлози су послати Одсеку за органску хемију која је иста проследила Већу НН групе за хемију.

Друга актуелна тема била је како да се Биохемијска секција СХД уклопи у Биохемијско друштво Србије, које је основано ове године и у чијем раду су учествовали делегирани чланови наше секције. Требало је да се формира Подружница Биохемијског друштва Србије са седиштем у Новом Саду. Због тога су анкетирани чланови Биохемијске секције, да би се знало да ли ће сви чланови желети да и даље остану чланови Биохемијске секције СХД поред чланства у Биохемијском друштву. Резултати анкете су показали да сви чланови желе да и даље остану чланови Секције за биохемију СХД и да би поред тога желели да постану чланови СХД.

На једном од састанака разматран је и проблем Биохемијских часописа, које више није у могућности да финансира Институт за хемију ПМФ, те је Биохемијска секција упутила дописе Технолошком, Медицинском и Пољопривредном факултету у којима је исте замолила да помогну у финансирању истих, како се не би обуставила њихова набавка.

У току 1976. године одржано је 5 предавања, од којих је 1 предавач био из Новог Сада, 1 из иностранства, док су три предавача дошла са Универзитета из Београда. Теме предавања биле су следеће:

- а) М. Стануловић, В. Јеремић, Б. Банић, К. Ђаковић; Медицински факултет, Нови Сад: „МЕТАБОЛИСАЊЕ ЛЕКОВА“
- б) Ј. Кореску, Институт за хигијену и епидемиологију, Праг, ЧССР: „QUANTUM CHEMICAL STUDY OF MICROSOMAL OXIDATION MODELS“
- с) И. Беркеш, Фармацеутски факултет, Београд: „САВРЕМЕНА СИСТЕМАТИЗАЦИЈА И НОМЕНКЛАТУРА ЕНЗИМА“
- д) Х. Мајкић, Фармацеутски факултет, Београд: „КИНЕТИКА ЕНЗИМАТ-СКИХ РЕАКЦИЈА“
- е) Д. Милеуснић, Медицински факултет, Београд: „МИКРОТУБУЛАРНИ ПРОТЕИНИ“

Од курсева Биохемијска секција је у сарадњи са Фармацијом из Упсале одржала и курс из Савремених биохемијских метода.

Секција Биохемијског друштва је делегирала из редова својих чланова делегате који су учествовали на састанцима Управе Биохемијског друштва Србије, који су одржавани у Београду, а и неки чланови Друштва су присуствовали предавањима Биохемијског друштва која су одржавана у Београду. Секција броји 69 чланова, а председник је доцент др *Олга Гашић*.

Секција за хемијско инжењерство

Рад Секције у протеклој години карактерисале су активност на:

- омасовљењу Секције
- развијање сарадње са важнијим центрима хемијске индустрије у Војводини
- интензивирању рада Секције кроз састанке у оквиру којих су реализована стручна предавања и дискусија о актуелним проблемима хемијског инжењерства.

Чланство Секције се повећало са 12 махом млађих чланова, а у току је пријем неколицине инжењера из организација удруженог рада у области индустрије грађевинског материјала у Војводини.

Ради бољег контакта са члановима из индустрије изабрани су делегати Секције у појединим радним организацијама комбината „Нафтагас“, у „ХИНС“-у Нови Сад, „Рафинерији“ и „Хемијској индустрији“ Панчево и Грађевинско-индустријом комбинату „Кањижа“ у Кањижи. Један од састанака Секције одржан је у Грађевинско-индустријском комбинату „Кањижа“ у Кањижи, а у заједници са „Рафинеријом нафте“ Нови Сад организовано је на Технолошком факултету у Новом Саду серија предавања професора Russeinov-а, експерта UNIDO организације.

У протеклој години одржана су три састанка Секције. Дневни ред сваког састанка обухватао је стручно предавање праћено живом дискусијом, саопштење председника Секције др *Александра Толића* у вези са радом Секције и дискусију о актуелним проблемима.

У склопу састанка одржана су следећа предавања:

1. Др М. Новаковић, Технолошки факултет, Нови Сад: „КРЕАТИВНОСТ У НАУЦИ И ИНЖЕЊЕРСТВУ“
2. Др Б. Живановић, Грађевинско-индустријски комбинат „Кањижа“ у Кањижи: „ПРИМЕНА НАФТОНОСНИХ ШКРИЉАЦА У ПРОИЗВОДЊИ ОПЕКАРСКИХ ЕЛЕМЕНАТА“
3. Др Слободан Исаковски, Технолошки факултет, Нови Сад: „УТИЦАЈ ПОЛУХИДРАТА ГИПСА НА ЛАЖНО ВЕЗИВАЊЕ ПОРТЛАНД ЦЕМЕНТА“
4. Др Назив Мусеиб Хусеинов, заменик директора Института за петрохемијске процесе Академије наука Азербајџана и експерта UNIDO (серија од три предавања организована су у заједници са „Рафинеријом нафте“, Нови Сад:
 - а) „ОРГАНИЗАЦИЈА И ИСТРАЖИВАЧКА АКТИВНОСТ ИНСТИТУТА ЗА ПЕТРОХЕМИЈСКЕ ПРОЦЕСЕ АКАДЕМИЈЕ НАУКА АЗЕРБАЈџАНА, БАКУ, СССР“;
 - б) „МЕСТО, УЛОГА И ЗНАЧАЈ ОПИТНОГ ПОСТРОЈЕЊА У НАФТНОЈ И ПЕТРОХЕМИЈСКОЈ ИНДУСТРИЈИ“
 - ц) „ЗНАЧАЈНИ ПРАВЦИ ИСТРАЖИВАЊА У ОБЛАСТИ НАФТЕ, ГАСА И ПЕТРОХЕМИЈЕ“.

Рад секције у протеклој години може се оценити као успешан и послужити као основа за даљи развој активности посебно на омасовљењу чланства и продубљивању сарадње са организацијама удруженог рада хемијске индустрије Војводине.

Наставна секција

Активности Наставне секције у 1976. години су биле усмерене, као и претходне године, ка новим наставним плановима и програмима у основном и средњем образовању.

Велики број чланова Наставне секције је било ангажовано у изради нових програма из хемије и технологије у усмереном образовању.

Активности секције су делимично реализоване планом из 1975. године. У наредној години би требало наставити са реализацијом предвиђеног плана. Оно је констатовано на једној од седница Управе. Одржана су три предавања:

- Dr Balázs Lóránt, Budapest, Мађарска: „НОВИ НАСТАВНИ ПЛАНОВИ И ПРОГРАМИ ИЗ ХЕМИЈЕ У МАЂАРСКОЈ“

- Dr Varga Zoltán, Tanárképző főiskola, Pécs, Мађарска: „ТЕОРИЈСКА И ПРАКТИЧНА УЛОГА АТОМСКИХ МОДЕЛА У НАСТАВИ ХЕМИЈЕ“
- Др Рожа Халаш, ванред. проф. ПМФ Нови Сад: „ХЕМИЈА И ФИЛОЗОФИЈА“

У наредној години би се наставило са предавањима из области педагошких истраживања у настави хемије.

У претходној години нагласак је био на стручном усавршавању из хемије, да би се на ово надовезало усавршавање наставног кадра из области методике и педагогије у настави хемије, што је у складу са Реформом у образовању у САПВ. Председник Секције је дипл. инж. *Анђелка Вукајловић*.

Подружница Српског хемијског друштва Нови Сад, Секција у Суботици

Рад секције у току овога периода одвијао се углавном у организовању предавања, разматрању дописа прослеђених од Управе из Новог Сада, као и у омањивању Секције Подружнице СХД у Суботици. Осим наведених активности чланови Секције су истакли и потребу перманентног рада са пионирима и омладином у оквиру покрета „Науку младима“.

Секција је организовала предавања са следећим темама:

- Мг Mária Borbély, асистент ПМФ Нови Сад — одељење у Суботици: „ДОПРИНОС ИСПИТИВАЊА ДЕЈСТВА КОАГУЛАНАТА И МАКРОМОЛЕКУЛАРНИХ ФЛОКУЛАНАТА У ТРЕТИРАЊУ ВОДЕ“
- Dr Mária Gilde, адјункт Института „József Attila“, Szeged, Мађарска: „ТЕОРИЈСКЕ ОСНОВЕ И МОГУЋНОСТИ ПРИМЕНЕ КОАГУЛАЦИЈЕ ЛИОФОБНИХ ЧЕСТИЦА“
- Dr Gyula Szölösy, хидробиолог, Суботица: „ЕУТРОФИЗАЦИЈА АУТОХТОНИХ ВОДА ПАНОНСКЕ НИЗИЈЕ“
- Др Иван Гутман, Институт „Руђер Бошковић“, Загреб: „ЗАШТО ФОСФОР СВЕТЛИ“.

Интересовање чланова Секције је велико што се види из врло добре посећености одржаних предавања. Чланови Секције у Суботици, међутим нису задовољни начином обавештавања својих чланова о терминима предавања, јер позивнице често нису добили или су биле послате веома малом броју чланова. Зато чланови Секције предлажу Управном одбору Подружнице СХД у Новом Саду да се будуће позивнице за поједина предавања у Суботици или у Новом Саду пошаљу на време са ковертама и маркама, а Управа ће да их проследи чланству Секције у Суботици. Такође се даље предлаже да се наслови предавања објављују и у дневној штампи и у радио вестима САПВ, како би и на тај начин јавност стекла увид у рад Подружнице или Секције.

Секција је осим организације наведених предавања активно учествовала у разматрању прве и друге верзије текста Преднацрта Статута и доставила писмене примедбе Управи Подружнице СХД у Новом Саду.

Чланови Секције у Суботици истичу да уколико се усвоји нови Статут Хемиског друштва Војводине и изврши реорганизација у духу Статута убеђени су да ће активност бити плоднија и динамичнија и зато предлажу да у том циљу треба развити интензивну активност и реорганизацију што пре завршити.

Подружница Српског хемијског друштва Нови Сад, Секција у Кикинди

Секција је настојала, с обзиром на хетероген састав и интерес чланства да предавања буду од ширег и општег интереса, мада су неке теме биле у вези са областима од значаја за поједине привредне организације. Предавањима је увек присуствовало између 50—70 слушалаца, међу њима готово увек одређени број ученика средњих школа, чланова хемијских секција у својим школама. Нека предавања реализована су уз знатно присуство чланова Српског лекарског друштва из Кикинде, са којим Секција има добре односе и из чијег чланства су ангажовани и предавачи за једну од планираних тема. Такође треба истаћи врло добре односе са колегама из Зрењанина који су омогућили да се из њихове средине добије предавач за такву интересантну тему као што је „Загађивање и заштита животне средине“. Током претског периода организујући предавања из различитих средина (Нови

Сад, Београд итд). велико разумевање и помоћ пружена је од Скупштине општине Кикинда, и радних организација ЛЖТК, ИГМ „Тоза Марковић“, „Хемик“ и ИПП Банат.

- У току 1976. године одржана су следећа тематска предавања:
- Проф. др Павле Трпицац, Медицински факултет, Београд: „БУБРЕГ КАО ХЕМИЈСКА ЛАБОРАТОРИЈА“
 - Прим. др Предраг Новаковић: „БУКА — УТИЦАЈ НА ПСИХОФИЗИЧКИ СТАТУС ЧОВЕКА У ЖИВОТНОЈ СРЕДИНИ“
 - Дипл. инж. Срђан Каменковић: „ОТПАДНЕ ВОДЕ — УТИЦАЈ НА СТАТУС ЧОВЕКА У ЖИВОТНОЈ СРЕДИНИ“
 - Дипл. инжењери Мара Бајић, Барбара Барат, Ендре Стари, Влада Трнић и Ђорђе Тулић — ИГМ „Тоза Марковић“: „КЕРАМИЧКИ ЦРЕП НА БАЗИ ЦИГЛАРСКИХ ГЛИНА“
 - Бранко Пунек, Виша школа за грађевинску индустрију и грађевинарство. Загреб: „ОБОЈЕНЕ МРЉЕ НА БИСКВИТУ КЕРАМИЧКЕ ПЛОЧИЦЕ, ЊИХОВ ПОСТАНАК И МЕРЕ ЗА ОТКЛАЊАЊЕ“
 - Владимир Копта, Југословенски грађевински центар, Београд: „РАЗВОЈ ИНДУСТРИЈЕ ГРАЂЕВИНСКИХ МАТЕРИЈАЛА ПОСМАТРАН ПРЕКО НЕКИХ ПРИРОДНИХ ФАКТОРА РАЗВОЈА СТАМБЕНЕ ИЗГРАДЊЕ“
 - Вера Ковачевић, Југословенски грађевински центар, Београд: „НЕКЕ СПЕЦИФИЧНОСТИ РАДА КОМОРНЕ СУШАРЕ ЗА ЦРЕП“
 - Бранислав Живановић, Технолошки факултет, Нови Сад: „УТИЦАЈ МИКРОСТРУКТУРЕ НА ОТПОРНОСТ НА ДЕЈСТВО МРАЗА КАО ГРАЂЕВИНСКЕ КЕРАМИКЕ“.

Ових последњих пет тема реализовано је у заједници са Секцијом за керамику СХД из Београда и ИГМ „Тоза Марковић“ из Кикинде.

Део активности Секције био је усмерен и у правцу побуђивања интереса за хемијске науке и дисциплине код ученика средњих школа, као и разматрања актуелних проблема о основама развоја базне хемије, металног комплекса и индустрије грађевинског материјала и неметала.

Секција је себи у задатак ставила да у наредном периоду мора још активније радити на omasовљењу и окупљању што већег броја активних чланова, интензивније деловати у области оспособљавања и оријентације средњошколске омладине за изучавање и студирање хемијских наука и мора у средини где нема високошколских и научних институција и установа имати и шири друштвени значај.

У југословенски састанак студената чисте и примењене хемије са међународним учешћем

Најмлађи чланови Подружнице су и ове године веома успешно и заиста врло похвално организовали већ традиционални V југословенски састанак студената чисте и примењене хемије са међународним учешћем, обележавајући тиме мали петогодишњи јубилеј.

Састанак су организовали: Конференција Савеза социјалистичке омладине Природно-математичког факултета, Универзитет у Новом Саду, Конференција Савеза социјалистичке омладине Технолошког факултета, Универзитет у Новом Саду у сарадњи са Српским хемијским друштвом а под покровитељством Уније хемијских друштава Југославије.

Одржавање овог Састанка је велики и значајан допринос најмлађих чланова прослави 80-те годишњице оснивања Српског хемијског друштва. Састанак је одржан од 16. до 19. децембра 1976. године. На Састанку је изложено 59 радова студената из: Халеа, Братиславе, Будимпеште, Сегедина, Љубљане, Загреба, Сиска, Скопља, Приштине, Тузле, Београда и Новог Сада.

Dr Aleksandra Kornhauzer, redni profesor Fakultete za naravoslovje in tehnologijo, Univerze v Ljubljani in predsednik Raziskovalne skupnosti Slovenije одржала је врло интересантно, актуелно и модерно предавање са темом: „KEMIJSKO IZOBRAŽEVANJE VCERAJ, DANES IN JUTRI“.

Организација читавог састанка била је веома успешна, а излагања студената квалитетна и праћена живом дискусијом. Сматра се да Подружница треба још више да помаже ову манифестацију и пружа сталну подршку и помоћ организационе и материјалне природе овој прогресивној активности нове генерације хемичара у нас.

Чланови Подружнице су и ове године узели активно учешће на конгресим у земљи и иностранству.

На основу делимично ревидираног списка Подружница тренутно броји 379 чланова у Новом Саду, 45 чланова у Кикинди и 29 чланова у Суботици. Током ове године у Подружницу је примљено 56 чланова.

Ове године је посвећена већа пажња подмиривању чланарине чланства, међутим, успех није био потпун. Постоји већи број чланова који већ више година нису подмирили своје основне обавезе према Друштву, па је потребно применити статутарне одредбе у смислу брисања из евиденције чланства СХД.

Финансијско стање Подружнице је незадовољавајуће и у том смислу и у наредном периоду треба тражити нова решења.

Предлог плана рада Српског хемијског друштва Подружнице Нови Сад за 1977. годину:

1. Оснивање Хемијског друштва Војводине (фeбруар — март 1977.),
2. Оснивање Подружница Хемијског друштва Војводине у Зрењанину, Кикинди, Суботици и другим већим местима Војводине, где за то постоје услови,
3. Реализација планова секција Подружнице Српског хемијског друштва (Реализација планова Подружница Хемијског друштва Војводине). Одржавање секцијских и пленарних предавања,
4. Помоћ при организацији VI југословенског састанка студената чисте и примењене хемије са међународним учешћем, (Нови Сад, децембар 1977.),
5. Припреме за VI југословенски симпозијум о хемији и технологији макромолекула (Нови Сад, јануар 1979.),
6. Припреме за редовну Годишњу скупштину Хемијског друштва Војводине (Нови Сад, децембар 1977.),
7. Припреме за Годишњу скупштину Српског хемијског друштва (Нови Сад, јануар 1979.),
8. Организовање дводневних семинара — колоквијума са практичним програмом, а за потребе заинтересованих из организације удруженог рада (Нови Сад, септембар — октобар 1977.),
9. Разматрање могућности организовања других научних скупова у организацији Хемијског друштва Војводине,
10. Сарадња са сродним друштвима по питањима од заједничког интереса,
11. Боље решавање финансијске ситуације Друштва,
12. Настављање сарадње са Српским хемијским друштвом у Београду,
13. Учествовање у раду Редакције Енциклопедије Југославије за САН Војводину,
14. Предлози усвојени на Годишњој скупштини.

Подружница Ниш

Годишња скупштина је одржана 15. децембра 1976. године. На Скупштини је поднет извештај за двогодишњи период, пошто Подружница у 1975. години није одржала Годишњу скупштину.

У целом саставу Управа подружнице није се ни једном састала, а такође није било ни једног пленарног састанка Подружнице. Било је покушаја да се пленарни састанци организују, али због отказивања предвиђених предавача, чланство је у задњим тренуцима обавештавано о отказивању.

Планирана екскурзија чланова Подружнице до лесковачке индустрије, није остварена јер је од стране предузећа била условљена давањем података о занимању и раду чланова Подружнице, које у тражено време није било могуће прикупити, па се од ове екскурзије одустало.

Неколико чланова Наставне секције Подружнице у јесен 1975. године учествовало је на састанку наставника основних школа у Нишу са проф. Вилимом Вајгандом из Београда, на коме је дискутован предлог програма за наставу хемије у основним школама.

Бројно стање чланства у Подружници је следеће: Евидентирано је 25 чланова Подружнице, од којих је само 19 чланова измирило своју чланарину закључно са 1974. годином. После дискусије у којој је критички оцењена слаба активност у протеклом периоду, донесени су следећи закључци:

- одржавати редовне месечне саставке сваке прве среде у месецу у 18 часова,
- рад Подружнице наставити, као и до сада, у оквиру једне секције,
- понуђена предавања прихватити и организовати њихово одржавање,
- наставити контактирање, преко чланова Управе, са привредном комором,
- реализовати узајамне посете Филозофског факултета са фабрикама у граду,
- извршити претплату на одговарајуће часописе,
- побољшати сарадњу Филозофског факултета са привредом,
- размотрити проблем отварања последипломских студија на Филозофском факултету у Нишу,
- именовати повереника за сваку већу привредну организацију са задатком да учлани све своје колеге у Подружницу,
- прибавити приступнице од Српског хемијског друштва за све чланове подружнице, ради њихове боље обавештености,
- обавезно извршити прикупљање чланарине.

Изабрана је нова управа Подружнице, а за председника је изабран *Живојин Миљковић*.

Подружница Зрењанин

Подружница је у 1976. години прославила јубилеј — 25 година успешног и плодног рада. На Годишњој скупштини одржаној 17. децембра сумирани су резултати постигнути у овом периоду, а посебно је истакнуто да је активност у јубиларној години била још већа него обично.

Одржано је 5 предавања за чланове Подружнице са следећим темама:

- Проф. др Милосав Драгојевић из Београда: „О НОМЕНКАЛТУРИ ХЕМИЈСКИХ ЈЕДИЊЕЊА“ Предавању је присуствовало 48 чланова Подружнице.
- Др Золтан Ђармати из Београда: „О АЛКАЛОИДИМА“. Било је присутно 42 члана.
- Мр Мијат Пановић из Зрењанина: „МАТЕМАТИЧКИ МОДЕЛ ХЕМИЈСКИХ РЕАКТОРА“. Присуствовало је 28 чланова.
- Славољуб Ђукић из Краљева: „ИДЕЈНОСТ У НАСТАВИ ХЕМИЈЕ“ и „ДИЈАЛЕКТИЧКО-МАТЕРИЈАЛИСТИЧКИ АСПЕКТИ У ХЕМИЈИ“

Ова предавања одржана су у сарадњи са Просветно-педагошким заводом у Зрењанину. Предавање је било организовано посебно за наставнике хемије у средњим основним школама. Присуствовало је 54 слушаоца.

Ове године Управи је, после скоро једногодишњег ангажовања, успело да организује посету једној скробари у Румунији. Пребродивши све организационе тешкоће те уз помоћ ИПОК-а у Зрењанину, у екскурзији је учествовало 44 члана. Пут је трајао 4 дана. Посећен је Брашов, затим фабрика скроба, једна модерна фабрика за производњу скроба из кукуруза и кромпира. То је уједно и први пут да су чланови Друштва и радници ИПОК-а били у једној скробари у некој социјалистичкој земљи, с обзиром на познате тешкоће око добијања сагласности. Након тога посећен је Букурешт, главни град Румуније. Цео пут је имао стручну и туристичку димензију, и веома је успешно обављен. И поред напора да се оствари читав програм за 4 дана сви учесници пута носе најлепше утиске. То је и најбоља препорука, да се настави са оваквим делатностима. У том смислу предузета је заједничка акција са Секцијом у Кишини, да се организује стручна екскурзија по Словенији током јануара месеца 1977.

Управа је током 1976. године одржала 6 састанака. Разматрана је проблематика везана за рад Подружнице. Посебно ангажовање имали су сви чланови досадашње Управе око организовања ове прославе.

У оквиру редовних активности, председник Подружнице присуствовао је састанцима Управе у Београду, затим је једна комисија у саставу: Томислав Николић, Эрне Шван и Срђан Каменковић учествовала на састанку у Новом Саду око доношења новог Статута друштва на подручју САП Војводине, а у вези Уставног престројавања и конституисања на новим основама.

Проблематика сакупљања чланарине је и даље актуелна. Још увек одређен број чланова не плаћа редовно и благовремено нако је она симболична и износи 20,00 динара годишње.

Ове године прилив нових чланова млађих колега, посебно радује. Учланило се 15 нових чланова, тако да чланство сада броји 251. Председник Подружнице је дилп. инж. *Стеван Јерошијевић*.

Поводом прославе 25-годишњег јубилеја Подружнице Зрењанин, а у знак признања за дугогодишњу плодну делатност, Годишња скупштина Српског хемијског друштва изабрала је за заслужне чланове СХД следеће чланове Подружнице:

Јозо Јаноша
Естер Секереш
Јаношев Вукосаву

Шван Ернеа
Каменковић Срђана и
Швиртлих Белу.

Подружница Лесковац

Годишња скупштина Подружнице, после једног одлагања, одржана је 23. децембра 1976. године.

Подружница СХД у Лесковцу броји 41 члана. У протеклом периоду радила је мање активно него ранијих година. Одржано је свега 4 састанка са предавањима, која су држали чланови Подружнице. Листа понуђених предавања касно је стигла, па се са предавачима није могло ускладити погодном време за нова предавања.

На Годишњој скупштини констатовано је да се треба више активирати у наредном периоду, као и да се чланарина и претплата на „Хемијски преглед“ и Гласник хемијског друштва, ажурније прикупљају.

На Годишњој скупштини изабран је Управни одбор који се одмах конституисао и за председника поново изабрао *Жарка Бјелетића* проф. Медицинске школе.

Подружница Бор

На Годишњој скупштини одржаној 12. јануара 1977. констатовано је:

— да се рад Подружнице у извештајном периоду у целини може оценити као добар али не и потпуно задовољавајући, јер је одређеном активношћу одржан континуитет у деловању Подружнице у Бору, а не може се бити потпуно задовољан радом јер се процењује да је могло бити урађено много више. (Извесно оправдање се налази у преузетости чланова Управног одбора радом на трансформацији својих основних организација у сагласности са захтевима који проистичу из задатака на релацији рокова у удруженом раду),

— сарадња Управног одбора подружнице и Подружнице са централним Управним одбором, била је добра и смернице и препоруке централних органа разматране су и реализоване у складу са објективним могућностима и конкретном ситуацијом,

— сарадња Подружнице са Друштвом инжењера и техничара у Бору оцењује се као традиционално добра,

— у овом извештајном периоду организоване су три предавања са следећим темама:

- а) „ПРИМЕНА ТЕХНИЧКОГ КИСЕОНИКА У ТОПИОНИЦАМА БАКРА“ — група инжењера из Бора која је боравила у Јапану,
- б) „АУТОМАТИЗАЦИЈА — ВИШЕ ИНФОРМАЦИЈА — БОЉИ РЕЗУЛТАТИ“ — проф. Тибор Терек са Универзитета Лоранд Етвеш у Будимпешти и
- в) „ПРИМЕНА ПЛАСТИЧНИХ МАТЕРИЈАЛА“ — Инж. Рапајић, Институт за бакар, Бор — предавање је одржано у Гимназији „Б. Станковић“.

На скупштини је усвојен следећи програм рада за 1977. годину:

1. да се настави са праксом организовања предавања ангажовањем еминентних стручњака из појединих области како са стране тако и из Бора;

2. да се преко делегата чланова Централног Управног одбора из Бора, настави са одржавањем веза са Управом друштва и ради на реализацији статутарних одредби Друштва;

3. да се база истраживачког рада која је остварена, даље развија у смислу укључивања што већег броја стручњака у овај рад и повезивање истог са конкретним производним проблемима;

4. да се започета иницијатива оснивања подружнице у Прахову и Неготину реализује;
5. да се активнијим деловањем међу младима у средњим школама и Факултету, Подружница прошири пријемом нових чланова;
6. да се покрене иницијатива за повезивањем са још неким хемијским друштвима у земљи и иностранству;
7. да се приступи организованијем прикупљању чланарине и између могућности већих финансијских прихода као материјалног предуслова успешнијег рада Подружнице;
8. да се размотри могућност организације стручних екскурзија за чланове Подружнице;
9. да новоизабрани Управни одбор на основу евидентираних задатака сачини програм активности за наредни период, са листом приоритета и динамиком извршења и конкретним задужевањима својих чланова.

За новог председника Подружнице изабран је дипл. инж. *Звонко Ситанковић*, доцент Рударско-металуршког факултета у Бору.

Подружница Врање

У току прошле календарске године у Подружници је одржан само један састанак у просторијама Педагошке академије у Врању и то на дан 22. децембра 1976. године.

Огромне тешкоће са којима се бори руководство ове Подружнице састоји се у томе што је њено чланство, састављено махом од наставника, распоређено на огромном простору бившег среза Врање у коме су комуникације врло слабе, те за најобичније обавештење треба да прође и по недељу дана до пошта стигне да одржаника. Врло је тешко чак и у летњим месецима окупити сво чланство Подружнице.

Други је проблем тај, што и поред неколико разговора и ургенција нису могли да се добију тражени предавачи, проф. Кончар-Бурђевић, проф. Вајганд и проф. Арсенијевић за које се чланство интересује, те је за овај састанак предавање припремио председник Подружнице Живадин Аврамовић на тему: „ЕНЕРГЕТСКИ ЕФЕКТИ У ХЕМИЈСКИМ РЕАКЦИЈАМА“. Састанку је присуствовало тек петнаестак чланова Подружнице, те је Скупштина одгођена за један сат и одржана са присутним бројем чланова.

На Скупштини је председник Подружнице говорио о проблемима и тешкоћама у раду апелујући на чланове да издрже у овом мукотрпном послу јер је то једини начин да наставници дођу у међусобни контакт и измене искуства као и да се обавесте о најновијим достигнућима у науци и настави. Председник је обећао да ће се код Управе СХД-а заложити да у наредној години буде и више састанака и више предавача.

Истовремено је поднет и финансијски извештај. Оба ова извештаја чланови Подружнице, односно Скупштина Подружнице је усвојила и дала разрешницу старој Управи, али је иста замољена да и у следећој години врши своју функцију у истом саставу.

Чланови Управног одбора на свом састанку одржаном после Скупштине, за председника Подружнице поново су изабрали *Живадина Аврамовића*, професора Педагошке академије у Врању.

Подружница Краљево

Подружница СХД у Краљеву има 48 чланова. Од овог броја само су 4 члана из привреде, тј. из Индустрије „Магnoxром“ у Краљеву, док су сви остали наставници и професори хемије. Скоро су сви наставници и професори са подружница Подружнице (Краљево, Рашка, Врњачка Бања) чланови Српског хемијског друштва.

Још на Годишњој скупштини Подружнице, која је одржана 20. XII 1975. године донета је одлука да у саставу ове Подружнице убудуће раде две секције: Наставна и Ватростална секција.

Наставна секција је одржала 3 састанка у 1976. години. Одржано је свега два предавања: Савремене теорије о хемијској вези у комплексним једињењима прелазних метала (предавач др Миленко Ђелап, проф. ПМФ) и Примена графо-

скопа у настави хемије за пројекцију демонстрационих огледа (предавач проф. Милена Шурјановић, просветни саветник из Новог Сада). Реализацију прве теме финансирао је Просветно-педагошки завод у Краљеву, а друге Српско хемијско друштво на основу одлуке Управног одбора. Сем тога Наставна секција је разматрала Преднацрт и Нацрт програма хемије за основну школу и Преднацрт програма хемије за I и II годину Заједничке основе средњег образовања. Такође, Наставна секција је и ове године посебну пажњу посветила активностима у оквиру покрета „Науку младима“. У такмичење су биле укључене све основне школе Краљева, Рашке и Врњачке Бање.

Не располаже се подацима о раду Ватросталне секције при „Магнохрому“, јер на Годишњој скупштини Подружнице, која је одржана 18. XII 1976. године није био нико присутан из Индустрије „Магнохром“. Такође ни накнадно није било могуће добити податке о раду ове Секције, иако су више пута тражени.

Председник подружнице је *Славољуб Ђукић*, дипл. хем.

Рад секција Српског хемијског друштва

Из поднесених годишњих извештаја види се да су у протеклој години активно радиле следеће секције:

- Наставна секција
- Аналитичка секција
- Електрохемијска секција
- Секција за керамику
- Металуршка секција
- Секција за хемијско инжењерство
- Секција за текстилну хемију и технологију
- Спектрохемијска секција
- Секција за хемију и технологију хране
- Секција за органску хемију.

Секција за историју хемије није се састајала у 1976. години, док извештаје нису поднеле следеће секције, Биохемијска секција, Секција за радиохемију, Секција за целулозу и хартију, Секција за хемију и технологију макромолекула и Секција за угљ, нафту и петрохемију.

Наставна секција је одржала четири састанка. Први састанак је одржан 5. маја и на том састанку је конституисана Управа. Други састанак је одржан 13. маја. На овом састанку је разматран Нацрт заједничког програма васпитно-образовног рада у основној школи, после чега је одржао предавање Dr Kevin Koehane, професор Универзитета у Лондону, са темом: „НОВЕ ТЕНДЕНЦИЈЕ У НАСТАВИ ХЕМИЈЕ“. Било је обезбеђено симултано превођење. Трећи састанак је одржан 9. јуна. На том састанку је др Драгомир Виторовић дао информацију о досадашњем раду на организовању Симпозијума о настави хемије. Четврти састанак — предавање гостију из Велике Британије, проф. Филипа Хиоса: „ЧИМЕ СЕ МОГУ ДОПУНИТИ ПРЕДАВАЊА ИЗ ХЕМИЈЕ и Мориса Елвела: „ДЕМОНСТРАЦИЈА НАСТАВНИХ СРЕДСТАВА НА ТЕМУ СТРУКТУРА“, Било је обезбеђено симултано превођење.

Састанци у наредном периоду ће бити посвећени новим програмима хемије за I и II фазу средњег усмереног образовања. Председник Секције је *Ђурђица Вајганд*.

Активност *Аналитичке секције* и њених чланова је у протеклом периоду испољена у следећим облицима:

- предавањима на Аналитичкој секцији;
- учешћу чланова Секције на II југословенском конгресу за индустријску хемију;
- раду семинара „Аналитичка хемија“ у Заводу за аналитичку хемију Технолошко-металуршког факултета у Београду.

На XL састанку Аналитичке секције одржаном 18. IX 1976. године, др Момир С. Јовановић, професор Технолошко-металуршког факултета у Београду, одржао је предавање са темом: „Нов прилаз израчунавању рН вредности прве завршне тачке ацидо-базне титрације“. После предавања вођена је веома интересантна дискусија. Предавању је присуствовало 16 чланова.

Активност чланова секције у протеклом периоду испољена је и кроз учешће на II југословенском конгресу за индустријску хемију одржаном у Скопљу јуна 1976. године, где је узео учешће знатан број чланова секције и саопштен већи број реферата.

Семинар „Аналитичка хемија“ представља један веома интересантан и доста изузетан облик рада чланова Аналитичке секције Српског хемијског друштва који припадају Заводу за аналитичку хемију Технолошко-металуршког факултета у Београду. При томе, у рад семинара су укључени и студенти. На семинару се једном месечно излажу актуелне теме из области савремене теоријске и експерименталне аналитичке хемије. У протеклој години одржано је 7 оваквих предавања. Потребно је истаћи да су на семинару вођене интересантне дискусије, чији је значај у толико већи што се оне воде у присуству студената и уз њихово учешће.

Председник Секције је др *Момир Јовановић*, професор Технолошко-металуршког факултета.

Електрохемијска секција је у прошлој години организовала следећа предавања:

— 17. марта 1976. године, др Т. Витанов, из лабораторије за електрохемијске изворе струје Бугарске академије наука, Софија: „ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ДВОЈНИ СЛОЈ И ПОВРШИНСКА СТРУКТУРА“.

— 20. септембра 1976. године, др Лав Исаиевич Кристалик, из Института електрохемије Академија наука СССР, Москва: „ЕЛЕКТРОХЕМИЈА СОЛВАТИСАНИХ ЕЛЕКТРОНА“.

— 20. септембра 1976. године, др Надежда Александровна Шумилова, заменик директора Института електрохемије Академије наука СССР, Москва: „ЕЛИПСОМЕТРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ АДСОРПЦИЈА КИСЕОНИКА И ОКСИДНИХ ФИЛМОВА НИКЛА, КОБАЛТА И СРЕБРА У АЛКАЛНИМ РАСТВОРИМА“.

— 20. септембра 1976. године, председник Електрохемијске секције, др инж. Озра Татић-Јањић дала је кратак приказ живота и рада недавно преминулог академика Александра Наумовича Фрумкина (1895—1976), директора Института електрохемије Академије наука СССР.

— 4. октобра 1976. године, Dr Boris D. Cahan, ванр. професор на Case Western Reserve University, Cleveland, USA: „АУТОМАТСКА ЕЛИПСОМЕТРИЈА У СТУДИЈАМА ПАСИВАЦИЈЕ“.

— 18. октобра 1976. године, др Бранимир Симић-Главашки, сарадник Case Western Reserve University, Cleveland, USA: „Рејлијево расипање светлости у анизотропним срединама једнофазних и трофазних електролитских система“.

Према томе, укупно је одржано 4 састанка Секције, и било је укупно 5 предавања. На свим предавањима присуствовало је око 30 до 40 чланова Секције. После свих предавања у Секцији се водила и дискусија. Сваки пут је дискутовало око 5—6 чланова Секције.

Осим наведених састанака Секције и предавања, чланови Електрохемијске секције су масовно учествовали на следећим предавањима изван Секције, када су предавачи били еминентни електрохемичари из иностранства, и то:

— 17. септембра 1976. године, на пленарном предавању Српског хемијског друштва, које је одржао Prof. Dr E. Yeager, Case Western Reserve University, Cleveland, USA: „ЕЛЕКТРОКАТАЛИЗА КИСЕОНИКА“

— 6. октобра 1976. године, на пленарном предавању Српског хемијског друштва, које је одржао Prof. Dr Klaus Wiesner, са Техничког универзитета у Дрездену, ДР Немачка: „МАГНЕЗИЈУМ И АЛУМИНИЈУМ КАО МАТЕРИЈАЛИ ЗА КОНВЕРЗИЈУ ЕНЕРГИЈЕ“.

— 27. септембра 1976. године, на предавању у Српској академији наука, које је одржао академик Јаков Микаилович Колотиркин, директор Института Физичке хемије „Карпов“, Москва: „НОВИ ПОДАЦИ О МЕХАНИЗМУ ПАСИВАЦИЈЕ МЕТАЛА“.

Осим наведених састанака Електрохемијске секције и других предавања у којима су чланови Секције активно учествовали у Београду, треба истаћи активност чланова Секције и на појединим електрохемијским скуповима у земљи и иностранству.

У Дубровнику је одржан први Совјетско-југословенски симпозијум о електрохемији у времену од 23. до 25. септембра 1976. године. Овај Симпозијум организовала је Комисија за електрохемију Уније хемијских друштава СФРЈ и Међуакадемијски координациони одбор за хемију СФРЈ, у сарадњи са Институтом за електрохемију академије наука СССР. У организацији и раду овог симпозијума активно је учествовао већи број чланова Електрохемијске секције, са укупно 13 реферата, кореферата или саопштења.

У Цириху (Швајцарска) је одржан 27. састанак Међународног друштва за електрохемију (International Society of Electrochemistry, ICE). Овом састанку је присуствовало 15 чланова Електрохемијске секције. Од стране чланова Секције било је поднето 10 реферата.

На основу извештаја може се закључити да је Електрохемијска секција са својим члановима имала интензивну активност у 1976. години. Председник секције је др инж. *Озра Ташић-Јањић*, професор ТМФ.

Секција за керамику је у току 1976. године одржала следеће стручне састанке:

I. Радни састанак из области савремене и оксидне керамике одржан је 26. III 1976. године у Винчи (Лабораторија за материјале Института „Борис Кидрич“). Састанку је присуствовало 45 чланова Секције. На састанку је саопштено 5 реферата уз веома интересантну и живу дискусију и то:

1. „Добијање и карактеризација густо синтерованог Al_2O_3 “, Ј. Катанић-Поповић, Институт „Борис Кидрич“, Винча,
2. „Развој и припрема техничке корундне керамике“, Д. Сушник, Институт „Јожеф Стефан“, Љубљана и Ј. Зоубек, „Искра“, Крањ,
3. „Утицај атмосфере и природе додатака на процес синтеровања ZnO “, Љ. Костић-Гвозденовић и М. Теџлазић-Стевановић, Технолошко-металуршки факултет, Београд,
4. „Нискоалкални порцелан за упорабне субстрате“, Л. Тавчар, Институт „Јожеф Стефан“, Љубљана и Искра
5. „Синтеровање металокерамичких система“, Ш. Киш, Институт „Борис Кидрич“, Винча.

II. Радни састанак из области силикатне керамике и ватросталних материјала одржан је 14. V 1976. године у Дому друштвених организација у Краљеву. Састанку је присуствовало 50 чланова Секције. Саопштено је 5 реферата уз веома интересантну и живу дискусију и приказан је један стручни филм као илустрација предавања, и то:

1. „Ватростални материјали за акумулациона језгра електричних термоакумулационих пећи“, Госпојинка Стојановић, Институт за ватросталне материјале, Краљево,
2. „Ретки минерали у магнезитима и њихова термичка трансформација“, Д. Стојановић, Институт за ватросталне материјале Краљево,
3. „Одржавање озид конвектора СМ и електролучних пећи поступком торкетирања“, Д. Поповић, Индустрија „Магнохром“, Краљево и О. Милутиновић, Институт за ватросталне материјале Краљево,
4. „Одређивање оптималне температуре печења порцелана на основу анализе интервала синтеровања“, Љ. Павловић и Д. Извонар, ИЕП Аранђеловац,
5. „Киселоотпорни ватростални материјали у хемијској индустрији“, М. Станковић и П. Мартиновић, РИС Аранђеловац.

III. Радни састанак из области грађевинске керамике одржан је 29. X 1976. године у Кикинди. Састанку је присуствовало 39 чланова Секције. Одржано је једно пленарно предавање и 4 реферата уз интересантну стручну дискусију:

Пленарно предавање — „Керамички цреп на бази класичних цигларских глина“ — Мара Бајић, Барабара Барат, Ендре Стари, Влада Трнић и Ђорђе Тулић, Индустрија „Тоза Марковић“ Кикинда.

Реферати:

1. „Обојене мрље на бисквиту керамичких плочица. Њихов постанак и мере за отклањање“, Бранко Пункец, Виша школа за грађевну индустрију и грађевинарство, Загреб.

2. „Развој индустрије грађевинских материјала посматран преко неких природних фактора развоја стамбене изградње“, Владимир Копта, Југословенски грађевински центар, Београд,
3. „Неке специфичности рада коморне сушаре за цреп“, Вера Ковачевић, Југословенски грађевински центар, Београд,
4. „Утицај микроструктуре на отпорност на дејство мрза код грађевинске керамике“, Бранислав Живановић, Технолошки факултет, Нови Сад.

24. XI 1976. године у заједници са Лабораторијом за материјале Института „Борис Кидрич“ у Винчи организовано је предавање Dr Alan Clarke-а са Portsmouth Polytechnic-а из Енглеске са темом: „Угљенична влакна, њихово добијање и примена“, коме је присуствовало 15 чланова секције.

IV радни састанак из области стакла одржан је 16. XII 1976. године на коме је одржано једно предавање и то: „Образовање сулфатне шљаке у решеткама регенератора калних стакларских пећи и начин њеног уклањања“ — Живојин Манојловић, Српска фабрика стакла, Параћин. Састанку је присуствовало 25 чланова Секције.

Секција за керамику у заједници са Комисијом за керамику Уније хемијских друштва Југославије организује марта 1977. године у Институту „Борис Кидрич“ у Винчи саветовање о истраживачким делатностима из области керамике у нашој земљи. Формирана је листа прихваћених реферата за ово саветовање која је у облику II обавештења упућена свим заинтересованим организацијама. III обавештење ће садржавати детаљније информације о садржају реферата, дужини излагања, ауторима и др. Дат је рок за писање како извода тако и самих реферата ауторима.

У закључку овог извештаја може се резимирати следеће: одржана су 4 стручна састанка из разних области које су домен рада Секције са 15 реферата и 1 пленарним предавањем уз задовољавајуће учествовање чланова у дискусијама, припреми реферата, обиласцима погона појединих предузећа који су били домаћини скупова. Са задовољством се може констатовати да се активност секције ове године проширила и ван републичких оквира, у раду секције учествовале су и колеге из Словеније, Хрватске и др. република. Исто тако многи саопштени радови на састанцима Секције су тражени од стране колега из индустрије који из било којих разлога нису присуствовали овим састанцима, али их је тематика изложених реферата заинтересовала.

Управа Секције за керамику је у овом периоду одржала 5 радних састанака. Председник Секције је др инж. *Милушин Јовановић*, професор ТМФ.

У протеклој календарској години у оквиру *Металуршке секције* одвијала се интензивна активност у циљу ангажовања што већег броја, како чланова секције, тако и ангажовања страних стручњака. Поред тога, секција је интензивно радила на организовању Југословенског симпозијума о металургији, који ће се одржати јануара 1978. године. У том смислу формиран су Научни и Организациони одбори и њихове комисије. Одржано је више састанака, ради обезбеђења материјалних средстава и ангажовања страних и домаћих пленарних и уводних секцијских предавача.

У току 1976. године одржани су следећи састанци секције:

1. У фебруару месецу одржан је састанак секције посвећен организацији Југословенског симпозијума о металургији.

2. У марту месецу на састанку секције саопштен је рад: Проф. др инж. *Владо Станковски*, Технолошко-металуршки факултет „Скопје — „Оптимизација коришћења метала и особина дебелих лимова од нискоугљених челика“.

3. У априлу месецу саопштен је рад на редовном састанку секције: Prof. dr ing. *Koosuke Kogikava*, Metropolitan University, Токуо: „Производња великих цевова од побољшаних челика границе течења 70—80 кр mm“.

4. У мају месецу одржан је састанак на којем су саопштени следећи радови:

Dipl. ing. *Georg Kirchner*, фирма *Georg Reicherter Esslingen*, СР Немачка:

— „Испитивање тврдоће“

— „Испитивање опруга“.

Овај састанак је организован у заједници са Институтом за испитивање материјала СРС — Центар за метале, Састанак је одржан у просторијама Института.

5. У мају месецу је одржан још један састанак са следећим саопштењем: Дипл. инж. Богдан Ђосовић, Алуминијумски комбинат, Титоград: „О актуелним темама развоја и унапређења Вауег-овог поступка за производњу глинице“.

6. У септембру месецу преко Завода за металургију гвожђа и челика организовано је гостовање Prof. Dr Ing. E. Schürman-а са Техничког универзитета у Clausthal-у, који је одржао следећа предавања:

- „Погонска испитивања уклањања Р из метала при изради челика у Л.Д. конвертору“ и
- „Ток и механизам редукције Fe и Si коксом из мешавина оксида железа и силицијума“.

7. У октобру месецу саопштен је рад: С. Томашевић и сарадници, Металуршки институт „Хасан Бркић“, Зеница — „Освајање колорне металургије методом оксидације површине“.

8. У новембру месецу (преко предузећа „Прогрес“—Београд) одржано је предавање: A.W. Hutnik, manager U.S.S. Max-Tech Company, Inc.: „Q-BOP поступак за производњу челика дувањем кисеоника кроз дно конвертора“.

Као што се из изнетог види одржано је укупно 8 састанака на којима је саопштено 9 радова. Од тога учествовало је 4 страних предавача са 6 саопштења. Интересовање за ове састанке је било доста велико, тако да је у просеку било око 30 слушалаца. Председник Секције је др инж. *Боривоје Мишковић*, професор ТМФ.

Током 1976. године рад Секције за хемијско инжењерство Српског хемијског друштва развијао се у неколико праваца.

А. Активност Секције је великим делом била посвећена разради номенклатуре и уједначавању симбола у хемијском инжењерству.

Формиране су радне групе које су обрадиле терминологију из области реакторског инжењерства. Чланови радних група су на Симпозијуму о хемијској номенклатури и терминологији, одржаном 16. и 17. јануара 1976. године у Београду, изнели следеће предлоге:

1. Др С. Кончар-Ђурђевић и др А. Тасић: „Основни термини фундаменталног хемијског инжењерства“;
2. Др С. Кончар-Ђурђевић: „Неки термини из области загађења животне средине“;
3. Д. В. Вуковић мр Г. Вуњак-Новаковић: „Основни термини флуидизације“;
4. Ј. Мићић и мр Т. Јовановић: „Основни термини у реакторском инжењерству“;
5. Др Б. Ђорђевић и др В. Валент: „Основни термини хемијско инжењерске термодинамике“.

Наведени предлози су у циљу развијања активне дискусије припремљени у виду штампаног материјала и подељени учесницима Симпозијума.

Б. Секција је радила на организовању предавања стручњака чија је активност усмерена на хемијско инжењерство:

1. Prof. Brian Scarlett (University of Technology, Loughborough, Leicestershire) је у оквиру програма просветне и културне сарадње између СФР Југославије и Велике Британије у периоду од 14. септембра до 21. септембра 1976. године у Секцији одржао циклус предавања:

- а. Технологија система флуид чврсте честице, и
- б. Технологија зрнастих материјала и прахова.

Циклус предавања је обухватио следеће области:

- а) Карактеристика честица,
- б) Систем честица-флуид,
- ц) Производња честица,
- д) Филтрација течних суспензија,
- е) Накнадне обраде.

2. Организовани су дискусионни састанци са излагањем:

- проф. др М. Митровић, Београд: „Нова истраживања у области мембранских процеса“
- Доц. др В. Валент, Београд: „Равнотежна и топлотна мешања система вода — диоксан и система метанол — диоксан“.

3. На предавања стручњака из области заштите животне средине, одржаних у оквиру последипломске наставе, позивани су заинтересовани чланови Српског хемијског друштва. Посебну пажњу су привукла излагања проф. др Вере Јоханидес, Загреб:

- Значај микроорганизама у води и њихова примена у обради отпадних вода,
- Однос техносфере и биосфере.

В. У протеклом периоду чланови Секције су активно учествовали у раду низа научних и стручних скупова у земљи и иностранству, према расположивим подацима укупно је на овим манифестацијама поднето 17 реферата од стране чланова Секције.

Г. Управа Секције је одржала стални контакт са дипломираним инжењерима хемијског инжењерства у циљу сагледавања њихове припремљености за рад у привреди и сходно томе усклађивала наставу на Одсеку за хемијско инжењерство, потребама привреде.

Д. Чланови Секције су преко низа пројеката веома активно радили на решавању проблема везаних за заштиту животне средине, са привредом, ЈНА и РЗНП, као партнерима. Тај рад се одвијао у правцу повезивања и сарадње са различитим телима која се баве овим проблемима, као и у правцу развоја наставе на последипломским студијама на смеру — Заштита животне средине Одсека за хемијско инжењерство на Технолошко-металуршком факултету у Београду.

Председник Секције је др инж. *Милан Мишковић*, професор ТМФ.

У организацији *Текстилне секције* Српског хемијског друштва, у току 1976. године одржана су следећа предавања:

1. Prof. V. Stannett, State University, Raleigh, САД: „Користићење јонизујућег зрачења у текстилној индустрији“ и
2. Prof. J. Silverman, University of Maryland, САД: „Радијационо умрежавање“. Предавања су била на високом нивоу и изазвала су широку дискусију. Посета је била задовољавајућа (35 присутних).

У току године, а нарочито последњих месеци, чланови текстилне секције су непосредно обавештавани о предстојећем саветовању и симпозијуму, тако да је пријављено 14 радова који ће бити саопштени на Саветовању.

У целини, рад Секције у току 1976. године може се оценити да се одвијао у „благом погону“. Основни узроци су следећи:

1. Први југословенски симпозијум о хемији и технологији текстила, који је одржан јануара 1975. године. На овом Симпозијуму било је присутно око 700 учесника и саопштен велики број радова из области текстила.
2. Југословенски конгрес индустријске хемије, који је одржан у Скопљу јуна 1976. године. Такође, и на овом Конгресу саопштен је већи број радова из области хемије и технологије текстила и то углавном чланова Текстилне секције Српског хемијског друштва.

У току 1976. године одржано је 4 састанка Управног одбора, на којима су разматрана текућа питања и припреме за учествовање у раду Југословенског конгреса за индустријску хемију и Саветовања хемичара СР Србије.

Председник Секције је дипл. инж. *Васа Мијовић*, доцент ТМФ.

Активност и рад *Синкхрохемијске секције* у 1976. години био је руковођен ширим саставом Управе, коју су чинили представници универзитета и индустрије СР Србије.

У протеклом периоду Секција је одржала шест састанака Управе и пет редовних радних састанака Секције.

Састанци Управе били су дискусионог и организационог карактера. Планирана су предавања наших и страних спектросхемичара и дискутована су питања у вези са бољом професионалном организационом спектросхемијске активности. Предложено је и започето организовање документације о расположивој домаћој и страних спектросхемијској литератури, апаратима и стандардима. Терминолошки проблеми као и превођење важнијих и значајнијих дела спектросхемијске литературе истакнути су као врло актуелни. Делимично је прикупљен књижни фонд Секције, који броји 82 књиге, и задужење о њиховом старању поверено је следећим члановима Управе: Драгиши Спиридоновићу и Небојши Павловићу.

У договору са члановима Управе започет је рад на прикупљању и сређивању свих материјала са ранијих домаћих, иностраних и међународних састанака спектроскопичара, у оквиру библиотеке Секције. Управа је покушала да обнови старо чланство Секције и да повећа број новим члановима. У том смислу послано је око 80 приступница свим факултетима одн. универзитетима, институтима и важнијим индустријским центрима ужег подручја СР Србије. На ову акцију се одавало 30% анкетираних лица, што је свакако више последица немарности појединаца него одустајања од рада у оквиру ове Секције.

Редовни састанци Секције одржавали су се углавном сваког другог месеца у оквиру којих су излагана и дискутована следећа саопштења:

1) Др Коста Николић, професор Фармацеутског факултета у Београду одржао је у месецу фебруару предавање под насловом: „Механизам флуоресценције комплексних манганових једињења са гледишта теоријског модела конфигурационих кривих“.

2) Др Гордана Хајдуковић, самостални истраживач Института „Борис Кидрич“ — Винча одржала је у месецу априлу предавање под насловом: „Физичко-хемијски аспекти нуклеарномагнетске резонанције са посебним освртом на примену јаког поља фуријеовских трансформација и двоструког озрачивања“. Предавање је одржано на ПМФ, присутних 27 чланова.

3) Др Tibor Tölgök, професор Универзитета Lorand Eötvös у Будимпешти, одржао је у месецу јуну предавање под насловом: „Расподела електронских температура у шупљој катоди“. Предавање је одржано на ТМФ у Београду у присуству 20 чланова.

4) Др Лав Александрович Грибов, сарадник Института за геохемију и аналитичку хемију Академије наука СССР-а, Москва, одржао је предавање у месецу октобру, под насловом: „Стање и могућности савремене молекуларне спектроскопије у испитивању структуре многоатомских молекула“. Предавање је одржано на ПМФ у Београду, присутан 28 чланова.

5) Др Слободан Ристић, професор ПМФ-а у Београду одржао је у децембру месецу предавање под насловом: „Проблеми спектросхемијске терминологије у вези са појмовима боје, бојила и сл.“

На крају треба поменути и активност чланова Секције на 6 југословенском саветовању за општу и примењену спектроскопију, које је одржано октобра месеца на Бледу и на коме су чланови Секције учествовали са 34 саопштења.

Током 6. југословенског саветовања за општу и примењену спектроскопију, одржан је проширен састанак Комисије за спектроскопију Уније хемијских друштва, и том приликом задужени су спектросхемичари на подручју СР Србије за организовање 7. југословенског саветовања за општу и примењену спектроскопију, које треба да се одржи 1978. године.

Председник Секције је др *Бошко Павловић*, професор ТМФ.

Извештај о раду Секције за хемију и технологију хране приказан је у оквиру рада Подружнице Нови Сад.

У току 1976. године активност у Секцији за органску хемију Српског хемијског друштва одвијала се кроз следеће две основне активности:

А. Секцијска предавања — у току прошле године у оквиру Секције одржано је 7 секцијских предавања и то 5 домаћих и 2 страна предавача. Предавања су одр-

жавана углавном на Природно-математичком факултету, а предавањима је присуствовало просечно 40 до 50 слушалаца; после предавања биле су и дискусије.

1. Др Јован Миловановић: „Торзиони ефекат код радикалских реакција“

2. Иван Јурашић: „О природи баријере унутрашње ротације молекула“

3. Душан Миљковић: „Beckmann-ове фрагментационе реакције у стероидним системима“
 4. Светозар Никетић: „Новија истраживања у конформационој анализи“
 5. Др Золтан Бармати: „Дитерпенски алкалоиди“
 6. Dr Ernest Wenkert: „Синтеза неких терпена“
 7. W. Cordes: „Примена ^{13}C NMR спектроскопије у биолошким молекулима“.
- Б. Организација Симпозијума о органској хемији. — Велики број чланова Секције учествовао је веома активно у организацији Симпозијума о органској хемији; у томе циљу организован је већи број састанака најактивнијих чланова Секција.

Председник Секције је др *Живорад Чековић*, професор ТМФ.

Спровodeћи у дело закључке прошлогодишњег Симпозијума о номенклатури и терминологији, Управни одбор Друштва образовао је *Комисију за номенклатуру и терминологију*. Као приоритетан задатак поставило се завршавање рада на око 30.000 картица за хемијски речник на 8 језика, чији је редактор професор Ивковић из Загреба. Завршио је рад на српским терминима за један део појмова из области хемијског инжењерства и органске хемије, а ради се на области опште и неорганичке хемије. Председник Комисије је др инж. *Владимир Рекалић*, професор ТМФ.

Библиотека Српског хемијског друштва

Библиотека Српског хемијског друштва има 15.244 свезака часописа. Од тога је приновљено у 1976. години 633 свеске. На бази размене за Гласник хемијског друштва, Београд примљено је 62 наслова страних часописа и 12 наслова домаћих.

из Аустрије	1 наслов
„ Белгије	2 „
„ Бугарске	5 „
„ Чехословачке	6 „
„ Данске	1 „
„ Енглеске	1 „
„ Француске	2 „
„ Грчке	2 „
„ Јапана	10 „
„ Мађарске	5 „
„ Пакистана	2 „
„ Мексика	1 „
„ Пољске	4 „
„ Румуније	3 „
„ САД	10 „
„ СССР	4 „
„ Швајцарске	2 „
„ Венецуеле	1 „
Свега	62 наслова

Библиотека има укупно 648 књига, а у току 1976. године је примила 12 књига (из СССР-а 8 књига, из Јапана 1, из Холандије 1, из Немачке 1 и 1 домаћа књига). Послати су подаци о приновљеним часописима Југословенском библиографском институту и Народној библиотеци.

ЗАПИСНИК СА ГОДИШЊЕ СКУПШТИНЕ СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ
ДРУШТВА ОДРЖАНЕ 16. ЈАНУАРА 1977. ГОДИНЕ У 11 ЧАСОВА

Председник Друштва *Александар Деспић* отвара Скупштину и предлаже за председавајућег проф. *Милана Пајевића*. Предлог се усваја.

Председавајући захваљује на избору и предлаже следећи дневни ред:

1. Избор записничара и два оверача записника
2. Избор Кандидационе комисије
3. Извештај Управног одбора, Завршни рачун и извештај Надзорног одбора
4. Дискусија о извештајима
5. Давање разрешења Управном и Надзорном одбору
6. Предлог финансијског плана за 1977. годину
7. Предлози за Скупштину
 - а) Предлози Комисије за јавна признања
 - б) Подела повеља заслужним члановима
 - ц) Остали предлози
8. План рада за 1977. годину
9. Извештај Кандидационе комисије и избор новог Управног одбора

Дневни ред се усваја.

1. За записничара је изабрана *Олга Мирковић*, а за овераче записника *Сћанмир Констанининовић* и *Драгољуб Ускоковић*.

2. За Кандидациону комисију предлаже се: *Владимир Рекалић*, *Борислав Томић*, *Момчило Јовић* и *Ненад Вујадиновић*. Предлог се усваја.

3. Годишњи извештај о раду Друштва поднео је секретар *Теодор Аст* (види прилог), завршни рачун члан председништва *Јован Јовановић*, а извештај Надзорног одбора *Слободанка Јоксимић-Трајкић*, председник Надзорног одбора.

Председавајући захваљује на поднетим извештајима и отвара дискусију.

4. Пошто се нико није јавио за реч, Скупштина је усвојила извештаје и дала разрешницу Управном и Надзорном одбору.

5. Предрачун прихода и расхода за 1977. годину прочитао је *Јован Јовановић*. Предрачун се усваја.

6. Председник Комисије за јавна признања *Драгомир Вишоровић* прочитао је образложење предлога за избор почасних и заслужних чланова Друштва, Скупштина је једногласно прихватила да се за почасне чланове Српског хемијског друштва изабере *Владимир Прелог*, *Михаило Михаиловић* и *Слободан Кончар-Бурђевић*, а за заслужне: *Славо Рашијски*, *Даринка Стојковић*, *Ненад Радошевић*, *Олга Бурковић*, *Слободан Ристић*, *Вилм Вајганд*, *Миленко Ђелай*, *Сћанмир Арсенијевић*, *Боривоје Басић*, *Сјасоје Борђевић*, *Синиша Сћанковић*, *Ексакустодијан Доброцветов* и *Озра Тајић-Јањић*, а поводом 25-годишњице Подружнице у Зрењанину за заслужне чланове Друштва изабрани су: *Јанош Јозо*, наставник, *Есјер Секереш*, наставник, *Вукосава Јаношев*, дипл. хем. *Ерне Шван*, дипл. инж. *Срђан Каменковић*, дипл. инж. и *Бела Швертлик*, дипл. инж.

б) Председник Деспић је поделио повеље заслужним члановима Друштва

в) Остале предлоге за Скупштину прочитао је секретар *Иван Мићковић* и то:

- Организовање ХХI саветовања хемичара СР Србије јануара 1978. год. у Београду
- Организовање VI југословенског састанка студената чисте и примењене хемије са међународним учешћем, децембра 1977. године у Новом Саду
- Организовање V југословенског симпозијума о макромолекулима 1979. године
- Повећање дневница за чланове Друштва на Дин. 290.-
- Повећање претплате на Гласник хемијског друштва за иностранство на 30. — \$ USA.

- Повећање претплате на Гласник за радне организације на 400. — дин.
- Повећање претплате за „Хемијски преглед“ на дин. 50. — годишње и 13. — дин. по једном броју.

Предлози се усвајају.

7. План рада за 1977. годину такође је прочитао секретар Иван Мићовић, а обухвата следеће:

1. Рад на организацији XXI саветовања хемичра СР Србије,
2. Рад на организовању Југословенског симпозијума о металургији
3. Издавање часописа:
 - Гласника хемијског друштва Београд
 - „Хемијског прегледа“ и
 - Yugoslav Chemical Papers
4. Организовање пленарних предавања и
5. Реализацију закључака са Симпозијума о номенклатури и терминологији.

План рада се усваја.

8. Известилац Кандидационе комисије *Владимир Рекалић* прочитао је предлог листе за нови Управни одбор. Предлог је једногласно прихваћен. У нови Управни одбор изабрани су:

- | | |
|-------------------------|-----------------------------|
| 1. Арсенијевић Станимир | 38. Јаховић Михајло |
| 2. Аст Теодор | 39. Јовановић Братислав |
| 3. Аџић Радослав | 40. Јовановић Данка |
| 4. Бастић Боривоје | 41. Јовановић Јован |
| 5. Бастић Милан | 42. Јовановић Милутин |
| 6. Благојевић Никола | 43. Јовановић Момир |
| 7. Валчић Андреја | 44. Јовановић Радмила |
| 8. Вајганд Вилим | 45. Јовановић Слободан |
| 9. Величковић Јован | 46. Јоветић Момчило |
| 10. Виторовић Драгомир | 47. Јанчић Миодраг |
| 11. Војиновић Мирјана | 48. Кнежић Лука |
| 12. Врачар Рајко | 49. Константиновић Станимир |
| 13. Вујадиновић Ненад | 50. Кукић Гојко |
| 14. Вукановић Владимир | 51. Лeko Милан |
| 15. Вуњак Гордана | 52. Лоренц Љубинка |
| 16. Вучуровић Душан | 53. Љуштина Милош |
| 17. Гал Олга | 54. Миленковић Војин |
| 18. Gaál Ferenc | 55. Микијељ Војин |
| 19. Гашић Мирослав | 56. Милосављевић Милица |
| 20. Гашић Олга | 57. Милосављевић Светлана |
| 21. Грујић-Ињац Бојана | 58. Милутиновић Никола |
| 22. Грујић Стојан | 59. Миоч Убавка |
| 23. Деспић Александар | 60. Мићић Јован |
| 24. Дедијер Александар | 61. Мићовић Иван |
| 25. Димитријевић Никола | 62. Мушкатиновић Милан |
| 26. Дорословачки Иван | 63. Нешић Славко |
| 27. Драганић Иван | 64. Никетић Светозар |
| 28. Драгојевић Милосав | 65. Николић Томислав |
| 29. Дражић Драгутин | 66. Пејовић Владимир |
| 30. Ђукић Славолуб | 67. Пергал Мирослав |
| 31. Борђевић Спасоје | 68. Петровић Душанка |
| 32. Ђурић Чедомир | 69. Пешић Димитрије |
| 33. Ђурковић Олга | 70. Путанов Паула |
| 34. Илић Војислав | 71. Радосављевић Слободан |
| 35. Јанаћковић Тома | 72. Рекалић Владимир |
| 36. Јанков Ратко | 73. Ристовић Љиљана |
| 37. Јањић Томислав | 74. Рогулић Милева |

- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| 75. Рибникар Слободан | 88. Тенц-Поповић Мирјана |
| 76. Ристић Момчило | 89. Тецилазић Марија |
| 77. Ристић Слободан | 90. Томић Борислав |
| 78. Ристовић Љубиша | 91. Ђелап Миленко |
| 79. Szebenyi Ferenc | 92. Ускоковић Драгољуб |
| 80. Смиљански Смиљана | 93. Чековић Живорад |
| 81. Станковић Синиша | 94. Цокић Димитрије |
| 82. Стевановић Душан | 95. Шапер Радомир |
| 83. Стевић Смиљка | 96. Шепа Дарко |
| 84. Стефановић Јован | 97. Шкундрић Петар |
| 85. Стефановић Милутин | 98. Шурјановић Милена |
| 86. Стојљковић Александра | 99. Шушић Миленко |
| 87. Стојковић Даринка | 100. Шћепановић Вера |

Почасни чланови:

- | | |
|-----------------------------|---------------------|
| 1. Делић Дејан | 7. Пајевић Милан |
| 2. Димитријевић Ђорђе | 8. Стефановић Ђорђе |
| 3. Кончар-Ђурђевић Слободан | 9. Трпицац Павле |
| 4. Леко Александар | 10. Цанић Велимир |
| 5. Мићовић Вукић | 11. Диздар Зденко |
| 6. Михаиловић Михаило | 12. Шепа Јован |

Председници йодружница:

- | | |
|-------------------------|---------------------|
| 1. Богосављевић Миодраг | 5. Бјелетић Жарко |
| 2. Аврамовић Живадин | 6. Миљковић Живојин |
| 3. Аксентијевић Љубомир | 7. Станковић Звонко |
| 4. Јеротијевић Стеван | |

Председници секција:

- | | |
|---------------------|-----------------------|
| 1. Мијовић Василије | 5. Мишковић Боривоје |
| 2. Шулиц Делимир | 6. Павловић Бошко |
| 3. Татић-Јањић Озра | 7. Ђелинео Александар |
| 4. Митровић Милан | 8. Вајганд Бурђица |

Надзорни одбор:

- | | |
|----------------------------------|------------------------|
| 1. Врховац Љубица | 3. Васовић Душан |
| 2. Тјапкин-Јоксимовић Слободанка | 4. Андрејевић Владимир |

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

SOMMAIRES — ИЗВОДИ

<i>A. A. Mук и В. Н. Николић: Деривати пиразол-азо-хромotropне киселине. I. Апсорпциони спектри и базност 2-(1-фенил-пиразол-5-азо)-хромotropне киселине</i>	315
<i>A. Ж. Лейлић, Н. У. Першић-Јањић и А. А. Мук: Испитивања бис-азо-дериwата хромotropне киселине. Протонација 2,7-бис-(4-карбоксибензен-азо)-1,8-диоксинафтален-3,6-дисулфонске киселине у воденим срединама и смешама вода — диоксан и вода — ацетон</i>	323
<i>Б. С. Миленковић: Контролни дијаграм за тачност и репродуктивност лабораторијских аналитичких метода, производних машина и технолошких процеса</i>	336
<i>Д. Б. Караулић, С. И. Маџура, М. В. Шушић и Д. Р. Вучелић: Сорпција метилјодида на синтетичким zeолитима. Ефективне површине сорбованих молекула</i>	345
<i>П. С. Пујићанов, Ж. Д. Јовановић, А. В. Терлеџки-Баричевић и М. Ж. Аћимовић: Испитивање електричне проводљивости промоторованих ZnO-CuO-Cr₂O₃ катализатора за конверзију угљенмоноксида</i>	354
<i>O. S. Vitorović: Investigation of Electrode Potentials of Dilute Zn, Cd, Pb, and Bi Amalgams in Solutions of Noncorresponding Ions</i>	365
<i>S. M. Ristić et J. M. Baranac: Formules empiriques pour le calcul des maxima spectroabsorptiométriques des anthocyanols et des sels flavyliques</i>	375
<i>K. I. Popov, D. N. Keča and M. D. Maksimović: Analytical Application of the Pulsating Overpotential. I. Determination of Cu(II) Ions in Copper Sulphate Solution</i>	380
<i>K. I. Popov, M. D. Maksimović and D. N. Keča: Analytical Application of the Pulsating Overpotential. II. Determination of Silver Ions in Silver Sulphite Solution</i>	384
<i>D. N. Keča, M. D. Maksimović and K. I. Popov: Rapid Dissolution of Zinc in Concentrated Alkaline Solutions (Note)</i>	386
<i>J. J. Vučetić, V. H. Vandel and M. D. Janić: Bacteristatic and Bactericidal Polymers (Note)</i>	391

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR
 Faculté des Sciences, Université à Beograd, B. p. 550, 11001 Beograd

Conseil de Rédaction

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

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČBLAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAZIĆ, S. ĐORDEVIĆ, F. GAÁL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIĆO, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

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

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. прегр. 494
11001 Београд

Le Bulletin de la Société chimique Beograd publie des travaux relevant de la chimie théorique et appliquée en anglais, français, allemand, russe et serbo-croate. Les auteurs sont priés de bien vouloir envoyer leurs manuscrits à l'adresse suivante: Mlle Radmila Lukić Tehnološko-metalurški fakultet, 4, rue Carnegie, b. p. 494, 11001, Belgrade, Yougoslavie,

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: „Научно дело“, Вука Караџића 5, Београд

GHDBAX 42 (6—7) 443—554 (1977)
YU-ISSN 0017—0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

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

КЊИГА 42 VOLUME

СВЕСКА 6—7 NO



1977

Гласник Хемијској друштва Београд је гласило Српској хемијској друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду и Новом Саду и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део широкова штампања часописа покривен је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемијској 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. прегр. 494
11001 Београд

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЕЈАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, Д. ДЕЛИЋ, А. ДЕСПИЋ, Ђ. ДИМИТРИЈЕВИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, С. СУНКО, П. ТРИПАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦИ-ПОПОВИЋ, М. БЕЛАП и В. ШЕЊЕПАНОВИЋ

THE CHEMISTRY OF MEMBRANE — AFFECTING PEPTIDES *

Yu. A. OVCHINNIKOV

Shemyakin Institute of Bioorganic Chemistry, USSR Academy of Sciences, 117 312 Moscow, USSR

The basic principles of the membrane-affecting complexones, their chemical structure and function, as well as the mode of their bioorganic action are thoroughly discussed with the special attention to the latest contributions in this field.

Among the vast class of peptides, whose biological functions extend from hormones and antibiotics to toxins and releasing factors, and that even count among their numbers naturally occurring specimens whose biological role as yet waits to be determined, there is one group of compounds forming the topic of this paper whose structure — function relations are so unique and which have proved to be of such importance as tools in membrane study, that they have become a separate domain of bioorganic chemistry.

These are the membrane-affecting complexones, substances capable of interacting with metal ions and mediating their transport across artificial and biological membranes. Highly varied in chemical structure, but united in their function they have even transcended the domain of peptides to include in their group representatives from other chemical classes. They vary in molecular weight and in the nature of their functional groups; they can be linear or, especially, ring compounds; they comprise both naturally occurring and synthetic substances. Their ion-complexing capacity, in most cases associated with the inclusion of the ion in a molecular cavity where it is held by ion-dipole forces, as well as their structure and properties have been treated in detail in a recent monograph [1]. In the present review the main attention will be allotted to work of latter years that has not found reflection in the monograph.

With regard to their transmembrane ion transporting properties the complexones can be divided into two groups, those acting as carriers and those forming ion-permeable pores or channels. Simple models depicting these two types of action are represented in Fig. 1.

Among the ion carriers (ionophores) a preeminent place is occupied by macrocyclic depsipeptides of the groups of valinomycin and the enniatins, whereas the best studied representatives of the channel type of ion-mediating agents are gramicidins A, B and C. These substances together with the antitoxin antamanide and their numerous synthetic analogs form the largest and most studied group of peptide complexones.

The macrocyclic depsipeptide valinomycin consists of 3 identical D-Val-L-Lac-L-Val-D-Hylv fragments (Fig. 2). Its 36-membered ring contains 6 amide and 6 ester bonds; the side chains are hydrophobic alkyl radicals. Valinomycin is capable of binding numerous cations including those of the alkali, alkali-earth and transition metals (Table 1).

* Lecture given on the Yugoslav Symposium on Organic Chemistry, Belgrade, 17-19 January 1977.

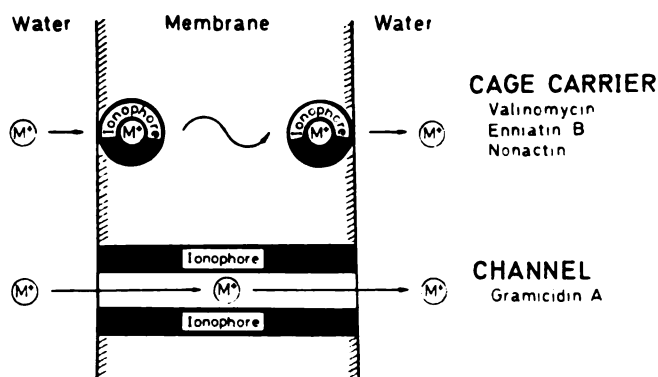


Fig. 1. Principle of ionophore action on membranes

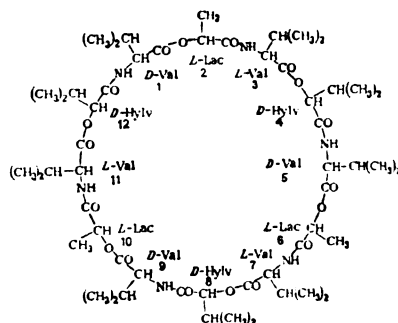


Fig. 2. Valinomycin

Table 1. Stability constants of equimolar valinomycin complexes with various cations at 25° (1·mole⁻¹)

Solvent	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	Ag ⁺	Tl ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
Methanol [2]	< 5	4.7	80000	180000	26000	47	8000	5400	< 5	500	170	2200
		12 [3]	27000 [4]									
		14 [5]	8000 [3]									
Methanol - water (9 : 1) [19]	—	—	4700	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Methanol - water (7 : 3) [19]	—	—	93	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Methanol - water (1 : 1) [19]	—	—	10.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ethanol [4, 6]	—	50	2600000	2900000	650000	—	—	—	—	—	—	—
99.5% aqueous ethanol [7]	—	—	1200000	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Water [8]	—	—	2.3	5.9	0.12	—	—	—	—	—	—	—

An outstanding property of valinomycin is the remarkably high K/Na complexing selectivity, the stability of the K⁺ complex being 3—4 orders of magnitude

higher than that of the Na^+ complex. Neither in animate or in inanimate Nature are any substances known that could at least approach valinomycin in this respect.

Valinomycin is quite universal in its action on membranes, inducing K^+ conductivity in any kind of membrane system with almost no exception. Its action is manifested already at low concentrations ($10^{-8} M$ and lower).

Studies on bilayers which very satisfactorily simulate the lipid regions of biological membranes, have made it possible to create a model of the ion transport represented in Fig. 3 [1]. By heterogeneous complexation reaction the K^+ ion becomes attached to a valinomycin molecule situated on the membrane surface, from which it passes to a second molecule of the ionophore moving within the membrane. The complexed ion thus migrates along the potential gradient to the opposite side of the membrane, where the above mentioned reactions occur again but in the reverse order. From this one may draw a number of important conclusions.

In order to function efficiently as an ionophore the valinomycin molecule must be capable of forming sufficiently stable K^+ complexes.

Free valinomycin must be capable of partitioning between the surface and interior of the membrane *i. e.* it must have both lipophilic and surface-active properties. The K^+ complex must be highly lipophilic in order to pass through the interior of the membrane and the transfer of a K^+ ion from one ionophore molecule to another must occur at a sufficiently high rate. Interestingly, Nature seems to have made the valinomycin molecule so perfect that all stages of migration of the ion are of similar activation energy which means that no "bottle necks" occur in the energy profile of the potassium transport.

Physico-chemical studies of valinomycin revealed that these varied and sometimes even contradictory requirements of valinomycin could be fulfilled only by virtue of conformational rearrangements of the molecule, *i. e.* of changes in its tridimensional structure.

For long X-ray analysis was the only reliable method of determining the spatial structure of biologically active compounds. While this method yielded accurate values for the three dimensional coordinates of the individual atoms in the crystalline state, it shed no light on questions concerning conformational equilibria, complexation dynamics and their relation to the biological function.

In our study of valinomycin use was made of a new approach to the conformational states of peptide-protein molecules in solution successfully determining these states by combining a wide variety of physico-chemical methods (PMR, ORD, CD, IR and UV spectra, dipole moments, etc.) with theoretical conformational analysis.

While these methods were inferior to X-ray analysis in their resolving power, they permitted measurements to be made over a wide range of environmental

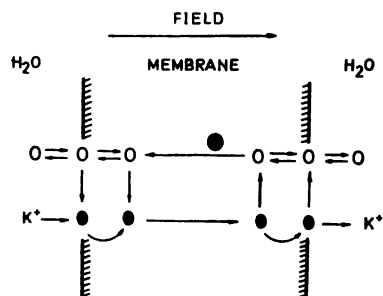


Fig. 3. Model of Valinomycin mediated potassium transport model across a lipid membrane

conditions and thus to more fully characterise the dynamic aspects of the behaviour of the molecule.

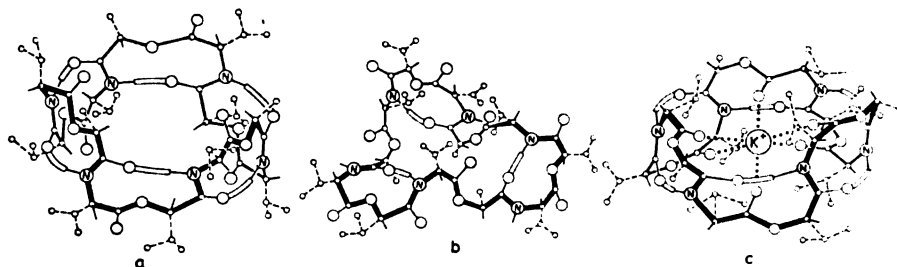


Fig. 4. Conformation of valinomycin in non-polar solvents (a), solvents of medium polarity (b) and in the K^+ complex (c)

In this way it was found [9, 10] that the valinomycin backbone can undergo a variety of conformational changes. In non-polar solvents it assumes a compact cylindrical structure (form A in Fig. 4 a) in which the amide CO and NH groups form a "bracelet" closed by six intramolecular hydrogen bonds; the ester carbonyls are oriented away from the symmetry axis while all (twelve) alkyl radicals form the outer molecular surface. In general the crystalline and solution conformations of valinomycin are quite similar although in the former case two hydrogen bonds are formed by the ester carbonyls [11–13].

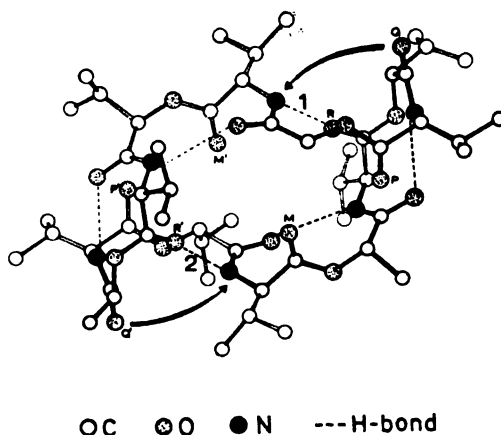


Fig. 5. Conformation of crystalline valinomycin

In Fig. 5. the arrows show the atomic displacements, accompanying the transition from the crystalline to the "bracelet" conformation. In solvents of medium polarity the more planar "propeller" conformation (form B with three hydrogen bonds) is predominant. In its centre is a hydrophobic nucleus consisting of three D-valine isopropyl groups and three lactic acid methyl groups; this is surrounded by the depsipeptide chain with its polar amide and ester groups. Apparently in

the inner hydrophobic regions of the membrane, valinomycin adopts form A, whereas at the membrane - water interface it is in form B.

In polar (including aqueous) media, valinomycin B exists as an equilibrium mixture of a large number of conformers devoid of intramolecular hydrogen bonds.

In its complex with K^+ , valinomycin assumes in all solvents a rigid conformation with six hydrogen bonds, as in structure A, but with the ester carbonyls now pointing inwards, forming six ion-dipole bonds with the unsolvated cation situated in the centre of the molecular cavity (Fig. 4 c). The bound cation is effectively screened from interaction with the solvent and the anion by the depsipeptide skeleton and the pendent side chains. The exterior of the complex consists mainly of isopropyl and methyl groups, the source of its hydrophobicity. The diameter of the internal cavity (2.7–2.9 Å) corresponds to that of potassium ($r=1.33$ Å) and rubidium ($r=1.49$ Å) ions, but steric hindrances arise with a Cs^+ ($r=1.65$ Å) ion so that its complexes are of diminished stability (Table 1).

The outstanding high K/Na complexing selectivity of valinomycin is ascribed to the rigidity of the bracelet conformation, the molecular cavity being incapable of contracting sufficiently to optimize the ion-dipole interaction with a Na^+ ion and thereby compensate for the larger desolvation energy of this ion relative to K^+ .

If one disregards the details, he can discern a certain analogy between the action of valinomycin and of enzymes. Indeed, both enzymes and valinomycin manifest activity at very low concentrations, for instance valinomycin increases the K^+ conductivity of lipid bilayers at 10^{-9} M concentrations; both enzymes and valinomycin are regenerated after each act, so that they repeatedly enter into the process.

The function of enzymes consists in their catalyzing this or that chemical reaction, *i. e.* they decrease the energy barrier of these reactions. Valinomycin decreases the energy barrier of K^+ ion crossing from one side of a membrane to the other. Enzymic action is selective, enzymes interacting only with their characteristic substrates. Valinomycin interacts selectively with K^+ ions. Finally, the characteristic ability of enzymes to adapt to the size and shape of the substrates is well known. As we have seen valinomycin shapes its "active centre" — the molecular cavity in conformity with the size and properties of the "substrate", *i. e.* K^+ ion. Might not thus valinomycin, as well as the other ionophores, be considered as permeases catalyzing transmembrane potassium ion transport?

The investigation of valinomycin has not only resulted in an explanation of its K/Na efficiency, but has also permitted the directed synthesis of analogs with properties lacking in the parent ionophore. Several dozen valinomycin analogs have been synthesized differing in the nature of the side groups, the configuration of the residues, the nature of the ligands and the size of the ring. Of these, cyclo-[-(D-Val-L-Lac-L-Val-D-Hylv)₄-], built up of four instead of three valinomycin monomeric fragments, binds such bulky cations as trimethylammonium and protonated acetylcholine [15] and transports them across membranes; a number of analogs also exist, the stability of whose K^+ complexes exceeds that of [1].

Recently, it has been shown that under certain conditions (excess of ionophore at high absolute concentration) valinomycin forms "sandwich" complexes with a 2 : 1 macrocycle:cation ratio as well as the usual 1 : 1 complex [16, 17]. For such a quite unstable complex the hypothetical structure (Fig. 6) has been proposed in which the ion interacts with six ester carbonyls — three of which belong to each valinomycin molecule. The conformation of the latter is close to that of

the equimolar complexes. Much more stable "sandwiches" are formed by the valinomycin analogs, cyclo [-(D-Val-L-Pro-L-Val-D-Hylv)₃-] and cyclo [-(D-Val-L-Lac-L-Val-D-Pro)₃-], the hydroxy acid residues (Lac or Hylv) of which are substituted by proline residues of the same configuration. In this case the ligands are most likely the amide carbonyls of the Val-Pro bond (Fig. 7) [18].

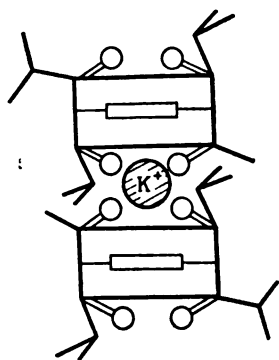


Fig. 6. Hypothetic sandwich-type complex of valinomycin

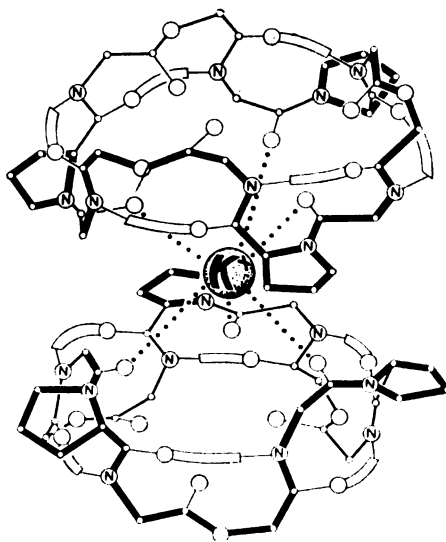


Fig. 7. Proposed conformation for the cyclo [-(D-Val-L-Pro-L-Val-D-Hylv)₃-]₂ · K⁺ complex

These results form the basis for conjecturing as to whether "sandwich" complexes might not take part in the transmembrane transport of K⁺ ions. Thus, passage of the K⁺ ion from the surface complex to the free ionophore in the membrane interior (see above, Fig. 3) could now be treated in terms of "sandwich" formation. Such mode of ion transport agrees with Grell's proposal that valinomycin could hardly simply float about in the membrane (Fig. 8), but rather forms dimeric or larger clusters (Fig. 9), which would facilitate the formation of double complexes.

The enniatin ring (Fig. 10) is half the size of the valinomycin ring and moreover enniatin lacks the NH groups lending rigidity, through hydrogen bonding, to the valinomycin complexes. Enniatin is inferior to valinomycin in stability of the K⁺ complex, in K/Na selectivity and in the efficiency of its action on membranes (the ionophore concentration must be at least $\sim 10^{-6}$ M for manifestation of a membrane permeability effect). However, enniatins are interesting as wide-range complexones capable of binding and transporting ions of diverse size and valencies (Table 2). The structure of equimolecular enniatin complexes (Fig. 11 a) resembles a disc with lipophilic brim and central cation. As in the valinomycin complexes, the cation is held in the molecular cavity by ion-dipole interaction with six carbonyl ligands. The absence of hydrogen bonds enables enniatins to adapt their cavity size to the complexing ion, which explains the low α complexing selectivity.

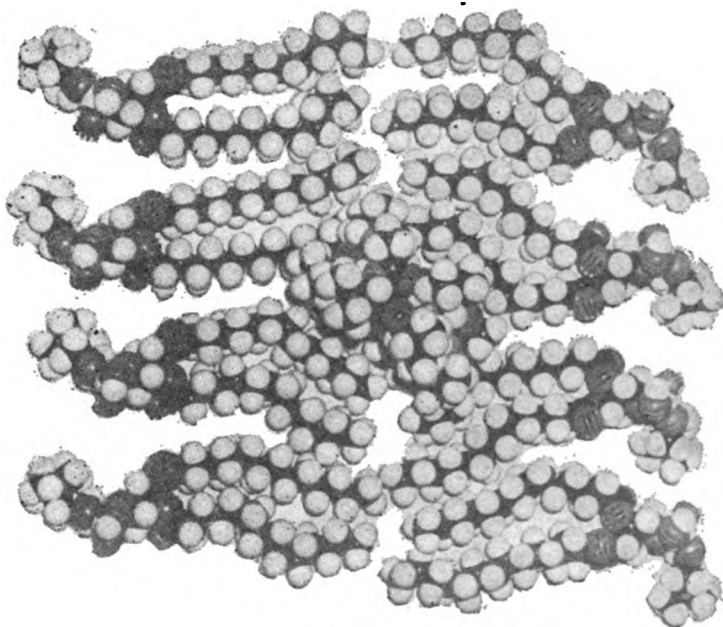


Fig. 8. Valinomycin "floating" in a dimirystoyllecithin bilayer

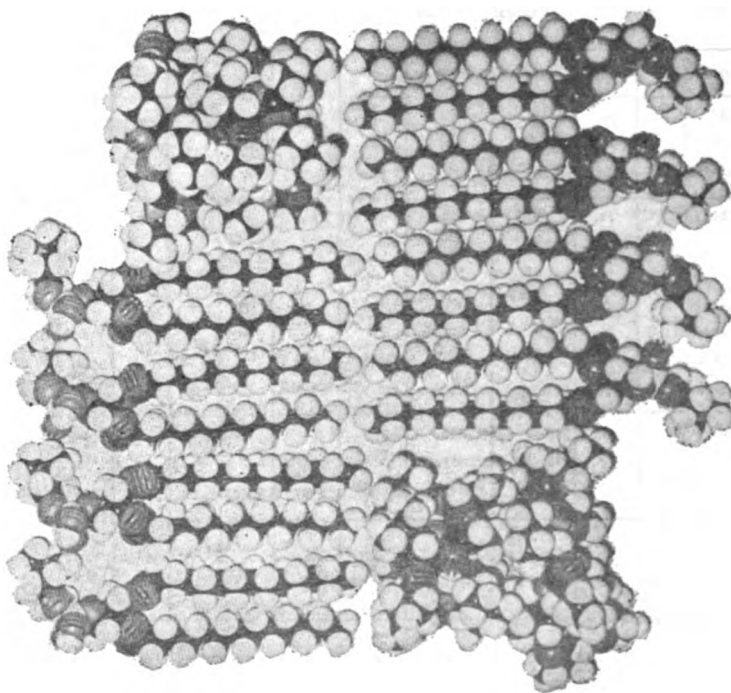


Fig. 9. Valinomycin "incorporated" into the dimirystoyllecithin bilayer

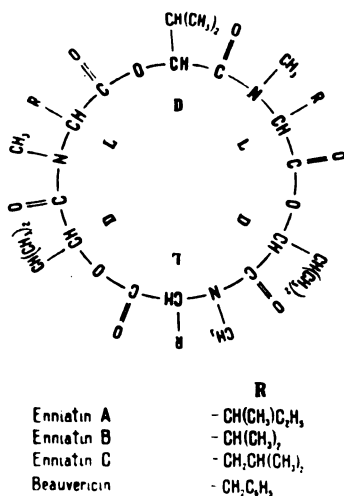


Fig. 10. Enniatin antibiotics

Table 2. Stability constants of equimolar complexes of enniatin antibiotics with various cations at 25° (l·mole⁻¹)

Com- pound	Solvent	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	Tl ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Mn ²⁺
Enniatin A	Methanol [3]	-	-	1200	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ethanol [21]	-	2900	9800	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	96% aqueous ethanol [21]	100	550	3200	2400	1280	-	-	-	-	-	-	-
Enniatin B	Methanol [2]	19 30 [21]	260 240 [3]	830 840 [3]	550	220	83	520	16	900	450	850	4
	Methanol-water (9:1) [19]	-	-	280	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Methanol-water (7:3) [19]	-	-	44	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Methanol-water [19]	-	-	14.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ethanol [4, 6, 20]	-	1300	3700	4000	2200	-	-	-	-	-	-	-
	96% aqueous ethanol [21]	50	340	2100	3000	740	-	330	13	120	250	2600	-
Enniatin C	Ethanol [21]	100	2900 2500 [3]	4900 5500 [3]	7500	- 4200 [3]	-	-	-	-	-	-	-
	96% aqueous ethanol [21]	<50	240	1500	1270	1400	-	-	-	-	-	-	-
Beauvericin	Ethanol [21]	100	300	3100	3500	3500	-	-	-	-	-	-	-

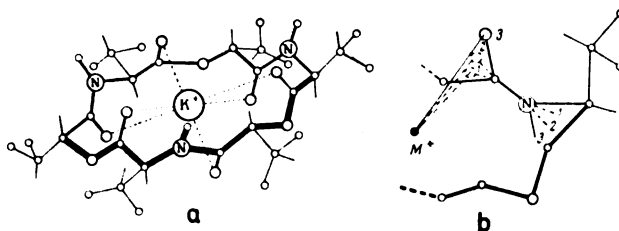


Fig. 11. (a) Conformation of the (enniatin B)·K⁺ complex, (b) Schematic presentation of conformational rearrangement accompanying transition from the Li⁺ complex (1) to complexes with K⁺ (2) and Cs⁺ (3)

If the occurrence in solution and particularly during the transmembrane transport process of other than 1 : 1 macrocycle:cation valinomycin complexes is as yet in the realm of conjecture, requiring further substantiation, with enniatins the formation of such complexes in solution in two-phase systems and in bilayers can be considered as resting on a fully sound basis [17, 21-22]. In this case not only 2 : 1 “sandwiches” but also 3 : 2 “stacks” have been found (Fig. 12 b).

While such complexes are less stable than the equimolar complexes they provide better screening of the cation from the solvent and anion. The value of the complex ratio has a tendency to increase on passing from Na⁺ to K⁺ and further to Cs⁺. Accordingly the enniatin-mediated transmembrane Na⁺, K⁺, Cs⁺ transport proceeds largely by way of 1 : 1, 2 : 1 and 3 : 2 complexes, respectively (Fig. 13).

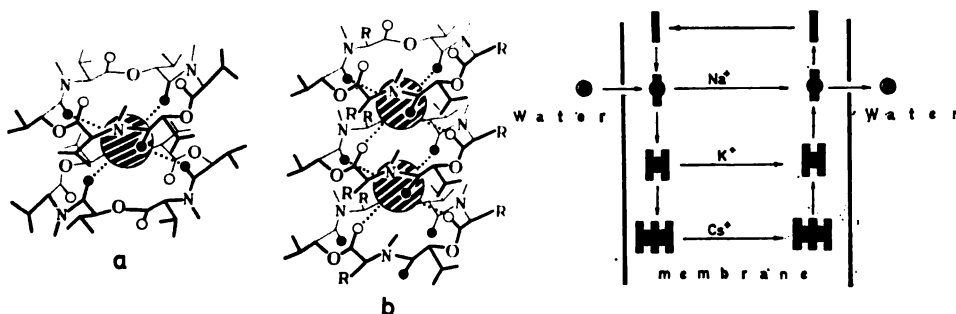


Fig. 12. Conformation of the sandwich complex of enniatin B (a) and of beavericin complex with 3:2 macrocycle:cation ratio (R=CH₂ C₆ H₅, b)

Fig. 13. Alkali ion transport mode through lipid bilayers in the presence of enniatin ionophores

Interestingly, the bis-derivatives of enniatin B, wherein two depsipeptide cycles are covalently bound through a long and sufficiently flexible “bridge” (Fig. 14 a), form extremely stable “intramolecular sandwiches” in solutions (stability constant (1–2) × 10⁴ M⁻¹ in 96% aqueous alcohol) (Fig. 14 b) [23] and it is in this form that potassium is transported across artificial membrane systems [22, 23].

At sufficiently large valinomycin clusters or enniatin “stacks” one can invoke a “channel” transport mechanism. In this case the ionophore stacks tunnel through the membrane and the ion can migrate along the electrical potential or concentration

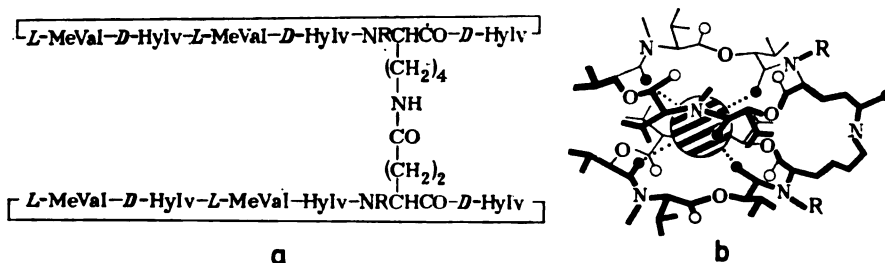


Fig. 14. Primary structure of bis-enniatins B (a) and conformation of their K^+ complexes (b); $R = H$ or CH_3

gradients from one side of the membrane to the other, passing from one ionophore molecule to another without significantly displacing these molecules within the membrane. In fact, as we have seen, such ultimate form of the mechanism is not realized with the depsipeptide antibiotics, the action proceeding according to the models, represented in Figs. 3 and 13, is intermediate, so to say, between the individual (single) carrier model, represented in Fig. 1 and a "channel" mechanism. Of the ionophores investigated up to the present, the nactin macrotetrolides [24–26] obey most clearly the former mechanism and the peptide antibiotics of the gramicidin group, the latter mechanism (see [1] and references therein).

Gramicidin A, as follows from the formula, is a 15-membered linear peptide, built up of hydrophobic amino acid residues with strictly alternating configurations of the asymmetric centres (excepting optically inactive Gly²).

Gramicidins B and C differ only in the nature of the aromatic residue at the position 11. Gramicidins induce ion conductivity of alkali metal ions, thallium ions, and protons in artificial and biological membranes at extremely low concentrations ($10^{-10} M$ and even lower) (see chapter VI in [1]). At the same time they do not show definite signs of complexing metal ions in solution and manifest only very weak extracting power of potassium and barium picrates from water to methylene chloride [28]. We also know that gramicidin forms at least four quite stable slowly interconverting dimers in solution (species 1, 2, 3 and 4) with distinct spectral parameters (Fig. 15) [29, 30]. It is these dimeric forms that are responsible for the induced ion conductivity [31].

There are two elegant hypotheses explaining the accumulated facts. Urry has suggested that two gramicidin molecules, in a novel hitherto undescribed helical conformation (the π_{L,D^-} helix) associate in a "head to head" manner by forming 4–8 intermolecular hydrogen bonds *via* the CO

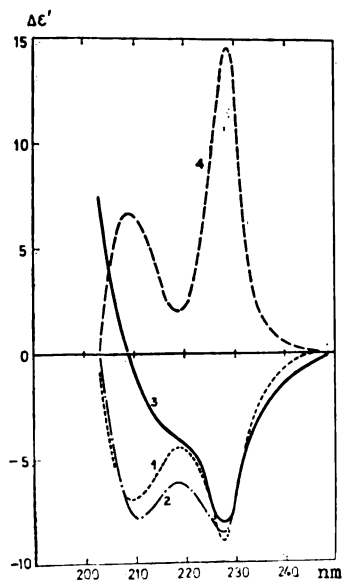


Fig. 15. CD curves of the individual gramicidin A dimeric forms in dioxane [29]. The numbers on the curves designate the corresponding species. (Reprinted with permission from *Biochemistry*. Copyright by the American Chemical Society)

and NH groups [32, 33]. Such a dimer with 6 interhelical H-bonds is represented in Fig. 16 a.

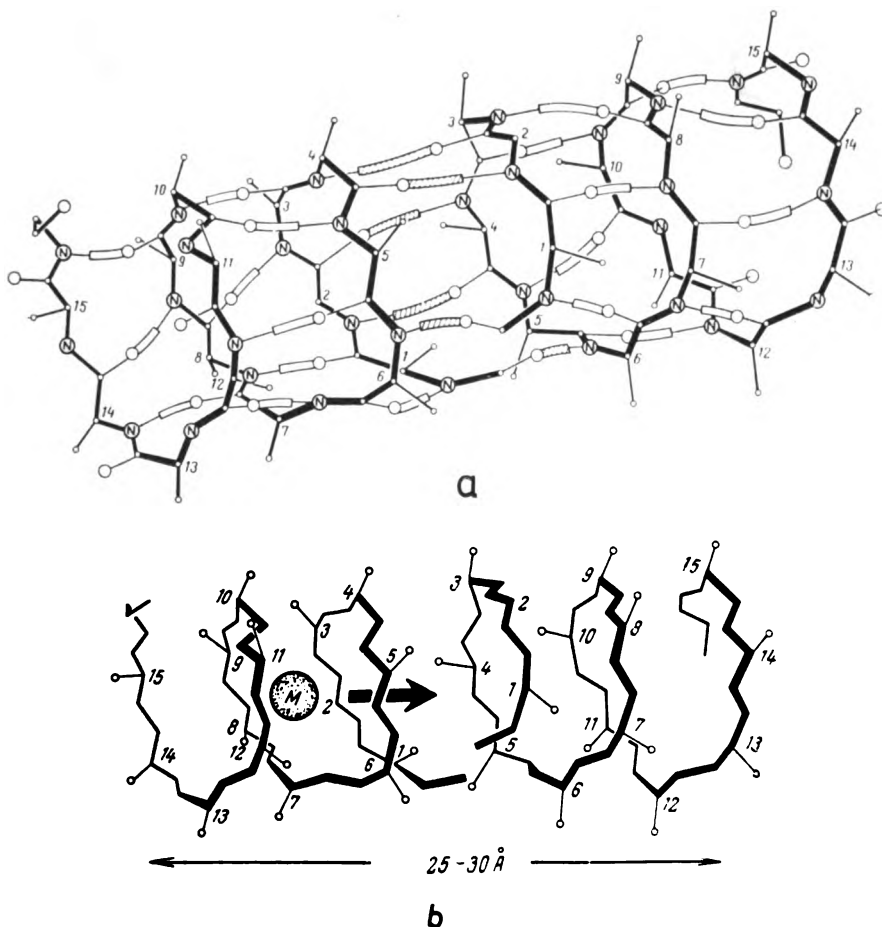


Fig. 16. Schematic presentation of the $\pi^6_{(L,D)}$ -helix of gramicidin A in solution (a) and on functioning in the membrane as a "pore" (b)

According to the model of Veatch and Blout [29], gramicidins form double helices, in which all hydrogen bonds are intermolecular while the direction of the chains can be parallel or antiparallel. Within each of these groups the helices may differ in the number of residues (6 or 7) per turn, and in the direction of rotation (right or left hand helices). An example of such a double helix is represented in Fig. 17 a. Despite the significant differences in these two types of structures they possess a number of common features: a) their lengths range from 30 to 50 Å, *i. e.* their sizes are commensurate with the thickness of the hydrophobic zones of the lipid bilayer; b) the periphery of the helices comprises the hydrophobic side chains of the amino acids, capable of readily penetrating the lipid zones of a membrane; c) all the helices possess an axial cavity 1.4–6.0 Å in diameter which can thus

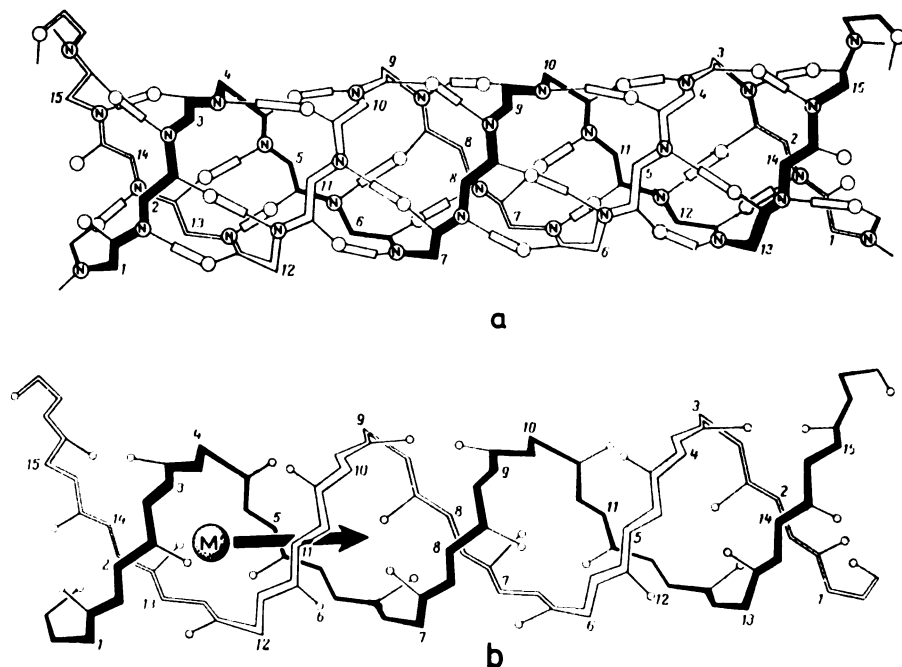


Fig. 17. Right handed antiparallel $\pi\pi^0$ -helix of gramicidin A in solution (a) and on functioning in the membrane as a "pore" (b). As in Fig. 16 side chains are omitted for clarity

accommodate unsolvated metal ions (from the smaller Li^+ (1.4 Å) up to the largest Cs^+ (3.4 Å); d) all amide carbonyls are situated on the surface of the molecular cavity, facilitating the entry into the cavity of metal ions. Thus, whatever the concrete structure of the dimer the mode of action of gramicidins apparently reduces to formation of "tubes" leading from the solution on one side of the membrane to the other and capable of passing through metal ions (Figs. 16 b and 17 b).

I	$\text{HCO-Val-Gly-Ala-Leu-Ala-Val-Val-Trp-Leu-Trp-Leu-Trp-NH(CH}_2)_2\text{OH}$
II	$\text{HCO-Val-Gly-Ala-Leu-Ala-Val(- -)-Trp-Leu-Trp-Leu-Trp-Leu-Trp-NH(CH}_2)_2\text{OH}$
III	$\text{HCO-Val-Gly-Ala-Leu-Ala-Val-Val-Val(- -)-Trp-Leu-Trp-Leu-Trp-NH(CH}_2)_2\text{OH}$
IV	$\text{HCO-Val-Gly-(- - -)-Val-Val-Trp-Leu-Trp-Leu-Trp-Leu-Trp-NH(CH}_2)_2\text{OH}$
V	$\text{HCO-Val-Gly-Ala-Leu-Ala-(- - -)-Leu-Trp-Leu-Trp-Leu-Trp-NH(CH}_2)_2\text{OH}$
VI	$\text{HCO-Val-Gly-Ala-Leu-Ala-Val-Val-Val(- - -)-Trp-Leu-Trp-NH(CH}_2)_2\text{OH}$
VII	$\text{HCO-Val-Gly-(- - - - -)-Trp-Leu-Trp-Leu-Trp-Leu-Trp-NH(CH}_2)_2\text{OH}$
VIII	$\text{HCO-Val-Gly-Ala-Leu-Ala-(- - - - -)-Leu-Trp-Leu-Trp-NH(CH}_2)_2\text{OH}$
IX	$\text{HCO-Val-Gly-Val-Leu-Val-Leu-Val-Leu-Trp-Leu-Trp-Leu-Trp-Leu-Trp-NH(CH}_2)_2\text{OH}$
X	$\text{HCO-Val-Gly-Ala-Leu-Ala-Val-Val-Val-Gly-Trp-Trp-Leu-Trp-Leu-Trp-NH(CH}_2)_2\text{OH}$
XI	$\text{HCO-Val-Gly-Ala-Leu-Ala-Val-Val-Val-Gly-Trp-Leu-Trp-Leu-Trp-Leu-Trp-NH(CH}_2)_2\text{OH}$
XII	$\text{HCO-Leu-Val-Gly-Ala-Leu-Ala-Val-Val-Val-Trp-Leu-Trp-Leu-Trp-Leu-Trp-NH(CH}_2)_2\text{OH}$

Movement of the cation along the helical axis can be accompanied by slight displacements of the O-atoms with the formation of "instantaneous" complexes. Further study is necessary for elucidating the details of this process and for determining the solution conformations of gramicidin A, its structure in the membrane systems, and the change induced by the interaction with the metal ions.

As contribution to filling in this gap, we have synthesized a number of gramicidin A analogs [34], differing from the parent antibiotic in chain length (compounds II–VIII, XI and XII) in the L and D sequence of the amino acid residues (compounds X and XI) and in some of the residues themselves (compound IX). The analogs were then investigated with respect to their associative capacity by determining the concentrational dependence of the CD curves and the fluorescence polarization (FP) over the maximum possible concentration range (10^{-2} – 10^{-5} M) in ethanol and dioxane (Table 3).

The CD spectral dependence on concentration for some of the analogs is shown in Figs 18, 19, the spectra always being obtained under equilibrium conditions.

Table 3. Stability constants (K_{dimer} , M^{-1}) of gramicidin A analog dimers

	No.	Solvent	Dimerization constant	
			CD	FP
species 3	III	ethanol	$(3.0 \pm 0.4) \cdot 10^2$	$(3.5 \pm 1) \cdot 10^2$
		dioxane	–	$(2.0 \pm 0.5) \cdot 10^3$
	VI	ethanol	$(1.4 \pm 0.4) \cdot 10^2$	$(2 \pm 4) \cdot 10^2$
		dioxane	$(9.6 \pm 0.5) \cdot 10^4$	$\sim 10^5$
species 4	IV	ethanol	$(3 \pm 1) \cdot 10^2$	$\sim 10^3$
		dioxane	$\sim 10^4$	$\sim 10^4$
	VII	ethanol	$(1 \pm 0.5) \cdot 10^2$	$\sim 10^2$
		dioxane	$(3.5 \pm 2) \cdot 10^3$	$(2.6 \pm 2) \cdot 10^3$
	IX	ethanol	$(3 \pm 2) \cdot 10^4$	$(9 \pm 4) \cdot 10^3$
		dioxane	$\sim 10^5$	$(4.0 \pm 1.5) \cdot 10^4$
see text	II	ethanol	$(2.5 \pm 0.5) \cdot 10^2$	$(3 \pm 1) \cdot 10^2$
		dioxane	–	$(5.5 \pm 0.5) \cdot 10^2$
	XII	ethanol	$(3.2 \pm 0.7) \cdot 10^2$	$(3.8 \pm 0.5) \cdot 10^2$
		dioxane	–	$(2 \pm 1) \cdot 10^2$
see text	V	ethanol	$< 10^2$	$\leq 10^2$
		dioxane	$\sim 10^3$	$\sim 3 \cdot 10^3$
	VIII	ethanol	$\leq 10^2$	$\leq 10^2$
		dioxane	–	–
	XI	ethanol	–	$< 10^3$
		dioxane	–	–

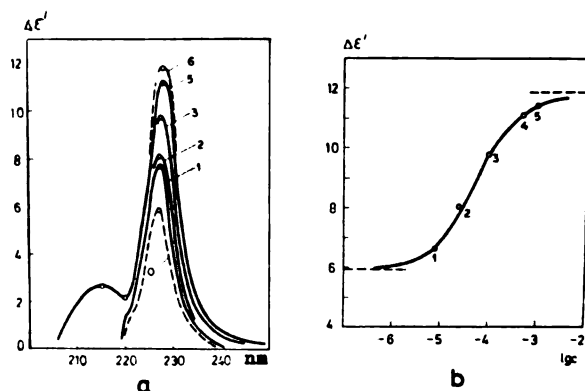


Fig. 18. Concentrational dependence of (a) — the CD curves and (b) — $\Delta\epsilon'$ for $\lambda=228$ nm of analog VI in dioxane. The dashed lines are for the monomer (0) and for the dimer (7)

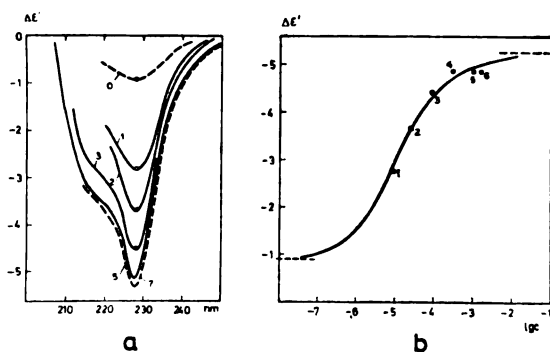


Fig. 19. Con. entrational dependence of (a) — the CD curves and (b) — $\Delta\epsilon'$ at $\lambda=228$ nm for analog IV in dioxane. The dashed lines are for the monomer (0) and the dimer (6)

The figures also show the differential dichroic absorption at $\lambda=228$ nm vs. $\lg c$, where c is the overall concentration of the antibiotic.

The CD parameters provide a clue to both the monomer and the dimer conformations. Generally speaking, a clear-cut relationship between the CD curves and the chain length or the nature of the displaced residue can be observed only for some, not all the analogs. A comparison of the CD spectra of the analog dimers with those of the separate gramicidin A dimeric species showed that in certain analogs the conformational equilibrium is shifted towards one or the other of these species. From this standpoint the analogs can be divided into four groups (Table 3). In one, consisting of analogs III and VI, the CD spectra are close to that of the gramicidin A species (3) (cf. Figs 15 and 18). Of particular interest here is analog VI since its CD spectrum at complete dimerization concentrations in dioxane can be described in terms of a combination of all four individual gramicidin A species, with species (3) amounting to 65% of the total. A second group whose CD spectra closely resemble that of gramicidin A species (4) comprises analogs

IV, VII and IX, the most interesting being analog IX which possesses the species (4) conformation to the extent of ca. 80%. The two analogs (II and XII) comprise a third group whose CD spectra resemble those of the gramicidin A species (1) and (2) but are about half their amplitude. These spectra cannot be described as a linear combination of the spectra of the four gramicidin A species. The last group contains analogs (V, VIII and XI), characterized by the fact that the CD amplitudes are less than 0.2 those characteristic of the gramicidin A dimers.

A comparison of the shift in the analog dimer equilibrium with the structure of the monomers uncovers a number of interesting facts. Thus, decrease in the relative Trp content is paralleled by augmentation of the species (3) content. In the group in which species (4) conformations are predominant, on the contrary, the Trp content is higher than for the other analogs. Moreover, in analog IX Ala has been replaced by Val and Val by Leu, *i. e.* the less bulky hydrophobic residues have been replaced by more bulky ones. This all demonstrates that an essential part in stabilization of species (4) is played not only by H-bonds, but also by hydrophobic interaction.

Let us now, in the light of the new data presented here, consider the effect of gramicidin A and its synthesized analogs on the ion conductance of lipid bilayers. It is well known that in the presence of very small amounts of gramicidin A the membrane current at constant voltage undergoes jumps, indicating the "opening" and "closing" of the conductance channels. At the same time the channels have definite conductance values, of which some are realized more often than others. We found (Fig. 20) that in egg lecithin membranes gramicidin A forms four basic

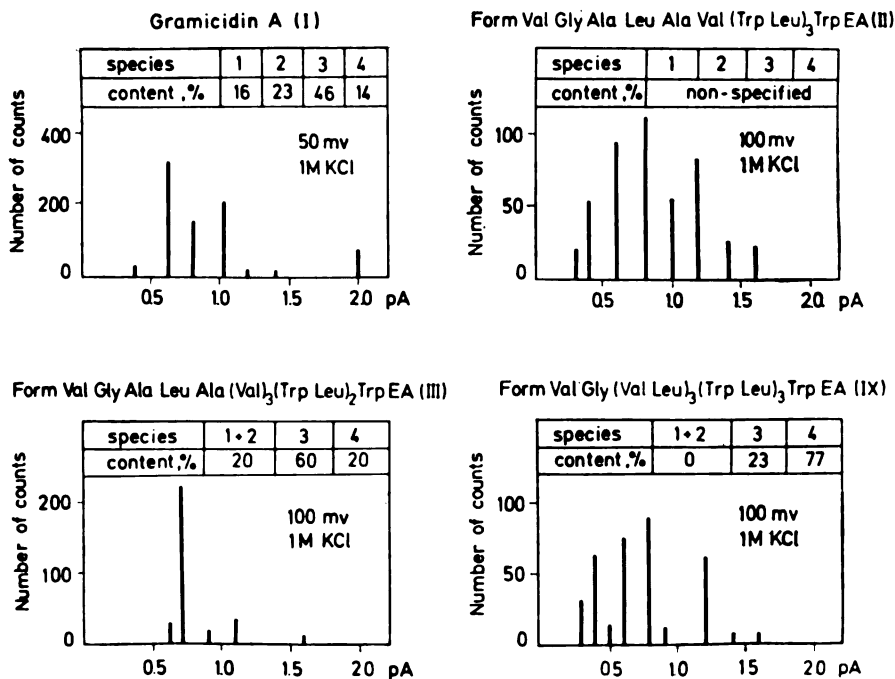


Fig. 20. Histograms of the single channel conductances induced by gramicidin A (I) and its analogs II, III, and IX

types of channels differing in both conductance and dwell times. It would, therefore, seem quite logical to relate these types with the four dimer species we have discussed above. Grounds for this may be found in the fact that with the thirteen-membered analog III which in solution exists largely in the form of a single type of dimer, we have observed mainly a single type of channel with a conductance of 7 pmho. At the same time, with another thirteen-membered analog II whose dimeric forms in solution differ from the gramicidin A species, the histogram characterizing the conductance distribution of the channel displays a wide range of values. The fifteen-membered analog IX was also found to be active in bilayers but its individual channels are characterized by a much larger range of conductances than might have been expected since its solution contains predominantly a single dimer species. True, whereas there are several different conducting types of this analog in the bilayer, the differences between them are much less than in the case of the naturally occurring gramicidin A and we are inclined to ascribe them to small conformational differences that could have escaped detection in solution.

Other indirect support of the proposal advanced here may be seen in the fact that the CD curves of analog XI which displays no conductance channels in bilayer membranes are of low intensity, evidence of its lack of preferable conformations in solution. The fact that in this analog the L, D alternation of the asymmetric centres is violated shows that such ordering must be required for the formation of the gramicidin A type channels.

Thus, the correlation which apparently exists between the number of different solution dimers and the number of different types of conductance channels serves as argument in favour of the concept that the conductance channels of the antibiotic are formed by means of its dimers and allows one to penetrate deeper into the conductance mechanism. Apparently, the dimer species does not seem to be crucial, but this requires further study.

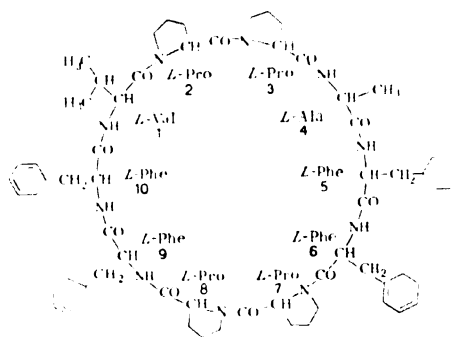


Fig. 21. Antamanide

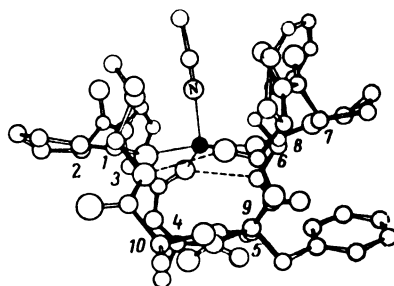


Fig. 22. Conformation of the antamanide Li^+ complex [34]. Side chains are partially omitted. The dashed lines indicate the $\text{CO} \cdots \text{HN}$ hydrogen bonds

Antamanide (Fig. 21) is a cyclodecapeptide, isolated from the extracts of the poisonous mushroom *Amanita phalloides*; it is an inhibitor of phallotoxins — strong poisons, produced by the mushroom [35]. Phallotoxins cause irreversible pathological changes in the mammal liver [36—38]. Wieland *et al.* [39—40] ascribe the

antitoxic effect of antamanide to its specific ability to "tighten" the cellular membranes of the liver; lowering its permeability to the toxin molecules.

In an independent series of experiments it has been shown that antamanide and several of its synthetic analogs are capable of binding alkali and alkaline earth metal ions in solutions, the most stable complexes being with small ions (Na^+ and Ca^{2+}) (Table 4). A comparison of the complexing and antitoxic properties of anta-

Table 4. Stability constants of equimolar antamanide complexes with various cations ($l = \text{mole}^{-1}$)

Solvent	Li^+	Na^+	K^+	Tl^+	Ca^{2+}
Ethanol [4, 41, 42]	—	2800	270	—	—
Ethanol - water (96:4) [43]	—	2000 1300 [42]	180	—	—
Methanol [43]	10	500	10	190	30
Acetonitrile [43]	—	30000	290	—	100000
Acetonitrile - water (96:4) [43]	1300	2600	20	—	—
Acetonitrile - water (92:8) [43]	—	1200	280	—	—

manide and its analogs led to the conclusion that the ability to complex Na^+ (or Ca^{2+}) ions is a necessary but insufficient condition for the manifestation of the antitoxic effect. The reason for this relation still remains unclear.

Considerable effort was spent in elucidating the spatial structure of antamanide and its complexes in the crystalline state [44—46] and in solution [47—50]. It has been established that under all conditions equimolar complexes of antamanide with Li^+ , Na^+ , K^+ and Ca^{2+} assume a common type of saddle-like conformation, the cation interacting with four amide carbonyls, situated approximately in the apices of a square. This is illustrated in Fig. 22 on the example of the structure of crystalline Li^+ -antamanide. The reasons for the Na/K selectivity of antamanide are, evidently, similar to those of K/Cs selectivity of valinomycin (see above): the accommodation of the more bulky cation is associated with sterically disadvantageous conformational changes. Besides, it is quite possible that the greater tendency of amide groups than ester groups to interact with small ions also has a bearing on the selectivity [51].

A distinguishing feature of the equimolar complexes of antamanide in comparison with these of enniatin or valinomycin is that in the former only part of the ion solvent sheath is supplanted by ligands of the macrocycle. For instance, Li^+ bound to antamanide retains a solvate molecule of acetonitrile (Fig. 22), and Na^+ complexed with $[\text{Phe}^4, \text{Val}^6]$ — antamanide is in contact with a molecule of ethanol [44—46].

The relative accessibility of the cation to the environment in antamanide complexes is also reflected in their ability to form ion pairs with the counter ion (picrate) and double complexes, a possible structure of which is indicated in Fig. 23 [16, 17].

From the above data one can assume that the antitoxic action of antamanide stems from its interaction with Na^+ or Ca^{2+} ions, sorbed on the membrane surface by protein or lipid components (the position *a* or *b* in Fig. 24, respectively). As a

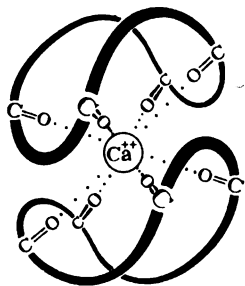


Fig. 23. Proposed structure for the antamanide sandwich complexes

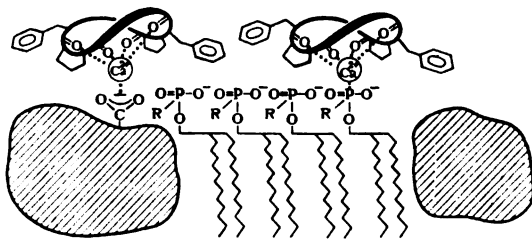


Fig. 24. Model of antamanide interaction with a biomembrane (hatched areas refer to protein globules)

result the bound antamanide "covers" quite considerable areas of the latter (250—300 Å² according to molecular models), thereby modifying its properties, including its permeability to the *Amanita phalloides* toxins. Since the antitoxic action of antamanide is stereospecific (enantio-antamanide is less active by an order of magnitude than the natural antitoxin [52]) the protein components of the membrane apparently also participate in the binding process. The most probable type of interaction is stacking of the aromatic groups of the protein with the phenyl groups of antamanide, inasmuch as substitution of the latter by cyclohexyls while practically without effect on the complex stability, causes complete loss of the antitoxic potency [43].

It is interesting that the perhydroantamanide formed by such substitution is now endowed with well-defined ionophore properties which are lacking in antamanide itself [53].

The results show how sometimes it becomes very easy to pass over the threshold dividing two such differing classes of compounds as ionophores and antitoxins.

It stands to reason that the principles of the selective interaction of peptide-protein systems with alkali and alkaline-earth metals are not confined only to such relatively simple examples. Their significance lies in the fact that they bring to light the action of these principles in greater detail and more fundamentally than do the other present known biological systems.

The author gratefully acknowledges helpful comments by Prof. V. T. Ivanov and Dr. G. Yu. Peck during preliminary reading of the manuscript, of course assuming full responsibility for the contents upon himself.

REFERENCES

1. Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov, A. M. Shkrob, "Membrane Active Complexones", Elsevier, Amsterdam, 1974.
2. E. Grell, F. Eggers, Th. Funk, "Molecular Mechanisms of Antibiotic Action on Protein Biosynthesis and Membranes" (E. Muñoz, F. Garcia-Ferrandiz, D. Vazquez, eds.) Elsevier, Amsterdam, 1972, p. 646
3. H.-K. Wipf, L. A. Pioda, Z. Štefanac, W. Simon, *Helv. chim. acta*, **51**, 377 (1968)
4. I. M. Andreev, G. G. Malenkov, A. M. Shkrob, M. M. Shemyakin, *Mol. Biol. (USSR)*, **5**, 614 (1971)
5. D. H. Haynes, B. C. Pressman, A. Kowalsky, *Biochemistry*, **10**, 852 (1971)
6. M. M. Shemyakin, Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov, V. K. Antonov, E. I. Vinogradova, A. M. Shkrob, G. G. Malenkov, A. V. Evstratov, I. D. Ryabova, I. A. Laine, E. I. Melnik, *J. Membr. Biol.*, **1**, 402 (1969)
7. H. J. Möschler, H.-G. Weder, R. Schwyzer, *Helv. chim. acta*, **54**, 1437 (1971)
8. M. B. Feinstein, H. Felsenfeld, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **68**, 2037 (1971)
9. V. T. Ivanov, I. A. Laine, N. D. Abdullaev, V. Z. Pletnev, G. M. Lipkind, S. F. Arkhipova, L. B. Senyavina, E. A. Meshcheryakova, E. M. Popov, V. F. Bystrov, Yu. A. Ovchinnikov, *Khim. Prir. Soed. (USSR)*, 221 (1971)
10. Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov, *Tetrahedron*, **31**, 2177 (1975)
11. W. L. Duax, H. Hauptman, C. M. Weeks, D. A. Norton, *Science*, **176**, 911 (1972)
12. G. D. Smith, W. L. Duax, D. A. Langs, G. T. de Titta, J. W. Edmonds, D. C. Rohrer, C. M. Weeks, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7242 (1975)
13. I. L. Karle, *Ibid.*, **97**, 4379 (1975)
14. K. Neupert-Laves, M. Dobler, *Helv. chim. acta*, **58**, 432 (1975)
15. G. Eisenman, S. Krasne, S. Ciani, "Ion Selective Electrodes and Enzyme Electrodes in Medicine and in Biology" (M. Kessler, L. Clark, D. Lübbers, I. Silver, W. Simon, eds.), Urban and Schwarzenberg, Vienna, 1976, p. 3
16. V. T. Ivanov, L. A. Fonina, N. N. Uvarova, S. A. Kozmin, T. B. Kropotnitskaya, N. M. Chekhlayeva, T. A. Balashova, V. F. Bystrov, Yu. A. Ovchinnikov, "Peptides Chemistry, Structure and Biology" (R. Walter, J. Meienhofer, eds.), Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, 1975, p. 195
17. V. T. Ivanov, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **264**, 221 (1975)
18. L. A. Fonina, I. S. Savelov, G. Ya. Avotina, V. T. Ivanov, Yu. A. Ovchinnikov, *Proc. XIV Europ. Pept. Symp. (Wepion, 1976)*
19. E. Grell, Th. Funck, F. Eggers, "Membranes" (G. Eisenman, ed.), Marcel Dekker Inc., N. Y., 1975, V. 3, p. 2
20. M. M. Shemyakin, Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov, V. K. Antonov, A. M. Shkrob, I. I. Mikhaleva, A. V. Evstratov, G. G. Malenkov, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **29**, 834 (1967)
21. Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov, A. V. Evstratov, I. I. Mikhaleva, V. F. Bystrov, S. L. Portnova, T. A. Balashova, E. A. Meshcheryakova, V. M. Tulchinsky, *Int. J. Pept. Prot. Res.*, **6**, 465 (1974)
22. V. T. Ivanov, A. V. Evstratov, L. V. Sums kaya, E. I. Melnik, T. S. Chumburidze, S. L. Portnova, T. Balashova, Yu. A. Ovchinnikov, *FEBS Letters*, **36**, 65 (1973)
23. L. V. Sums kaya, T. A. Balashova, I. I. Mikhaleva, T. S. Chumburidze, E. I. Melnik, V. T. Ivanov, Yu. A. Ovchinnikov, *Bioorg. Khim. (USSR)*, **3**, 5 (1977)
24. G. Szabo, G. Eisenman, S. Ciani, *J. Membr. Biol.*, **1**, 346 (1969)
25. S. B. Hladky, *Biochim. Biophys. Acta*, **375**, 350 (1975)
26. R. Benz, G. Stark, *Ibid.*, **382**, 27 (1975)
27. E. Neher, *Ibid.*, **401**, 540 (1975)
28. S. R. Byrn, *Biochemistry*, **13**, 5186 (1974)
29. W. R. Veatch, E. T. Fossel, E. R. Blout, *Ibid.*, **13**, 5249 (1974)
30. W. R. Veatch, E. R. Blout, *Ibid.*, **13**, 5257 (1974)
31. W. R. Veatch, R. Mathies, M. Eisenberg, L. Stryer, *J. Mol. Biol.*, **99**, 75 (1975)

32. D. W. Urry, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **68**, 672 (1971)
33. D. W. Urry, M. C. Goodall, J. D. Glickson, D. F. Myers, *Ibid.*, **68** 1907 (1971)
34. E. N. Shepel, St. Iordanov, I. D. Ryabova, A. I. Miroshnikov, V. T. Ivanov, Yu. A. Ovchinnikov, *Bioorgan. Khim. (USSR)*, **2**, 581 (1976)
35. Th. Wieland, G. Lüben, H. Ottenheim, J. Fassel, J. X. De Vries, W. Konz, A. Prox, J. Schmid, *Angew. Chem.*, **80**, 209 (1968)
36. Th. Wieland, *Naturwiss.*, **59**, 225 (1972)
37. Th. Wieland, V. M. Govindan, *FEBS Letters*, **46**, 531 (1974)
38. M. R. Frimmer, R. Kroker, J. Postendörfer, *Naumyn-Schmiedebergs Arch. Pharmacol.*, **284**, 395 (1974)
39. Th. Wieland, H. Faulstich, W. Jahn, V. Govindan, H. Puchinger, Z. Kopitar, H. Schmaus, A. Schmitz, *Hoppe-Seyl. Z. physiol. Chem.*, **353**, 1337 (1972)
40. H. Faulstich, Th. Wieland, A. Walli, K. Birkmann, *Hoppe-Seyl. Z. physiol. Chem.*, **355**, 1162 (1974)
41. A. I. Miroshnikov, K. Kh. Khalilulina, N. N. Uvarova, V. T. Ivanov, Yu. A. Ovchinnikov, *Khim. Prir. Soed. (USSR)*, 214 (1973)
42. Th. Wieland, H. Faulstich, W. Bürgermeister, W. Otting, W. Mohle, M. M. Shemyakin, Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov, G. G. Malenkov, *FEBS Letters*, **9**, 89 (1970)
43. Th. Wieland, H. Faulstich, W. Bürgermeister, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **47**, 984 (1972)
44. I. L. Karle, J. Karle, Th. Wieland, W. Bürgermeister, H. Faulstich, B. Witkop, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **70**, 1836 (1973)
45. I. L. Karle, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4000 (1974)
46. I. L. Karle, *Biochemistry*, **13**, 2155 (1974)
47. V. T. Ivanov, A. I. Miroshnikov, N. D. Abdullaev, L. B. Senyavina, S. F. Arkhipova, N. N. Uvarova, K. Kh. Khalilulina, V. F. Bystrov, Yu. A. Ovchinnikov, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **42**, 654 (1971)
48. V. T. Ivanov, A. I. Miroshnikov, S. A. Kozmin, E. A. Meshcheryakova, L. B. Senyavina, N. N. Uvarova, K. Kh. Khalilulina, V. F. Bystrov, Yu. A. Ovchinnikov, *Khim. Prir. Soed. (USSR)*, 378 (1973)
49. D. J. Patel, *Biochemistry*, **12**, 677 (1973)
50. D. J. Patel, A. E. Tonelli, *Ibid.*, **13**, 788 (1974)
51. G. Eisenman, S. L. Krasne, "MTP International Review of Science, Biochemistry Series One" (F. Fox, ed.), Butterworths, London, 1973, V. 2, p. 28
52. Th. Wieland, C. Birr, W. Bürgermeister, P. Trietsch, G. Rehr, *Liebig's Ann. Chem.*, **759**, 71 (1972)
53. Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov, L. I. Barsukov, E. I. Melnik, N. I. Oreshnikova, N. D. Bogolyubova, I. D. Ryabova, A. I. Miroshnikov, V. A. Rimskaya, *Experientia*, **28**, 399 (1972)

¹H NMR SPECTRA OF SOME BICYCLIC COMPOUNDS. I. *. RELATIVE CONFIGURATIONS OF THE DIASTEREOMERIC *endo-α*-METHYLBICYCLO [2.2.2] OCT-5-ENE-2-METHANOLS AND THEIR CYCLISATION ETHER PRODUCTS

DRAGOSLAV JEREMIĆ,** SLOBODAN MILOSAVLJEVIĆ
and MIHAÏLO LJ. MIHAÏLOVIĆ

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

and

JOVAN MILOVANOVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Kragujevac

(Received 26 January 1977)

The conformational and configurational relationship at C (α) and C (2) in the two racemic diastereomeric *endo-α*-methylbicyclo [2.2.2] oct-5-ene-2-methanols (**1** and **2**) were determined by first order analysis of ¹H NMR spectra of these compounds and of their cyclisation ether products, *i. e.* 2-methyloctahydro-3,6-methanobenzofurans (**3** and **4**).

In Part I of this series we have described the assignment of relative configuration, by NMR analysis, to the two diastereomers of *endo-α*-methylbicyclo [2.2.1]-hept-5-ene-2-methanol and of their five- and six-membered cyclisation ether products¹. A similar method has now been applied for the study of the configurational and conformational relationship at C (α) and C (2) in the two racemic diastereomeric *endo-α*-methylbicyclo [2.2.2] oct-5-ene-2-methanols (**1** and **2**, Scheme 1) and for the determination of stereochemistry of the two corresponding epimeric 2-methyl-octahydro-3,6-methanobenzofurans (**3** and **4**, Scheme 1).

RESULTS AND DISCUSSION

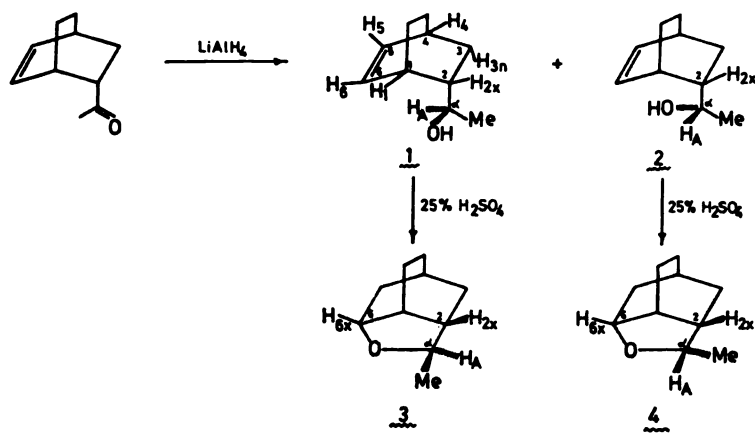
The diastereomeric alcohols **1** and **2** were obtained, in a 46 : 54 ratio (calculated from Eu (fod)₃ shifted ¹H 60 MHz NMR spectrum²), by lithium aluminium hydride reduction of *endo-α*-acetylbicyclo [2.2.2] oct-5-ene (Scheme 1). Their separation by preparative gas chromatography proved difficult, but by using Carbowax 20M as liquid phase, it was possible to obtain highly enriched samples of both epimers **1** (about 80% purity, longer retention time) and **2** (about 85% purity), which were suitable for NMR studies. The five-membered cyclic ethers **3** and **4** were prepared by acid catalysed cyclisation of alcohols **1** and **2** (Scheme 1), or by catalytic hydrogenation of **1** and **2** to the corresponding saturated alcohols, followed by oxidative

* For Part I see Ref. 1.

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

cyclisation with lead tetraacetate³. Ethers **3** and **4** could be purified (separated from one another and other products) by preparative gas chromatography, using TCEP as liquid phase (**3**, shorter retention time).

It should be noted that, in contrast to the diastereomeric *endo*- α -methylbicyclo [2.2.1] hept-5-ene-2-methanols discussed previously¹, alcohols **1** and **2** did not undergo internal addition of the hydroxyl oxygen to the olefinic C (5) carbon atom with formation of six-membered cyclic ethers, when subjected to UV irradiation.



Scheme 1*

TABLE

¹H NMR data for alcohols **1** and **2**, and for cyclic ethers **3** and **4**

Protons ^a	C o m p o u n d			
	1	2	3	4
	<i>Chemical shifts</i> (δ)			
1	2.78 (m)	2.48 (m)		
2	0.73 (m)	0.95 ^b		
4	2.45 (m)	2.48 (m)		
5	} 6.12 ^c	} 6.13 ^c	3.95 (m)	3.87 (m)
6				
Me	1.01 (d)	1.04 (d)	1.05 (d)	1.07 (d)
A	3.06 (dxq)	3.31 (qui)	3.85 (q)	3.80 (dxq)
	<i>Couplings</i> (Hz)			
2 x, A	8.7	6.1	0.0	2.8
Me, A	6.1	6.1	6.2	6.4

a) For the numbering and designation of hydrogens see Scheme 1.

b) Partially masked by other signals.

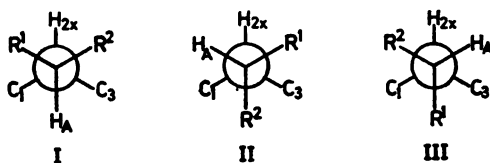
c) Centre of a symmetrical multiplet (two protons).

* Abbreviations used for designating hydrogens: x=*exo*, n=*endo*, A=hydrogen attached to C (a). Although the cyclic ethers **3** and **4** are properly named according to the IUPAC nomenclature, for simplicity reasons the same numbering system as that for alcohols **1** and **2** has been employed in the discussion of their NMR spectra.

The ^1H 60 MHz NMR (CCl_4) spectra of alcohols **1** and **2** have been partially assigned on the basis of the chemical shifts and coupling constants, by first order analysis (Table). These assignments were subsequently also confirmed by the use of the LIS technique ($\text{Eu}(\text{fod})_3$, ^1H 60 MHz NMR)².

The difference of the H (2 x), H (A) coupling between the epimers **1** ($J_{2x, A} = 8.7$ Hz) and **2** ($J_{2x, A} = 6.1$ Hz), and the paramagnetic shift of H (A) in **2** with respect to **1** (0.25 ppm), suggest that the dihedral angle between H (2 x) and H (A) is different in alcohols **1** and **2**. In epimer **1** coupling between H (2 x) and H (A) (8.7 Hz) is similar to the H (axial), H (axial) coupling observed in rigid cyclohexanoic systems in which one carbon involved bears an oxygen substituent⁴, and therefore it appears that the preferential conformation for **1** should be close to I (Figure 1), *i. e.* should have an approximate *anti* arrangement of H (2 x) and H (A). On the other hand, the value of coupling between H (2 x) and H (A) in epimer **2** (6.1 Hz) indicates the predominance of conformations in which H (A) is *gauche* to H (2 x) (II and III). Moreover, in these conformers H (A) should be less shielded by the magnetic anisotropic influence of the double bond⁵ than in I, this being in accordance with the observed chemical shift of H (A) in **2** (δ 3.31) as compared to that in **1** (δ 3.06).

This situation regarding the dihedral angle between H (2 x) and H (A) in epimers **1** and **2** differs from that encountered in the two previously studied diastereomeric *endo*- α -methylbicyclo [2.2.1]-hept-5-ene-2-methanols⁴, which both have very similar H (2 x), H (A) coupling ($J_{2x, A} = 10.0$ and 9.0 Hz) and chemical shift of H (A) (δ 3.13 and 3.16), and therefore both exist predominantly in the *anti*-H (2 x), H (A) conformation (I).



A: $\text{R}^1 = \text{OH}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$

B: $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{OH}$

Figure 1

Possible conformers of alcohols **1** and **2**, viewed along the C (α)—C (2) axis (one enantiomer shown).

The location of the other substituents (OH and Me) attached to the α -carbon atom, and hence the relative configuration of the diastereomeric alcohols **1** and **2**, could be deduced on the basis of chemical shifts of H (1) and H (3 n) (which are both in the γ -position with respect to the carbinol (α) carbon atom). The different geometrical relationships of the α -hydroxyl group and α -methyl group with respect to the bicyclic system in the two diastereomeric forms **1** and **2** should result in different magnetic anisotropic effects of these groups on the ring protons, since, as established previously in various systems, the hydroxyl group exhibits a larger paramagnetic anisotropic influence on a *syn* γ -proton^{6a, 6b} than the methyl group.^{6b, 6c, 6d} The observed paramagnetic shifts of H (1) in **1** (0.3 ppm with

respect to **2**) and of H (3 n) in **2** (≥ 0.2 ppm with respect to **1**) suggest that the hydroxyl group is *gauche* to C (1) in **1** and *gauche* to C (3) in **2**. Consequently, alcohol **1** would have the stereochemistry of conformer IA, *i. e.* the 2 *S*, α *R* or 2 *R*, α *S* configuration, and alcohol **2** the stereochemistry of conformer IIB, *i. e.* the 2 *S*, α *S* or 2 *R*, α *R* configuration (see also Scheme 1). It should be noted that according to models, conformations with the methyl group *gauche* to C (1) and C (3) (IIA for **1**, and IIIB for **2**) and conformation IB for alcohol **2** are unfavourable because of heavy steric repulsion between the α -methyl group and the ring hydrogens.

In order to verify this tentative assignment of stereochemistry to alcohols **1** and **2**, the ^1H 60 MHz NMR spectra of their cyclisation products, *i. e.* the two epimeric 2-methyloctahydro-3,6-methanobenzofurans (**3** and **4**, Scheme 1) were studied, since in these ethers the conformation of, and therefore the dihedral angles in, the side chain are fixed, and the configuration at C (α) corresponds to that of the alcohols from which they are derived. The ^1H NMR data for ethers **3** and **4**, obtained by first order analysis (Table), are comparable to those reported for similar cyclic ethers in the bicyclo [2.2.1] heptane series^{1,7}. A recent method⁸ for calculation of dihedral angles (τ) from *gauche* vicinal coupling constants and substituent electronegativities was applied for the calculation of the dihedral angle ($\tau_{2x, A}$) between H (2 x) and H (A) in ethers **3** and **4**. Thus, for the cyclic ether **3**, obtained from alcohol **1**, the coupling between H (2 x) and H (A) ($J_{2x, A} = 0.0$ Hz) corresponds to $\tau_{2x, A} = 79^\circ$ (**3a**, Figure 2) and a *trans*-H (2 x), H (A) arrangement (Scheme 1), whereas for the epimeric cyclic ether **4**, derived from alcohol **2**, this coupling ($J_{2x, A} = 2.8$ Hz) corresponds to $\tau_{2x, A} = 53^\circ$ (**4a**, Figure 2) and a *cis*-H (2 x), H (A) geometry (Scheme 1).



Figure 2

Newman representations of the C (α)-C (2) fragment in ethers **3** and **4** (one enantiomer shown)

From these results it follows that ether **3**, and therefore alcohol **1**, have the 2 *S*, α *R* or 2 *R*, α *S* configuration (alcohol **1** being predominantly in conformation IA), and ether **4**, and therefore alcohol **2**, have the 2 *S*, α *S* or 2 *R*, α *R* configuration (alcohol **2** existing predominantly in conformation IIB).

Acknowledgement. — The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund and to the Serbian Academy of Sciences and Arts for financial support.

EXPERIMENTAL*

IR spectra were recorded as liquid films with a Perkin-Elmer Grating Spectrophotometer model 337. NMR spectra were obtained on a Varian A-60 A spectrometer. Analytical and preparative gas chromatography (GC) were carried out on a Varian Aerograph instrument Series 1200

* Elemental microanalyses were performed by Dr. R. Tasovac in the Microanalytical Laboratory of the Chemistry Department.

and a Varian Aerograph instrument Model A-700, respectively, using the columns specified. Mass spectra (MS) and accurate mass measurements were obtained on a Varian Atlas MAT CH 5

Reduction of endo-2-acetylbicyclo [2.2.2] oct-5-ene. — To a stirred solution of LiAlH_4 (0.217 g, 5.7 mmol) in dry ether (10 ml) was added dropwise a solution of endo-2-acetylbicyclo [2.2.2] oct-5-ene* (3.05 g, 20.3 mmol) in the same solvent (40 ml). After 2 hours of reflux, the cooled mixture was worked up by addition of H_2O and 10% H_2SO_4 . The ethereal extracts were washed with aqueous NaHCO_3 and H_2O , and dried over MgSO_4 . The removal of solvent in vacuo afforded a pale yellow oil (2.44 g, 79%) which was a mixture of the diastereomeric alcohols **1** (46%) and **2** (54%) (ratio 1 : 2 calculated from the $\text{Eu}(\text{fod})_3$ shifted ^1H 60 MHz NMR spectrum³). Enriched samples of **1** (about 80%, longer retention time) and **2** (about 85%) were obtained by preparative GC (10% Carbowax 20 M on Chromosorb W 60–80, 150×0.6 cm, H_2 , 130°).

Endo- α -Methylbicyclo [2.2.2] oct-5-ene-2-methanol (46 : 54 mixture of epimers **1** and **2**), colourless oil; IR: ν_{max} 3350, 3150, 1470, 1380, 1070, 705 cm^{-1} ; MS: parent ion $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ m/e 152.12002, base peak (retro Diels-Alder) C_8H_8 m/e 80. For NMR spectra of **1** and **2** see Table. (Found: C, 78.70; H, 10.60. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ requires: C, 78.89; H, 10.59%).

Acid catalysed cyclisation of alcohols 1 and 2. — The procedure used was similar to that described for the cyclisation of other unsaturated alcohols¹⁰. The alcohol **1** or **2** (0.502 g, 3.3 mmol) and aqueous 25% H_2SO_4 (v/v , 2 ml) were stirred on a water bath for 3 hours. The products were extracted with ether, the ethereal extracts washed with aqueous NaHCO_3 and H_2O , and dried over MgSO_4 . After evaporation of the solvent, a pale yellow residue was obtained containing about 75–80% of the cyclisation product, which was purified by preparative GC (TCEP 20% on Chromosorb P, 60–80, 300×0.9 cm, H_2 , 110°).

2-Methyloctahydro-3,6-methanobenzofuran (diastereomer **3**, *trans*-H (2 x), H (A), shorter retention time), obtained in 74% yield from alcohol **1**, colourless liquid; IR: ν_{max} 1385, 1115, 1102, 1076, 1047 cm^{-1} ; MS: parent ion $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ m/e 152.12023, base peak C_8H_7 m/e 79; NMR: see Table. (Found: C, 78.75; H, 10.69. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ requires: C, 78.89; H, 10.59%).

2-Methyloctahydro-3,6-methanobenzofuran (diastereomer **4**, *cis*-H (2 x), H (A), longer retention time), obtained in 61% yield from alcohol **2**, colourless liquid; IR: ν_{max} 1390, 1100, 1087, 1055, 1030, 1000 cm^{-1} ; MS: parent ion $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ m/e 152.12031, base peak C_8H_8 m/e 66; NMR: see Table. (Found: C, 78.80; H, 10.55. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ requires: C, 78.89; H, 10.59%).

ИЗВОД

^1H NMR СПЕКТРИ НЕКИХ БИЦИКЛИЧНИХ ЈЕДИЊЕЊА. ДЕО II. РЕЛАТИВНЕ КОНФИГУРАЦИЈЕ ДИАСТЕРЕОМЕРНИХ *endo*- α -МЕТИЛБИЦИКЛО [2.2.2] ОКТ-5-ЕН-2-МЕТАНОЛА И ЊИХОВИХ ЦИКЛИЗАЦИОНИХ ЕТАРСКИХ ПРОИЗВОДА

ДРАГОСЛАВ ЈЕРЕМИЋ, СЛОБОДАН МИЛОСАВЉЕВИЋ, МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ
и ЈОВАН МИЛОВАНОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичкој факултету Универзитета у Београду, Хемијски институт Природно-математичкој факултету Универзитета у Крајевцу и Институту за хемију, технологију и мейалургију, Београд

Одређен је конформациони и конфигурациони однос на С (x) и С (2) код рацемских диастереомерних *endo*- α -метилбicyclo [2.2.2] окт-5-ен-2-метанола (**1**) и (**2**), на основу анализе првог реда ^1H NMR спектра ових алкохола и њихових циклизационих етарских производа, тј. 2-метилоктахидро-3,6-метанобензофурана (**3**) и (**4**), који постају из незасићених алкохола кисело-катализованом интрамолекуларном адисијом хидроксилног кисеоника на олефински угљеник С (6).

(Примљено 26. јануара 1977)

* The Diels-Alder reaction of methyl vinyl ketone with 1,3-cyclohexadiene⁹ afforded a mixture of *exo* (10%) and *endo* ketone (90%) in 63% yield, from which *endo*-2-acetylbicyclo [2.2.2] oct-5-ene was separated by preparative GC (using the same conditions as those given for the separation of alcohols **1** and **2**).

REFERENCES

1. Part I: M. Lj. Mihailović, S. Milosavljević, D. Jeremić and J. Milovanović, *Org. Magn. Resonance*, **9**, 229 (1977)
2. M. Lj. Mihailović, S. Milosavljević, J. Milovanović and D. Jeremić, to be published
3. S. Milosavljević, *Ph. D. Thesis*, Faculty of Science, University of Belgrade, Belgrade (1974)
4. A. A. Bothner-By, in "Advances in Magnetic Resonance" (Edited by J. S. Waugh), Vol. 1, p. 203, Academic Press, New York 1965,
5. K. Tori, Y. Takano and K. Kitahonoki, *Chem. Ber.*, **97**, 2798 (1964),
6. a) D. Danneels and M. Anteunis, *Tetrahedron Letters*, 687 (1975); b) N. S. Bhacca and D. H. Williams, "Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry", pp. 189–190, Holden-Day, San Francisco 1964; c) D. Danneels and M. Anteunis, *Org. Magn. Resonance*, **6**, 617 (1974); d) E. L. Eliel, M. H. Gianni, Th. H. Williams and J. B. Stothers, *Tetrahedron Letters*, 741 (1962)
7. P. J. Kropp and H. J. Krauss, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7466 (1969); K. C. Ramey, D. C. Lini, R. M. Moriarty, H. Gopal and H. G. Welsh, *Ibid.*, **89**, 2401 (1967)
8. T. P. Forrest, *Ibid.*, **97**, 2628 (1975)
9. A. A. Petrov, *J. Gen. Chem. USSR*, **11**, 309 (1941); *Chem. Abstr.*, **35**, 5873 (1941)
10. J. Colonge and J.-C. Brunie, *Bull. Soc. Chim. France*, 1799 (1963)

SYNTHESIS OF 5 α -PREGNANE-4 β ,11 β -DIOL

LJUBINKA LORENC*, JOŽE FORŠEK and MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ

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

(Received 27 January 1977)

A convenient, seven-step procedure for the preparation of 5 α -pregnane-4 β ,11 β -diol is described, which starts from 11 α -acetoxy-4-pregnene-3,20-dione, and involves as key transformations the elimination of the two keto oxygens at C (3) and C (20) and the introduction of a β -hydroxyl group at C (4). The steric course of hydroboration of some Δ^4 -unsaturated steroids is also discussed.

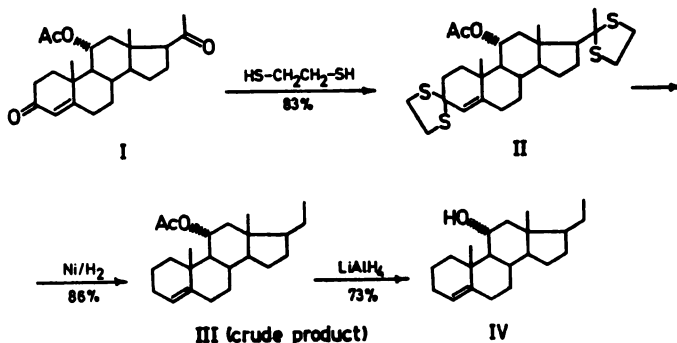
Because of important physiological activities of steroidal compounds, the chemistry and biosynthesis of steroids has been extensively investigated. Also, steroid derivatives have often been used in mechanistic and stereochemical studies, since they provide a rigid framework of carbocyclic rings to which functional substituents can be attached at almost any desired position and in well defined steric relationships to each other. It is therefore possible to study interactions between such substituents whose relative positions and distances are fixed and known to a fairly high degree of accuracy.

One of these reactions is the lead tetraacetate oxidation of alcohols to tetrahydrofuran derivatives in conformationally rigid systems¹. In order to determine indirectly the nature of the intermediate species leading to cyclic ether products, a substrate was required in which two competing intramolecular oxidation processes are possible. This could be expected in the case of the steroid derivative 5 α -pregnane-4 β ,11 β -diol (IX), in which the two axial hydroxyl group oxygens are equidistant from the methyl carbon C (19) but are non-equivalent as regards environmental crowding and, hence, steric hindrance to which they are exposed. In the present paper a convenient synthesis of this diol (IX) is described, which starts from 11 α -acetoxy-4-pregnene-2,20-dione (I) and involves, as key transformations, the removal of the two keto oxygens at C (3) and C (20) and the introduction of an oxygen function at position C (4).

The way in which the first part of the synthetic sequence, *i. e.* the eliminative transformation of (I), was realized, is shown in Scheme 1. 11 α -Acetoxy-4-pregnene-3,20-dione (I) was treated with 1,2-ethanedithiol to give 3,3;20,20-bis (ethylenedithio)-4-pregnen-11 α -ol acetate (II) in high yield (83%). When subjected to reductive desulfuration with activated Raney nickel (W-2), this bis (dithio-ketal) (II) was converted, in about 86% yield (crude product), to 4-pregnen-11 α -ol

* Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P. O. B. 550, 11001 Belgrade, Yugoslavia.

acetate (III), which upon reduction with lithium aluminium hydride, gave the corresponding alcohol, *i. e.* 4-pregnen-11 α -ol (IV).

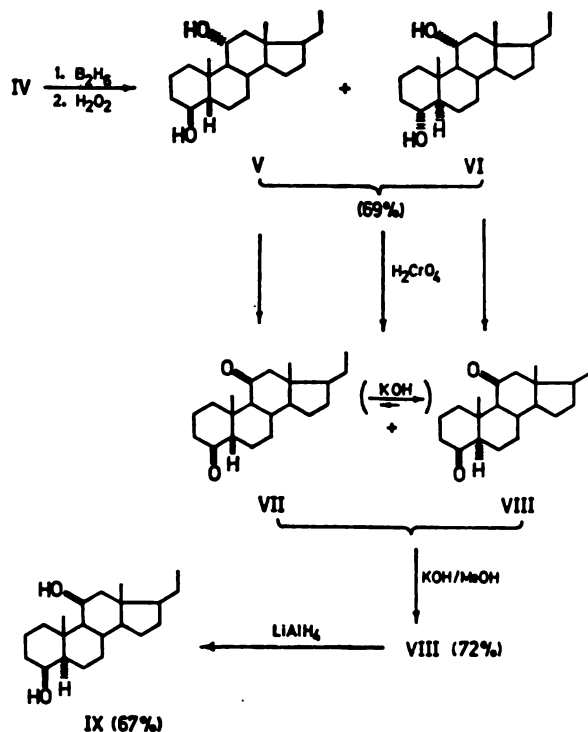


Scheme 1

The second part of the synthetic procedure, *i. e.* the introduction of a hydroxyl group at position β -C (4), was effected as shown in Scheme 2. Hydroboration of the olefinic alcohol (IV), performed according to a procedure applied previously to 4-cholestene and 4-cholesten-3 β -ol², was found to proceed non-stereospecifically, giving, upon treatment of the resulting alkyl boranes with alkaline hydrogen peroxide, two stereoisomeric diols, in a total yield of 69%. Since hydration of olefins by the hydroboration method occurs by overall *anti*-Markownikov *cis* addition of the elements of water³, the two alcohols obtained should be 5 β -pregnane-4 β , 11 α -diol (V) and 5 α -pregnane-4 α , 11 α -diol (VI). The V/VI ratio in this reaction was 2 : 3. Diols (V) and (VI) could be separated by column chromatography on silica gel, and then each product was separately oxidized with chromic acid (Kiliani reagent) to the corresponding diketone, alcohol (V) affording 5 β -pregnane-4,11-dione (VII) and alcohol (VI) 5 α -pregnane-4,11-dione (VIII).

The configuration at C (5) of these diketones was deduced from NMR data, by comparing the chemical shifts of the methyl protons at C (18) and C (19) in (VII) and (VIII) with the values calculated according to the additivity rule for the substituent effects in steroid systems⁴. From the data given in the Table, it can be seen that diketone (VII) has the 5 β configuration (rings A/B *cis*) and diketone (VIII) the 5 α configuration (rings A/B *trans*). Because of the overall stereoselective *cis* addition of water to the double bond of the olefinic alcohol (IV) in the hydroboration process, the stereochemistry of the hydroxyl group at C (4) in the diols (V) and (VI) is determined by the configuration at C (5) in these compounds and, hence, in the corresponding diketones (VII) and (VIII), respectively. Therefore, alcohol (V) has the 4 β -OH, 5 β -H configuration and alcohol (VI) the 4 α -OH, 5 α -H configuration. Moreover, the fact that for 5 α -pregnane-4 α , 11 α -diol (VI) the observed and calculated⁵ chemical shifts of the protons at C (18), C (19) and C (4) are in good agreement (Table), confirms the stereochemical assignment deduced above.

Indirect evidence regarding the configuration at C(5) of products V–VIII was obtained from equilibration experiments performed on the diketones (VII) and (VIII). Namely, when heated under reflux with 5% methanolic potassium



Scheme 2

hydroxide for 2.5 hours, diketone (VII) rearranged to diketone (VIII) in over 90% yield, while under the same conditions, diketone (VIII) remained almost completely

TABLE

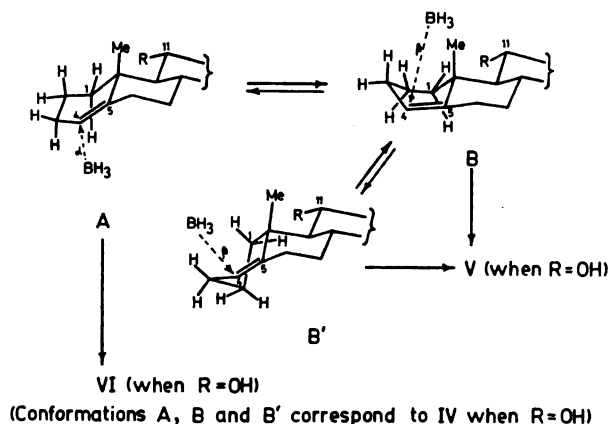
Comparison of the observed and calculated chemical shifts for the protons at C(18) and C(19) in the diketones (VII) and (VIII), and for the protons at C(18), C(19) and C(4), in the diols (V) and (VI)

Compound	Configuration	Protons	Chemical shift (δ)	
			observed	calculated ^{4,5}
Diketone (VII)	5 β -H	CH ₃ (18)	0.54	0.52
		CH ₃ (19)	1.36	1.33
Diketone (VIII)	5 α -H	CH ₃ (18)	0.55	0.53
		CH ₃ (19)	0.98	0.97
Diol (V)	4 β -OH, 5 β -H	CH ₃ (18)	0.58	—
		CH ₃ (19)	1.12	—
		CH (4)	3.92	—
Diol (VI)	4 α -OH, 5 α -H	CH ₃ (18)	0.58	0.57
		CH ₃ (19)	0.94	0.91
		CH (4)	3.42	3.43

unchanged. This indicates that diketone (VIII) is the thermodynamically more stable epimer, and should therefore have the 5α configuration⁶.

For the synthetic sequence leading to 5α -pregnane- 4β , 11β -diol (IX) it was not necessary to separate the diols (V) and (VI), obtained from the olefinic alcohol (IV). Their mixture was directly oxidized with chromic acid to the mixture of diketones (VII) and (VIII), which was then subjected to the equilibrating conditions described above, affording 5α -pregnane-4, 11-dione (VIII) in good yield (72%). The reduction of this diketone (VIII) with lithium aluminium hydride took place stereospecifically and gave the desired final product, *i. e.* 5α -pregnane- 4β , 11β -diol (IX), in 67% yield. Thus the overall yield of this synthesis amounts to approximately 17%.

It should be noted that in their paper, Nussim *et al.*² reported that hydroboration of 4-cholestene (and 4-cholesten- 3β -ol) gave only the product resulting from α attack, *i. e.* 5α -cholestan- 4α -ol (and 5α -cholestan- 3β , 4α -diol, respectively). In contrast, our results described above, as well as those obtained previously by Bull *et al.*⁷, show that this reaction is not stereospecific when applied to Δ^4 -unsaturated steroids and produces a mixture of stereoisomeric 4α -OH, 5α -H and 4β -OH, 5β -H alcohols, in an approximate $\alpha : \beta$ ratio of 3 : 2. This can be explained



Scheme 3

if one considers that both conformations (A) and (B) (or less probably B')* of the Δ^4 -olefinic substrate IV (when R=OH) are involved in the hydroboration process (Scheme 3). In that case (as revealed by inspection of models), for steric reasons in the transition state, attack of borane is easier from the α side in conformation (A), and from the β side in conformation (B) (or B').

* According to models (Scheme 3), the boat conformation (B) appears to be somewhat more favourable than the half-chair conformation (B'), because it shows less severe non-bonded interaction between the atoms or groups located at positions 1α and 11α .

Acknowledgements. — The authors are grateful to the Serbian Research Fund and to the Serbian Academy of Sciences and Arts for financial support. They also wish to thank Dr. K. Heusler and Dr. J. Kalvoda (Ciba-Geigy Limited, Basle, Switzerland) for a generous supply of the starting material, Dr. H. Fuhrer and Dr. G. Rist (Ciba-Geigy Limited, Basle, Switzerland) for NMR spectral determinations, and Dr. R. Tasovac (Microanalytical Laboratory, Faculty of Science, Belgrade) for elemental microanalyses.

EXPERIMENTAL

All melting points are uncorrected. Optical rotations were measured in CHCl_3 solution. NMR spectra were obtained at 100 MHz with a Varian HA-100-D spectrometer in CDCl_3 solution, using TMS as internal standard; chemical shifts are reported in δ values (abbreviations: *s* singlet, *d* doublet, *t* triplet, *q* quartet, *m* multiplet). IR spectra were determined on Perkin-Elmer instruments, Models 221 and 337. Mass spectra were taken on an Atlas CH-4 mass spectrometer. The separation of products was monitored by TLC on silica gel (Stahl) with benzene-ethyl acetate (9 : 1 or 7 : 3), detection being effected with 50% aqueous sulfuric acid. Silica gel (0.05–0.2 mm) was used for column chromatography. Light petroleum refers to the fraction boiling at 40–50°.

Thioetheralization of 11 α -acetoxy-4-pregnene-3,20-dione (I). — A solution of 14.88 g of (I) in 260 ml of acetic acid was treated with 8 ml of 1,2-ethanedithiol and 2.5 g of *p*-toluenesulfonic acid. This mixture was stirred at room temperature for 4 hours, diluted with water and extracted with benzene. The organic layer was washed with 10% aqueous NaOH and water, dried over Na_2SO_4 and evaporated at 60° in vacuo to dryness. The crude product obtained (20.75 g, 99.0%) was recrystallized from benzene-acetone, affording 17.36 g (82.8%) of 3,3', 20,20-bis (ethylenedithio)-4-pregnen-11 α -ol acetate (II), m. p. 221–222°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -120^\circ$ ($c=1.0$, CH_2Cl_2); IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 1738, 1642, 1240 \text{ cm}^{-1}$; NMR: $\delta = 0.88$ (Me-18, s), 1.09 (Me-19, s), 1.84 (Me-21, s), 2.01 (AcO, s), 3.05–3.40 (8 H, —S—CH₂—CH₂—S— at C-3 and C-20, m), 5.08 (H-11, m), 5.54 (H-4, s). (Found: C, 61.93; H, 7.84; S, 24.25%. $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{S}_4$ requires: C, 61.83; H, 7.63; S, 24.42%.)

Desulfuration of 3,3', 20,20-bis (ethylenedithio)-4-pregnen-11 α -ol acetate (II). — A solution of 10 g of (II) in 100 ml of dioxane was treated with 200 g of W-2 Raney nickel catalyst⁸ and heated under reflux with stirring for 1.5 hours. The catalyst was removed by filtration through a celite mat and washed with benzene. The combined filtrates were evaporated at 60° in vacuo to dryness, to give 5.6 g (85.5%) of crude 4-pregnen-11 α -ol acetate (III), which was recrystallized from ethanol (3.0 g, 45.7%), m. p. 108–109°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +42^\circ$ ($c=1.0$, CHCl_3); IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 1735, 1610, 1242 \text{ cm}^{-1}$; NMR: $\delta = 0.64$ (Me-18, s), 1.09 (Me-19, s), 1.97 (AcO, s), 5.14 (H-11, m), 5.34 (H-4, m). (Found: C, 80.03; H, 10.45%. $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_2$ requires: C, 80.18; H, 10.53%.)

Lithium aluminium hydride reduction of 4-pregnen-11 α -ol acetate (III). — The crude acetate (III) (31.1 g) in 400 ml of dry diethyl ether was reduced, in the usual way, with 5 g of lithium aluminium hydride in 200 ml of dry diethyl ether, to give 27 g (98.9%) of 4-pregnen-11 α -ol (IV), which was recrystallized from methanol (20 g, 73.3%), m. p. 118–119°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +60^\circ$ ($c=1.0$, CHCl_3); IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3310, 1625 \text{ cm}^{-1}$; NMR: $\delta = 0.60$ (Me-18, s), 1.15 (Me-19, s), 3.96 (H-11, m), 5.35 (H-4, m). (Found: C, 83.59; H, 11.34%. $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}$ requires: C, 83.38; H, 11.33%.)

Hydroboration of 4-pregnen-11 α -ol (IV). — Boron trifluoride etherate (25 g) was added to a solution of 5 g of (IV) in 200 ml of dry diethyl ether. To the resulting solution, which was stirred, cooled in ice-water and kept under nitrogen, a suspension of 3.5 g of lithium aluminium hydride in 200 ml of dry diethyl ether was added dropwise during one hour. After addition, the ice-bath was removed and the mixture stirred for one hour. Water was added carefully, and the organic layer, after being washed with saturated aqueous NaHCO_3 and water, was dried over Na_2SO_4 and evaporated in vacuo to dryness. The residue (5.8 g), consisting of organoborane products, was dissolved in 200 ml of tetrahydrofuran and treated with 100 ml of 10% aqueous NaOH. This solution was then cooled in ice-water, and 75 ml of 30% aqueous hydrogen peroxide was added dropwise, with constant stirring. After addition, the mixture was stirred for one hour at 0°, diluted with water and extracted continuously with diethyl ether (for 12 hours). The organic layer was washed with saturated aqueous NaHCO_3 and water, dried over Na_2SO_4 and evaporated in vacuo to dryness. The products obtained (5.1 g, 96.3%) were chromatographed on silica gel (150 g). Elution with benzene-diethyl ether (80 : 20) afforded 1.04 g (19.6%) of 5 β -pregnane-4 β ,

11 α -diol (V), which was recrystallized from methanol (0.74 g, 14.0%), m. p. 150–151°; $[\alpha]_D^{20} = +16^\circ$ ($c=1.0$, CHCl_3); IR (CCl_4): $\nu_{\text{max}} = 3620, 1040, 1015 \text{ cm}^{-1}$; NMR: $\delta = 0.57$ (Me–18, s) 1.09 (Me–19, s), about 3.85 (signals for two H at C–4 and C–11, m). (Found: C, 78.44; H, 11.41%. $\text{C}_{21} \text{H}_{36} \text{O}_2$ requires: C, 78.69; H, 11.32%.)

The next benzene-diethyl ether (80 : 20) eluates contained a mixture (0.65 g, 12.3%) of diols (V) and (VI), in which the V/VI ratio was about 1 : 1 (estimated from NMR data). Elution with benzene-diethyl ether (75 : 25) gave 1.65 g (31.1%) of 5 α -pregnane-4 α , 11 α -diol (VI), which was recrystallized from methanol (1.35 g, 25.5%), m. p. 161–162°; $[\alpha]_D^{20} = -26^\circ$ ($c=0.75$, CHCl_3); IR (CCl_4): $\nu_{\text{max}} = 3620, 1048, 1025 \text{ cm}^{-1}$; NMR: $\delta = 0.59$ (Me–18, s), 0.94 (Me–19, s), 3.42 (H–4, m), 3.88 (H–11, m). (Found: C, 78.46; H, 11.50%. $\text{C}_{21} \text{H}_{36} \text{O}_2$ requires: C, 78.69; H, 11.32%.)

Oxidation of 5 β -pregnane-4 β , 11 α -diol (V). — To a cooled (0–5°) and stirred solution of diol (V) (160 mg) in 8 ml of acetone, a slight excess of Kiliani chromic acid solution⁹ was added. After 10 minutes, ice-cold water was added and the precipitate was extracted with diethyl ether. The ethereal extract was washed with water, saturated aqueous NaHCO_3 and water, dried over $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ and evaporated in vacuo, to give 155 mg (98.1%) of 5 β -pregnane-4,11-dione (VII), m. p. 175° (from methanol). $[\alpha]_D^{20} = +8^\circ$ ($c=0.75$, CHCl_3); IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 1704, 1700 \text{ cm}^{-1}$; NMR: $\delta = 0.55$ (Me–18, s), 1.36 (Me–19, s). (Found: C, 79.36; H, 9.95%. $\text{C}_{21} \text{H}_{32} \text{O}_2$ requires: C, 79.70; H, 10.19%.)

Oxidation of 5 α -pregnane-4 α , 11 α -diol (VI). — Oxidation of 320 mg of diol (VI), in the same way as described above, afforded 308 mg (97.5%) of 5 α -pregnane-4,11-dione (VIII), m. p. 118–119° (from methanol). $[\alpha]_D^{20} = +81^\circ$ ($c=1.0$, CHCl_3); IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 1710, 1705 \text{ cm}^{-1}$; NMR: $\delta = 0.55$ (Me–18, s), 0.98 (Me–19, s). (Found: C, 79.49; H, 10.17%. $\text{C}_{21} \text{H}_{32} \text{O}_2$ requires: C, 79.70; H, 10.19%.)

Equilibration of 5 β -pregnane-4,11-dione (VII). — A solution of 100 mg of dione (VII) in 2.5 ml of 5% methanolic potassium hydroxide was heated under reflux for 2.5 hours. The mixture was worked up in the usual way and the crystalline solid obtained (100 mg, 100%) was recrystallized from methanol to give 71 mg (71%) of 5 α -pregnane-4,11-dione (VIII), which was identified by m. p., mixed m. p. and IR spectrum. The mother liquors (about 30 mg) contained a mixture of diketones (VII) and (VIII), in which the VIII/VII ratio was about 2 : 1 (estimated from NMR data). Thus, the yield of isomerization of diketone (VII) to diketone (VIII) amounts to over 90%.

Equilibration of 5 α -pregnane-4,11-dione (VIII). — Treatment of 100 mg of dione (VIII) with 5% methanolic potassium hydroxide, as described above, followed by standard working up and chromatography on silica gel, resulted in the recovery of over 95% of starting diketone (VIII), which was identified by unchanged m. p., IR and NMR spectra.

Direct transformation of 4-pregnen-11 α -ol (IV) to 5 α -pregnane-4,11-dione (VIII). — Hydroboration of 15.8 g of the olefinic alcohol (IV) followed by treatment with hydrogen peroxide was carried out as described above, to give, upon column chromatography of the crude products on silica gel, 11.25 g (68.7%) of a mixture of 5 β -pregnane-4 β , 11 α -diol (V) and 5 α -pregnane-4 α , 11 α -diol (VI), which was eluted with benzene-diethyl ether (75 : 25). This mixture was oxidized with Kiliani chromic acid solution⁹ to a mixture of the diketones (VII) and (VIII) (according to the procedure given above), which was isolated and then treated with 5% methanolic potassium hydroxide under reflux for 2.5 hours (in the same way as described for the equilibration of diketone VII). The material isolated (11.25 g, 100%) was recrystallized from methanol to give 7.9 g (72.2%) of 5 α -pregnane-4,11-dione (VIII), m. p. 116–118°. (The overall yield of these transformations, starting from 4-pregnen-11 α -ol (IV), was 49.6%.)

Lithium aluminium hydride reduction of 5 α -pregnane-4,11-dione (VIII). — A solution of 5 g of diketone (VIII) in 100 ml of dry diethyl ether was added dropwise to a cooled (0°) and stirred suspension of lithium aluminium hydride (2 g) in dry diethyl ether (150 ml), and the resulting mixture was heated under reflux and stirred for 2 hours. After the usual working up, 4.8 g (94.8%) of crude 5 α -pregnane-4 β , 11 β -diol (IX) were isolated and recrystallized from light petroleum-diethyl ether (3.4 g, 67.2%), m. p. 148–149°. $[\alpha]_D^{20} = +39.5^\circ$ ($c=1.0$, CHCl_3); IR (CCl_4): $\nu_{\text{max}} = 3520, 1175, 924 \text{ cm}^{-1}$; NMR: $\delta = 0.79$ (Me–18, s), 1.34 (Me–19, s), 3.82 (H–4, m), 4.31 (H–11, m). (Found: C, 78.61; H, 11.32%. $\text{C}_{21} \text{H}_{36} \text{O}_2$ requires: C, 78.69; H, 11.32%.)

ИЗВОД

СИНТЕЗА 5 α -ПРЕГНАН-4 β , 11 β -ДИОЛА

ЉУБИНКА ЛОРЕНЦ, ЖОЖЕ ФОРШЕК и МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију и матаурију, Београд

Описан је синтетички поступак (у седам фаза) за добивање 5 α -прегнан-4 β , 11 β -диола (IX), који полази од 11 α -ацетокси-4-прегнен-3,20-диона (I) и обухвата као кључне трансформације елиминацију два кето-кисеоника са С (3) и С (20) и увођење β -хидроксилне групе у положај С (4). Прва трансформација (елиминација два кисеоника) реализована је превођењем 3,20-дикетона (I) у одговарајући бис-(дитиокетал) (II) и редуктивном десулфурацијом овог производа у 4-прегнен-11 α -ол-ацетат (III), а друга трансформација (увођење кисеоничне функције) остварена је хидроборовањем 4-прегнен-11 α -ола (IV), оксидацијом добивене смесе стереоизомерних 5 β -прегнан-4 β , 11 α -диола (V) и 5 α -прегнан-4 α , 11 α -диола (VI) у смесу одговарајућих 5 β - и 5 α -епимерних 4,11-дикетона (VII) и (VIII), еквилибрацијом ове смесе и, најзад, стереоспецифичном редукцијом тако добивеног 5 α -прегнан-4,11-диона (VIII) у 5 α -прегнањ-4 β , 11 β -диол (IX). У раду се дискутује и о стерном току хидроборовања неких Δ^4 -незасићених стероида.

(Примљено 27. јануара 1977)

REFERENCES

1. M. Lj. Mihailović and R. E. Partch, in "Selective Organic Transformations", Vol. 2 (ed. by B. S. Thyagarajan), Wiley-Interscience, New York—London, 1972, pp. 97—182, and references therein; K. Heusler and J. Kalvoda, *Angew. Chem.*, **78**, 518 (1964); *Ibid.*, *Int. Ed.*, **3**, 525 (1964)
2. M. Nussim, Y. Mazur and F. Sondheimer, *J. Org. Chem.*, **29**, 1120 (1964)
3. G. Zweifel and H. C. Brown, *Org. Reactions*, **13**, 1 (1963)
4. R. F. Zürcher, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 2054 (1963); see also N. S. Bhacca and D. H. Williams, "Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry", Holden-Day, San Francisco 1964, pp. 14—32
5. J. E. Bridgeman, P. C. Cherry, A. S. Clegg, J. M. Evans, E. R. H. Jones, A. Kasal, V. Kumar, G. D. Meakins, Y. Morisawa, E. E. Richards and P. D. Woodgate, *J. Chem. Soc. (C)*, 250 (1970)
6. N. L. Allinger, M. A. Darooge and R. B. Hermann, *J. Org. Chem.*, **28**, 3626 (1961)
7. J. R. Bull, E. R. H. Jones and G. D. Meakins, *J. Chem. Soc.*, 2601 (1965)
8. R. L. Augustine, "Catalytic Hydrogenation", Marcel Dekker, New York 1965, p. 147
9. A. Bowers, T. G. Halsall, E. R. H. Jones and A. J. Lemin, *J. Chem. Soc.*, 2548 (1953); H. Heusser, M. Roth, O. Rohr and R. Anliker, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1178 (1955)

HYDROLYSIS OF METHYLCHLOROSILANES IN PRESENCE OF FLUORIDE

MILOSAV D. DRAGOJEVIĆ and SLOBODAN D. RADOSAVLJEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, 11001 Belgrade

(Received 13 September 1975; Revised 22 March 1977)

In order to prove the assumption that a presence of fluoride in an aqueous solution, in which a methylchlorosilane hydrolysis is taking place, may influence its course, since fluoride could form hydrogen bonds with newly formed silanols, methyltrichlorosilane (MTS) and dimethyldichlorosilane (DDS), in pure states or mixed, were hydrolyzed. It was found that presence of fluoride does have an effect. MTS with 16% of DDS in presence of 0.1% HF hydrolyze to a resinous product containing more than 12% of OH-groups and with an average molecular weight of 1100. Hydrolysis of DDS alone in presence of HF yields only 45% of cyclic tri- and tetramers and an increased quantity of products of higher molecular weight, what is quite different from the products of hydrolysis obtained in ether or water alone. It is significant that trifunctional methylchlorosilanes by this procedure yield polymers of a low degree of crosslinking, and with a high content of silanol groups. Such products can be used for further polycondensations.

INTRODUCTION

Among the numerous factors which play a role in the course of methylchlorosilane hydrolysis, the present research was concerned with the influence of solvents. Contrary to the most widely accepted views that the role of a solvent in the course of hydrolysis is primarily exhibited in a maintenance of a sufficient homogeneity of the system, as well as in the extraction of the formed polysiloxanes from the aqueous phase¹, in which they are less soluble, we started from the assumption that the solvent can also directly bear on the reactivity of the just formed silanol groups, provided it can interact with them in a certain way.

Starting from a fact which was outlined in a previous communication², that the addition of ether to a solution of tetramethyldisiloxanediol in carbon tetrachloride is characterized by an appearance of a new band in the i. r. spectrum at 3200 cm⁻¹, as a result of the formation of a hydrogen bond between silanol and the ether oxygen, it was supposed that this observation could have a wider importance. Formation of a hydrogen bond between the newly created silanol groups and the solvent offered a way by which it could be possible to exert some influence on the condensation of silanol groups which occurs simultaneously in the course of the hydrolysis. The assumption about the influence of the solvent was, consequently, not based on possible purely chemical effects caused by the solvent, such as e. g. alcohol, but by a considerably different and weaker one. This effect would be rather of a physical nature as it is the formation of hydrogen bonds which, despite their weakness, could influence the behaviour, *i. e.* the activity of the silanol groups and the properties of the formed polysiloxanes.

That the hydrolysis of methyltrichlorosilane proceeds in an essentially different way in the presence of solvents containing an oxygen atom, compared to ones not containing it, we have already shown³. In the cases when the hydrolysis of methyl-

trichlorosilane (MTS), containing up to 16% of dimethyldichlorosilane (DDS) was carried out in ether, acetone or butyl acetate, a resinous product soluble in the solvent used for hydrolysis was always obtained with a yield up to 80 per cent. However, if this is done in benzene, toluene, carbon tetrachloride or the lower paraffins, a completely insoluble product was always obtained. These experiments indicated that our assumption about the formation of a hydrogen bond between the solvent oxygen atom and the newly formed silanols was correct, causing a partial prevention or retardation of a further random condensation of trifunctional silanols with a soluble product of hydrolysis as a result. We wanted nevertheless to exclude the possibility of an influence of the solvent polarity. This is why it was attempted to obtain a soluble product of hydrolysis in a polar solvent not containing an oxygen atom, such as chlorobenzene or chloroform. Even in these cases an insoluble hydrolyzate was being obtained.

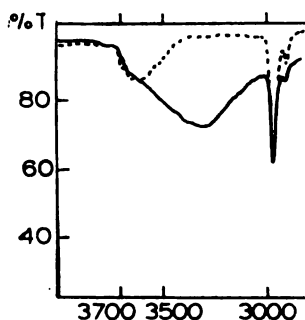


Fig. 1. Changes of the i. r. spectrum in the 3600 cm^{-1} region after curing (dashed line)

Since fluorine atoms form hydrogen bonds also, an examination was undertaken on the influence of fluorides in the liquid phase on the hydrolysis of methylchlorosilanes, even though the above quoted communication³ stated that in the i. r. spectrum no band corresponding to a $\text{OH} \cdots \text{FH}$ bond could be observed. For this reason several experiments in Freon 113 ($\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$) were carried out in a pure state or in a mixture with inert solvents, or in a 5% aqueous solution of hydrofluoric acid. In all these cases insoluble products of the MTS hydrolysis were obtained again.

With a decrease of the hydrogen fluoride concentration soluble products began to form, which were extracted with ether. In the course of hydrolysis in 0.1% of HF the yield of resinous soluble polysiloxanes did not exceed 40 per cent of the theoretically possible amount. Contrary to this, hydrolyses carried out in water alone (500 ml of water and 40 ml of MTS) very rarely produce soluble products.

Since it was established that a small concentration of fluoride has a favourable effect on the course of the hydrolysis, it was assumed that the presence of fluoride in an equimolar quantity of water, that is used for hydrolysis when it is carried out in an organic solvent, could lead to a formation of soluble polyorganosiloxanes also in cases when the solvent does not contain an oxygen atom. However, in a number of such experiments insoluble products only were obtained again.

Further experiments were therefore performed only with a large excess of water containing 0.1% of HF. These results were compared with those obtained by hydrolysis in ether with an equimolar quantity of water.

EXPERIMENTAL

Hydrolysis. The first series of hydrolyses with predominantly trifunctional methylchlorosilane was done with MTS or with an addition of 16% of DDS under the following conditions:

— The vessel for the hydrolysis containing the liquid was cooled on the outside with ice so that the hydrolysis begun at about 0°C, with the temperature gradually rising to a maximum of 20°;

— While carrying out the hydrolysis in ether, 250 ml of cooled solvent was being used, letting 29 ml of MTS and an equimolar quantity of water to drip into it with vigorous stirring;

— When water served as the basic liquid phase, about 500 ml of ice-cooled water and 40 ml of MTS were used, while the product of hydrolysis was extracted mostly with ether, even though this was done also with toluene, carbon tetrachloride or chloroform.

The product of MTS hydrolysis after its dissolution in ether was treated with CaCl_2 and CaO prior to elimination of the ether in a rotary vacuum evaporator, increasing the temperature to 35°. Hydrolyzates obtained in the presence of fluoride were either very viscous, like resins, or solid. They were soluble in benzene but they changed in time, so that most frequently after a period of 7 to 10 days they transformed into an insoluble gel.

Following a number of mentioned MTS hydrolyses where fluoride had a favourable effect, which was manifested in a partial prevention of formation of insoluble excessively cross-linked polyorganosiloxanes, its influence on DDS hydrolysis was examined as well.

This series of experiments was performed at temperatures between 10 and 20°, with application of vigorous stirring and with 125 ml of DDS being dripped into 350 ml of ice-cooled water or 0.1% HF, or a mixture of ether and water (1 : 1). In all these cases oily products were formed.

Examination of products of hydrolysis based on MTS. When ether was evaporated out of the products of hydrolysis, the following examinations were performed: the content of silanol groups was determined according to Tserévitinov, the average molecular weight was determined cryoscopically, and the i. r. spectra were recorded.

It was established that the contents of silanol groups were considerably greater in products that were prepared in presence of 0.1% of HF than in cases when only ether was present. In the former case the values exceeded 12% of OH and in the latter case about 3%.

The average molecular weights were relatively low. In the products obtained in presence of 0.1% of HF they are somewhat higher than in ether and they range between 800 and 1250.

A comparison of the intensity of hydroxyl group peaks in the i. r. spectra confirms the finding that the products obtained in presence of 0.1% of HF are considerably richer in hydroxyl groups than the ones obtained in presence of ether. A certain property of the hydrolyzates prepared in presence of 0.1% of HF or ether, in comparison with the products obtained in pure water, shows as a weak peak at 3660 cm^{-1} . Another clear difference is seen at about 900 cm^{-1} . In the products prepared in ether this peak is very weak, while in all other cases (hydrolysis in water or in 0.1% HF) it is very pronounced.

After heating of the resinous products at 220° for two hrs, some other changes appear apart from the gradual disappearance of the wide band at 3400 cm^{-1} . In the region of 3600 cm^{-1} the intensity does not change, but due to the disappearance of the mentioned wide band at 3400 cm^{-1} , a broad band at about 3660 cm^{-1} becomes visible, as shown in Fig. 1. Simultaneously with the diminishing of the peak at 900 cm^{-1} , in the area of the wide siloxane band two relatively pronounced peaks appear at 1020 and 1120 cm^{-1} , which probably indicates a formation of new cyclic elements in the polysiloxane structure.

Examination of products of hydrolysis based on DDS. In order to examine the differences of the DDS hydrolysis in media with and without HF, a distillation of the formed oily products was performed with the following fractions collected: 1. Fractions up to 175° (cyclic trimer and tetramer); 2. Fractions 110 to 190° (20 mmHg); 3. Residue.

The Table I gives the quantities of individual fractions in the oily products as obtained from 10 DDS hydrolyses carried out under different conditions.

TABLE I
Participation of fractions in the hydrolyzate (per cent)

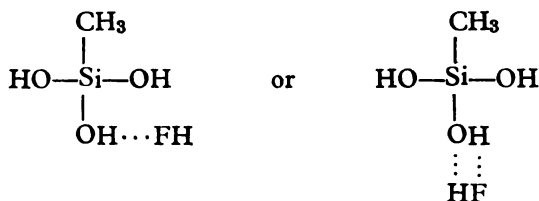
Fraction	H ₂ O	Hydrolysis carried out in	
		0.1% HF	ether-water (1 : 1)
1.	72; 72; 86; 82	44; 43; 44; 46	96; 92
2.	14; 22; 5; 12	20; 22; 24; 14	0; 2
3.	14; 6; 9; 6	36; 35; 32; 40	4; 6

DISCUSSION

On the basis of the outlined results it is evident that the presence of the fluoride in water, in either the hydrolysis of MTS (pure or with 16% of DDS) or DDS, has an influence on its course. This influence is manifested in two directions, although it is a probable consequence of one and the same effect.

One of the forms of this effect is in acceleration or intensification of the condensation of silanol groups which, both in the case of DDS and MTS, leads to a formation of products of higher molecular weights. In the case of hydrolyzates of DDS, it is noted that the participation of polymeric molecules of higher molecular weights, which remain in distillation as a residue, always exceeds 30 per cent, contrary to the hydrolysis in water or ether, where it is most frequently well below 10 per cent. A similar effect is observed in the hydrolysis of MTS, pure or with 16% of DDS. In the case when the concentration of hydrofluoric acid is relatively high (5 per cent), an insoluble, *i. e.* excessively condensed cross-linked product is obtained. In cases, however, when this concentration is lowered to about 0.1 per cent, a partial formation of soluble products occurs as well, even though with a considerably smaller yield compared to the hydrolysis carried out in ether.

The second form of the effect of the fluoride present in water during hydrolysis is manifested in the formation of products of the MTS hydrolysis in the outstandingly high content of silanol groups in the soluble part of the hydrolyzates. On the basis of the described experiments it is difficult to decide whether this is, as supposed at the beginning of our research, a consequence of a direct partial blocking of the silanol groups with fluoride



because of which a part of trifunctional units which participated in the condensation becomes temporarily transformed into difunctional ones, or this may be a result of the induction effect of the fluoride which is hydrogen-bonded to one or two of the silanol groups causing a change of polarization in the neighbouring group(s) influencing thus the reactivity of the remaining silanol group(s). In any case,

smaller concentrations of fluoride have an expressed effect on the hydrolyses of both MTS and DDS which is undoubtedly not only of theoretical importance but of a practical value as well.

ИЗВОД

ХИДРОЛИЗА МЕТИЛХЛОРСИЛАНА У ПРИСУСТВУ ФЛУОРИДА

МИЛОСАВ Д. ДРАГОЈЕВИЋ и СЛОБОДАН Д. РАДОСАВЉЕВИЋ

Технолошко-металаурички факултет Универзитета у Београду

На основу претпоставке да би присуство флуорида у води са којом се врши хидролиза метилхлорсилана могло да има утицаја на њен ток, с обзиром да постоји могућност да флуорид оствари водоничну везу са свеже створеним силинолом, вршена је хидролиза МТС, чистог или са 16% DDS, односно хидролиза чистог DDS. Утврђено је да претпостављени утацај постоји и да се хидролизом МТС, са мањим садржајем DDS, у присуству 0,1% HF добијају смоласти производи са преко 12% OH, средње молекулске тежине око 1100, док се хидролизом DDS у присуству 0,1% HF добија само око 45% цикличног три- и тетрамера, а изразито расте количина производа велике молекулске тежине, за разлику од хидролизе у води или етру када производи имају потпуно другачије особине. Значајно је да је на овај начин могућно добити и хидролизом трифункционалних метилхлорсилана мало умрежене полиамере са високим садржајем силинолних група, који могу да се користе за даље поликондензације.

(Примљено 13. септембра 1975; ревидирано 22. марта 1977)

REFERENCES

1. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", S. 119, 120, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960
2. M. Dragojević and L. Jevremović, "The Possibility of Using Cryoscopy for Determining Hydrogen Bond in some Silanols", XIIIth Annual Meeting of Chemists of SR Serbia, Beograd 1968. Summary: Bull. Soc. chim. Beograd, **33**, 76 (1968)
3. M. Dragojević and S. Radosavljević, "Contribution to the Study of Hydrolysis of Methyltrichlorosilane (MTS resins)", 2nd International Symposium on Organosilicon Chemistry, Bordeaux 1968, summary in "Résumés des communications", p. 57

INVESTIGATION OF LOW MOLECULAR WEIGHT SILICONE RESINS

MILOSAV D. DRAGOJEVIĆ, JOVAN S. VELIČKOVIĆ, SLOBODAN
D. RADOSAVLJEVIĆ and EZZAT M. ZAIED

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, 11001 Belgrade

(Received 13 September 1975; Revised 22 March 1977)

The influence of the solvent composition on the hydrolysis of methyltrichlorosilane, phenyltrichlorosilane, and dimethyldichlorosilane of different ratios of trifunctional and difunctional groups was investigated. The medium was either diethyl ether, aqueous HF, or mixture of both. The products of hydrolysis were separated by fractional precipitation into a number of fractions whose molecular weights were determined, as well as their percentages of phenyl and hydroxyl groups and the CH_3/Ph ratio. It was found that fractionation occurs primarily according to the molecular weights, although some chemical fractionation was noticed also, since the contents of phenyl and silanol groups, as well as the CH_3/Ph ratio, are not constant. From the distribution curves it was concluded that systems with a higher participation of trifunctional groups, particularly the phenyl, show a more uniform molecular weight distribution. Hydrolysis in presence of 0.1% HF yields products with a considerably increased content of silanol groups, above 12%, which makes these resins quite attractive for use as intermediates for condensation with other compounds. This way of hydrolysis influences considerably the process of organosilanol condensation and the product composition, which may be concluded from the widely differing trends of change of phenyl and silanol groups and the CH_3/Ph ratios when compared with the hydrolysis in ether alone.

INTRODUCTION

In a previous communication¹ some new views on the effect of solvents on the properties of the products obtained by hydrolysis of mixtures of di- and trifunctional (D&T) methylchlorosilanes with relatively low R/Si ratios were presented. In that report attention was called to the effect of hydrogen fluoride present in the aqueous phase in which the hydrolysis takes place. The effect observed was attributed to hydrogen bonding established between silanol hydrogen and fluoride due to which the course of the hydrolysis changes and the properties of the final products become different from those when this halide is absent².

In the present communication the results will be presented of an examination of properties of organosilicon polymers obtained by hydrolyses of mixtures of organochlorosilanes in diethyl ether with an equivalent amount of water, in diethyl ether containing a certain quantity of aqueous 0.1% HF, and in the latter medium alone.

The amounts of di- and trifunctional reactants were determined in such a way as to obtain 1.05, 1.09 and 1.20 molar ratios of the organic residue vs. silicon (R/Si). In order to be able to establish the distribution of di- and trifunctional

* Communication presented in part at the 4th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Moscow, July 1975.

units in polymers of various sizes obtained, in addition to methylchlorosilanes, phenylchlorosilanes were introduced into the hydrolysing mixtures.

EXPERIMENTAL

The monomers for syntheses of polymers, methyltrichlorosilane (MTS), phenyltrichlorosilane (PhTS), dimethyldichlorosilane (DDS) and diphenyldichlorosilane (DPhDS) were of a *puriss.* grade and freshly distilled before use. All other solvents and reagents for polymer fractionation and characterization were of a corresponding analytical grade.

Silicone polymer syntheses — A survey of polymers investigated in this work is presented in Table I. The polymers 1–3 and 6–8 were obtained by dropwise addition of the corresponding mixture of organochlorosilanes and the equivalent amount of water into a vigorously stirred large volume of ether initially at 0°C, subsequently cooled with ice to prevent the increase of temperature above 10°. Polymers 4 and 9 were prepared in the same way, except for the fact that the system contained aqueous 0.1% HF in excess from the beginning, so that no addition of water during the hydrolysis was necessary. After completion of the reaction, the ethereal layer was washed free of acid with saturated sodium hydrogen carbonate solution, dried with anhydrous sodium sulphate or calcium chloride, filtered and evaporated in a rotary vacuum evaporator (20 mmHg at 30°), to become almost free of ether. The yields reported were determined from aliquot parts of the ethereal solutions, by removing the solvent completely in vacuum (5×10^{-2} mmHg, 30°). The polymers 5 and 10 were produced in a similar way, by introducing the reactant into aqueous 0.1% HF only. The reaction system was then extracted with ether and the ethereal solution treated as described previously. The quantity of organosilicon reactants for each synthesis varied between 80 and 150 g. In the course of all operations during syntheses and fractionations, temperatures above 30° were always avoided, to prevent an uncontrolled increase of molecular weights³. The data referring to polymer syntheses are presented in Table I, Part A.

TABLE I

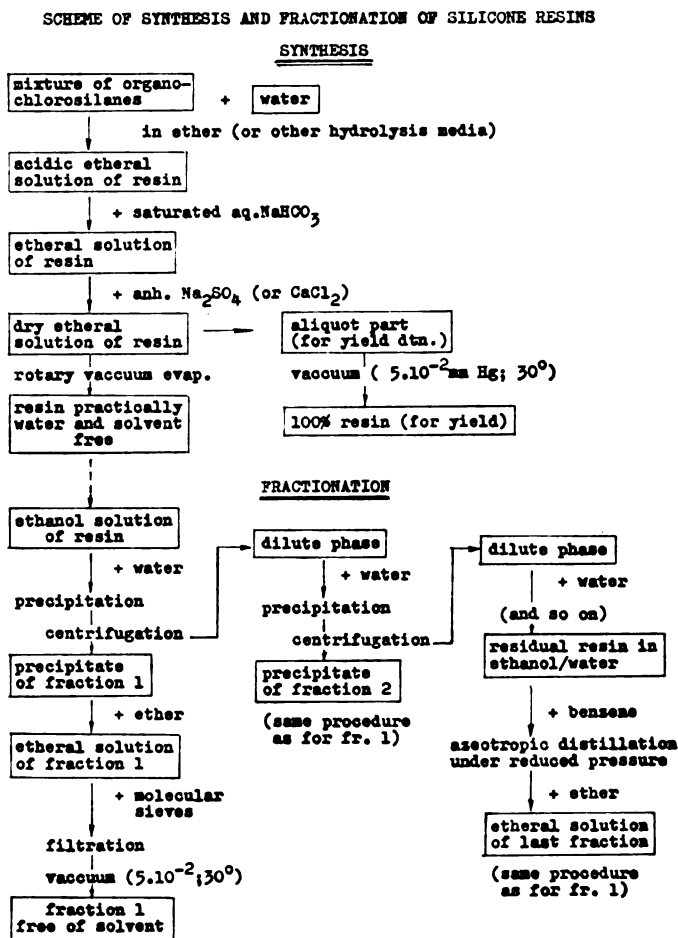
Details of polymer syntheses and types of distribution curves

Part A							Part B	
Resin No	Ratio R/Si	Functionality				Medium for hydrolysis Mols of solvent per mol of organochlorosilane ether 0.1% HF	YIELD %	Distribution curves*
		PhTS	MTS	DDS	DPhDS			
1	1.05	18.6	1	—	9	—	79.6	M
2	1.09	10	0.5+0.5	—	12	—	82.4	M
3	1.09	2+8	1	—	7	—	79.3	M
4	1.09	2+8	1	—	7	7.6	76.7	I
5	1.09	2+8	1	—	—	70	42.3	M
6	1.20	4	1	—	7.6	—	80.1	I
7	1.20	4	0.5+0.5	—	6.0	—	78.2	I
8	1.20	0.36+3.64	1	—	5.7	—	78.3	M
9	1.20	0.36+3.64	1	—	5.7	6.6	82.5	I
10	1.20	0.36+3.64	1	—	—	77	39.2	—

* M — monotonously ascending, I — S-shaped with inflection point

Polymer fractionation — The polymers (3 to 20 g) were fractionated at ambient temperature by fractional precipitation from 3 to 20 wt. % polymer solutions in abs. ethanol by stepwise addition of water as nonsolvent. The nonsolvent volume fraction ϕ_2 ranged in most cases from 0.15 to 0.50. In several cases, to obtain a better temperature control, the precipitation was carried out at 0°. The turbid system obtained was immediately clarified by cautiously raising its temper-

perature and then left to cool down slowly to 0° and stand overnight. Each fraction precipitated was separated from the dilute phase by centrifugation at 0° and dissolved in ether. The ethereal solutions of individual fractions were then dried with molecular sieves (British Drug Houses, type 3 A). To obtain the residual fraction, the water from the system was first removed by azeotropic distillation with benzene at reduced pressure³, the main portion of the remaining ethanol was then removed in a rotary vacuum evaporator, the residue was dissolved in ether and then handled in the same way as all other polymers. Every polymer was divided into about ten fractions. In the Scheme all procedures involved in the syntheses and fractionation are shown.



The characterization of fractions

a) *Silanol groups* were determined by means of a Karl Fischer titration assembly, Radiometer type TTA1/KF coupled with an automatic titration equipment. The silanol group content was expressed as weight percentage of hydroxyl. The accuracy of the method was checked according to the procedure of Zerewitinoff and a satisfactory agreement between the two methods was obtained.

TABLE II
Characterization of unfractionated resins

Resin No.	Molar ratio T/D	Hydrolysis medium	\bar{M}_n	M	\bar{DP}	OH wt. %	Ph, wt. %		Molar ratio CH ₃ /Ph	
							calc.	found	calc.	found
2	$\frac{10}{0.5+0.5}$	Ether	1010	73.3	13.8	3.6	9.6	10.3	11.0	11.2
3	$\frac{2+8}{1}$	„	1235	78.9	15.7	3.5	17.7	17.0	5.0	5.3
4	„	Ether +0.1% HF	1120	86.5	13.0	15.7	„	19.1	„	5.2
5	„	0.1% HF	1339	86.5	15.5	16.1	„	18.1	„	4.3
7	$\frac{4}{0.5+0.5}$	Ether	1093	80.8	13.5	3.1	19.1	21.2	5.0	5.0
8	$\frac{0.36+3.64}{1}$	„	1142	72.9	15.7	3.0	7.6	9.3	15.7	16.8
9	„	Ether +0.1% HF	1050	77.8	13.5	14.2	„	9.9	„	11.6
10	„	0.1% HF	1389	77.8	17.8	12.9	„	8.3	„	11.9

b) *The phenyl-content* was determined in analogy with the determination of phenyl content in poly(styrene-co-dimethyl itaconate), described elsewhere ⁴, assuming also in the present case the existence of a linear correlation between absorptivity and the phenyl group contents. The absorption coefficient *k* of the reference poly(diphenylsiloxane) at its maximum absorption band resulting from the presence of aromatic residues, *i. e.* at 264 nm, was 3.55, while the absorption of poly(dimethylsiloxane) was practically equal to zero. All measurements were performed at ambient temperature in chloroform on a UNICAM 500 spectrophotometer in silica cells.

c) *The methyl/phenyl ratio* was calculated from the relation of the heights of the integral curves of phenyl protons and methyl protons signal peaks obtained by NMR on a 10% solution of the polymer in carbon tetrachloride.

d) *The average molecular weights, \bar{M}_n* , of the crude polymers and fractions were determined by vapour phase osmometry on a Perkin-Elmer model 115 molecular weight apparatus. All measurements were performed in benzene solutions of the polymers.

RESULTS AND DISCUSSION

Unfractionated resins

The survey of the results of characterization of unfractionated resins is presented in Table II. It can be seen that the average molecular weights of the resins are mutually similar but also slightly higher for resins prepared with Ph TS. These values are even more uniform when expressed in terms of the degrees of polycondensation, averaging about 15. It should be further noticed that resins prepared in 0.1% HF have the highest molecular weights, accompanied by small yields, while the simultaneous presence of ether in the system with HF led also to smaller molecular weights. At the same time the yields are close to those obtained in pure ether.

Regarding the average OH content, two distinct groups of results emerge from the Table: when the hydrolysis is carried out in ether alone, the amount of hydroxyl groups is in most cases about 3%, while for resins obtained in the presence of 0.1% HF, the percentage is distinctly higher, amounting to 12% and even higher values.

If the results of the content of phenyl and the CH₃/Ph molar ratio are closely examined, at first sight the values calculated and observed could be considered within acceptable limits. However, if the values of the phenyl content are for example considered as absolutely exact, then taking into account that in all cases experimentally higher values are observed, the CH₃/Ph ratio would have to be smaller from those calculated, what obviously is not the case. It is therefore evident that at least one of these two methods, although verified at the beginning of this work on simpler linear polymers [phenyl in poly (diphenylsiloxane) and CH₃/Ph in poly (methylphenylsiloxane)] is not fully satisfactory and that their application for crosslinked polymers should be reexamined from the standpoint of analytical chemistry.

However, as it seems that in this case most probably only a shift of the results takes place and no conclusions were drawn for unfractionated resins, the results obtained for polymer fractions can be taken as indicative for the trend of change of the phenyl content and the CH₃/Ph ratio in fractions.

Polymer fractions

From several experiments it was concluded that the distribution curves obtained are only insignificantly influenced by the variation of fractionation conditions mentioned in the experimental part. By inspection of all distribution curves it was observed that one part of the samples has normal differential distribution curves with a maximum, while in the other part this maximum does not exist. (See Table IB).

To exemplify the results of fractionation, in Table III the results are presented for resin 2, with an inflection point in its cumulative distribution curve. The results for two other examples of distribution curves are presented in Fig. 1 in the form of differential distribution curves.

In order to try to relate this phenomenon to the composition of the resin, it should be observed that among resins 1 and 6, containing no phenyl, the former

TABLE III
Fractionation of 20 g of resin № 2

№ of fraction	φ_2 nonsolvent volume fraction	Fraction weight (%)	\bar{M}	OH content (%)	Ph content (%)	Me/Ph ratio
1	0.21	1.6	—	—	—	—
2	0.25	12.9	1389	3.1	10.5	18.7
3	0.27	8.1	1183	3.0	9.5	13.1
4	0.30	16.1	1125	3.7	10.0	13.6
5	0.31	14.5	1081	3.7	10.8	15.4
6	0.34	11.3	905	4.8	11.4	13.0
7	0.36	8.1	885	4.2	10.8	13.7
8	0.41	8.1	870	—	12.6	12.4
9	0.48	8.9	—	—	11.1	—
10	0.63	10.5	746	5.3	11.4	12.1
Unfractionated resin			1010	3.6	10.25	11.2

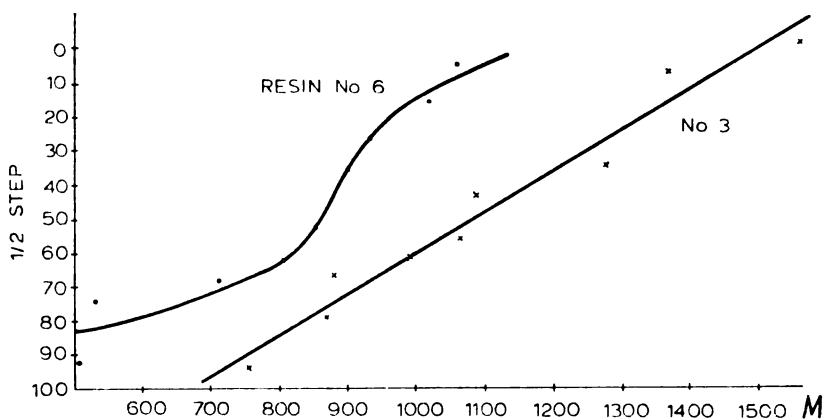


Fig. 1. Shapes of distribution curves

($T/D=18.6$) has a monotonously rising distribution, while the latter ($T/D=4$) exhibits an inflection point. Similarly shaped distributions are observed for samples 2 and 7, both prepared with diphenyl-dichlorosilane. In both cases the reduction of the content of trifunctional units (resins 6 and 7) is associated with a sharp distribution, while in resins 1 and 2 the decrease of molecular weights is uniform. However for the same conditions of hydrolysis, and the same ratio of di- and trifunctional units (res. 2, 3 and 7, 8) if one part of the trifunctional units results from phenyltrichlorosilane (res. 3 and 8), no S-curve is observed when the content of trifunctional units is reduced (res. 8).

If similarly resins 4 and 9 are compared, the inflection is present in both cases. The difference in the synthesis procedure between resin pairs 3, 4 and 8, 9 is that in the latter case (res. 4 and 9) HF was present in addition to ether in the hydrolysis medium. If the hypotheses are accepted, that distribution curves with inflection points result at a lower T/D ratio, and that the introduction of PhTS reduces the effect brought about by the reduction of the amount of T-units, then in this case, when examining the distribution curves of resins 4 and 9, the existence of an inflection point could be attributed to the reduction of the content of T-units, by reduction of the actual functionality of trifunctional units (PhTS and MTS). This could take place by the establishment of hydrogen bonds between silanol groups and HF, leading to an apparent reduction of the share of T-units in the polycondensation. The existence of partially protected silanol groups in T-units, incorporated in the macromolecules formed, is substantiated by the outstandingly high values of the OH-content in these resins.

In the case of resins 5 and 10, obtained only in 0.1% HF, no distinct S-shaped curves are present. As it will be seen in the following discussion, these resins exhibit important differences in phenyl and CH_3/Ph ratio distributions. It is therefore probable that in resins 5 and 10 other additional influences are responsible also for the uniform linear distribution.

The fact that all resins prepared in the presence of HF have a high content of silanol groups may be confirmed by the relatively close agreement between

the average content of OH-groups in nonfractionated samples and the calculated value obtained from summations of OH-content in fractions.

TABLE IV
Changes of OH, Ph, and CH₃/Ph ratios for fractions 1 to 10

RESIN No.	R A T I O T / D	SOLVENT	CH A N G E O F O H %	CH A N G E O F P h %	CH A N G E O F C H ₃ /P h R A T I O
			1. FRACTION 10.	1. FRACTION 10.	1. FRACTION 10.
2	$\frac{10}{0.5 + 0.5}$	ETHER			
3	$\frac{2 + 8}{1}$	"			
4	"	ETHER + 0.1% HF			
5	"	0.1% HF			
7	$\frac{4}{0.5 + 0.5}$	ETHER			
8	$\frac{0.36 + 3.64}{1}$	"			
9	"	ETHER + 0.1% HF			
10	"	0.1% HF			

Turning now the attention to the trend of OH-groups changes (Tab. IV) in the fractions obtained from one resin, in most cases the first fraction, of the highest molecular weight, has the lowest OH-content, which gradually increases with a decrease in molecular weight.

The change of phenyl content exhibits in most cases the same trend (Tab. IV); the only exception are resins prepared in 0.1% HF, where the phenyl content decreases when the molecular weight goes down. It is also worth mentioning that the observed phenyl content in most cases is above the calculated value and that this is particularly the case in resins with a high content of difunctional units, *i. e.* with a 4 : 1 T/D relation.

Regarding the molar ratio of methyl to phenyl groups (Tab. IV) it is also of a definite pattern, in which the ratio decreases when going from fractions with higher to those of lower mol. weights. However, also in the case of resins prepared in 0.1% HF these changes are characterized by the opposite trend: the CH₃/Ph ratio increases with the increase of the molecular weight of the fraction, what proves that the unexpected shape of phenyl changes for resins 5 and 10 is not accidental.

Although the fractionation according to the size of molecules is observed in all experiments, there are also some other points to be mentioned. From the fact

that in several experiments the —OH and phenyl contents are considerably changing from one to other fraction, the existence of trends indicates that a simultaneous fractionation according to chemical composition takes place.

When the content of —OH is considered, practically no fractionation according to composition takes place when the average silanol group content is low (resins 1, 2, 3, 6, 7 and 8). On the other hand, in resins with a high OH-content (res. 4, 5, 9 and 10), fractionation according to composition is obvious, but of a different character, indicating that fractions from the beginning and the end of the experiment contain more OH-groups than the others.

Referring now to the fractionation according to the phenyl content, this changes more or less in all cases. The change is positive and insignificant in resins 2, 3, 4, 7, 8 and 9, which group includes resins with low as well as high average phenyl contents. An exception are resins 5 and 10, the former with a high and the latter with a low phenyl content, where a decrease is observed, particularly in resin 5. It is significant to notice that such are the only two resins in this work obtained in 0.1% HF.

An explanation for this phenomenon could be the assumption that the blocking of —OH *via* hydrogen bridges by HF in silanol intermediates obtained from DDS and TMS is different than in those resulting from PhTS. In the last case the stronger polarization of the Si—OH bond resulting from the presence of the phenyl in the molecule leads to a more pronounced blocking of OH-groups in phenylsilanol units, and to enhanced condensation², so that the fractions with highest molecular weights have an exceptionally high content of phenyl.

The high content of phenyl in the first fractions of resins 5 and 10 was confirmed from CH₃/Ph ratios. Thus in resins with a lower phenyl content exhibiting an increase of phenyl in the course of fractionation (res. 2, 8, 9), the CH₃/Ph ratio decreases continuously, while in resins of this group with higher initial phenyl (res. 3, 4, 7), the decrease of the ratio is moderate. Contrary to this behaviour, in resins obtained in 0.1% HF (res. 5 and 10), the CH₃/Ph ratio increases distinctively in the course of fractionation. Although in several cases of unfractionated resins the determined CH₃/Ph ratio differs to a somewhat larger extent from the calculated value, it is considered that the results for fractions can generally be accepted as reliable, as these serve mostly the purpose of establishing the shape of the trend from fraction to fraction, as it was done in this work.

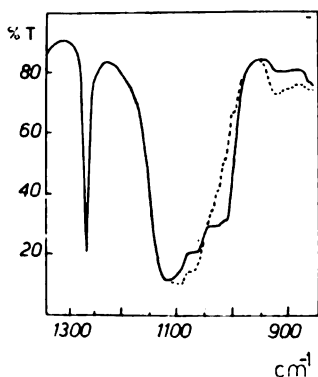


Fig. 2. Typical changes of the i. r. spectrum in the 1300—900 cm^{-1} region. First fraction — full line, last fraction — dotted line.

By inspection of the i. r. spectra of a series of fractions recorded in CCl_4 , a common characteristic to be pointed out is that most fractions from the beginning of the series have three characteristic features in the region significant for siloxanes: 1010—1030, 1070 and 1110 cm^{-1} ; in the last fractions the peak at 1010—1030 cm^{-1} disappears and the one at 1110 extends towards 1090, with a stronger accent at the latter value and a new accent at 1070 cm^{-1} (Fig. 2). For fractions of lower molecular weights, a peak at 910—920 cm^{-1} is observed in CCl_4 , viz. at 890 cm^{-1} on films.

CONCLUSIONS

From the results of hydrolyses of mixtures of different compositions of MTS, PhTS and DDS following conclusions can be drawn:

— The relation of T and D units has an influence on the distribution of molecular weights: an increase of the fraction of T-units results in a statistical distribution, while an increase of the fraction of PhTS in the mass of T units, when the T/D ratio is low, leads also to a more monotonous distribution;

— Irrespective of the fractionation according to molecular weights, a nonuniform distribution of organosiloxane units in fractions is observed, established from the phenyl content and CH_3/Ph ratio, indicating that fractionation according to chemical composition takes place in several cases;

— The presence of a small amount of HF has a pronounced effect on the course of hydrolysis, by increasing considerably the content of silanol groups in the product, leading at the same time to slightly higher molecular weights; this indicates that HF does not block only the OH groups temporarily, but favours the condensation of silanol;

— A high content of silanol groups in products obtained in the presence of fluorides places these products among very convenient intermediates for condensation with other reactive materials, particularly when the silanol group rich part is separated for this purpose by fractionation.

Acknowledgement. The authors express their thanks to the Fund of Scientific Research of the Socialist Republic of Serbia for financial support of this work, to Dr. D. Jeremić and Mrs. Lj. Galebović for recording the n. m. r. and i. r. spectra, as well as to Mr. P. Despotov and Mrs. D. Sotirović from the Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy for collaboration in the experimental part of the work.

ИЗВОД

ИСПИТИВАЊЕ СИЛИКОНСКИХ СМОЛА МАЛЕ МОЛЕКУЛСКЕ ТЕЖИНЕ

МИЛОСАВ Д. ДРАГОЈЕВИЋ, ЈОВАН С. ВЕЛИЧКОВИЋ, СЛОБОДАН Д. РАДОСАВЉЕВИЋ
и EZZAT M. ZAIBD

Технолошко-металушки факултет Универзитета у Београду

Испитиван је утицај средине — етра, 0,1% воденог раствора HF ила њихове смеше — на хидролизу смеса MTS, PhTS и DDS, при различитим односима T/D јединица. Производ хидролизе је фракционим таложењем дељен на већи број фракција којима су одређене молекулска тежина, проценат фенила и хидроксиалних група као и однос CH_3/Ph .

Утврђено је да се фракционисање врши првенствено према молекулским тежинама, мада, с обзиром да садржај фенила, силинолних група, као и CH_3/Ph односа није константан, долази и до фракционисања према хемијском саставу. На основу кривих расподеле закључено је да се при већем учешћу T јединица, нарочито PhTS, добија равномернија расподела молекулских тежина.

Хидролиза у присуству 0,1% HF даје производе са знатно већим садржајем силинолних група, преко 12%, што чини ове смоле нарочито погодним, као међупроизводе, за кондензацију са другим материјалима. Да поменути начин хидролизе битно утиче и на ток кондензација добивених органосилола, односно састав производа указују и потпуно различити трендови промена фенила, силинолних група, односно CH_3/Ph односа, у поређењу са свим осталим случајевима.

(Примљено 13. септембра 1975; ревидирано 22. марта 1977)

1. M. Dragojević and S. Radosavljević, "Contribution a l'étude de l'hydrolyse du methyltrichlorosilane", *II^e Symposium international sur la chimie des composés organiques du silicium*, Bordeaux 1968.
2. M. Dragojević and S. Radosavljević, *This Journal*, **42**, 477 (1977)
3. E. Zaied, M. Dragojević and J. Veličković, *Hemijska industrija*, **27**, 249 (1973)
4. J. Veličković and J. Vukajlović-Filipović, *Angew. Makromol. Chem.*, **13**, 79 (1970)

SIMULTANEOUS INFRARED BANDS IN LIQUID CARBON DISULPHIDE

DUŠAN M. MARKOVIĆ, STOJAN R. STOJKOVIĆ and SLOBODAN V. RIBNIKAR*

Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. B. 550, 11001 Belgrade

(Received 28 January 1977; revised 10 April 1977)

In solutions of crystalline sulphur and white phosphorus in carbon disulphide several bands of simultaneous transitions were detected at 1980, 1743, 1668, and 1364 cm^{-1} in the sulphur solution, and at 1970 cm^{-1} in the phosphorus solution. They all belong to combinations of Raman active frequencies of the elements with the fundamental ν_3 of CS_2 . In pure liquid CS_2 four i. r. bands are ascribed to simultaneous transitions of identical molecules. The pair of bands at 2174 and 873 cm^{-1} should correspond to combinations $\nu_3 + \nu_1$ and $\nu_3 - \nu_1$. They appear as shoulders next to the regularly occurring bands. Less certain is a pair at 1903 and 1120 cm^{-1} , which is ascribed to combinations $\nu_3 + \nu_2$ and $\nu_3 - \nu_2$. The peculiar behaviour of liquid CS_2 is discussed.

INTRODUCTION

The appearance of simultaneous bands in infrared absorption spectra is a direct consequence of molecular interactions. In a mixture of compressed gases or liquids, bands may appear which do not belong to either component. This phenomenon in liquid mixtures has been investigated by a number of authors^{1-5, 16}. Frequencies of these bands should be the sums or differences of frequencies of the component molecules. Intensities of such bands are by the rule low and are clearly concentration-dependent.

While investigating the infrared spectra of sulphur and white phosphorus dissolved in carbon disulphide, a number of simultaneous bands were observed and shall be reported below. In addition, pure carbon disulphide seems to exhibit four simultaneous bands in its liquid state.

EXPERIMENTAL

Crystalline sulphur of a 99.98% purity (Polskie Odczynniki Chem., Gliwice) and white phosphorus of unspecified origin were used. Carbon disulphide of the British Drug Houses, "Analar", or of E. Merck, Darmstadt, pro analysi, were freshly distilled before use. The elements were dissolved in carbon disulphide with concentrations of 20 to 30 wt. per cent.

The infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer spectrophotometer Model 457. A Variable Temperature Cell, Model VLT-2, of the RIIC Co., London, was used. Raman spectra were recorded using an argon-ion laser (Spectra Physics, Model 164-03) employing the 514.5 nm line. A Spex double monochromator 1401 with a thermoelectrically cooled photon counter was employed.

RESULTS

The Sulphur Solution

The part of the spectrum in the vicinity of the strongest infrared band of carbon disulphide (ν_3) is shown in Fig. 1. Three bands on the high frequency side

* Address of correspondence

and one on the low frequency side are seen. The first three bands in all probability correspond to simultaneous bands where Raman frequencies of sulphur dissolved in CS_2 (measured presently as 150, 217, and 475 cm^{-1} , in accord with the data of Gerding and Westrick⁶) combine with the i. r. frequency of the solvent*

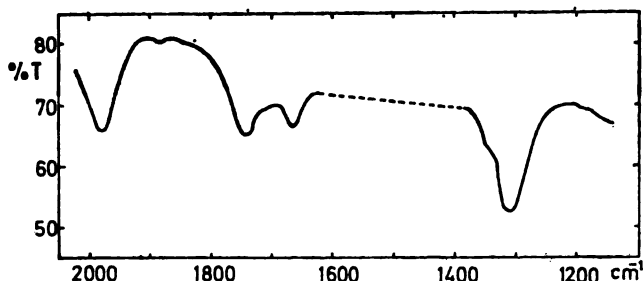


Fig. 1. Infra-red spectrum of a saturated solution of S_8 in CS_2 . Layer thickness 5 mm, compensated with pure CS_2

$$1668\text{ cm}^{-1}: \nu_3(\text{CS}_2) + \nu_8(\text{S}_8) = 1516 + 150 = 1666\text{ cm}^{-1},$$

$$1743\text{ cm}^{-1}: \nu_3(\text{CS}_2) + \nu_2(\text{S}_8) = 1516 + 217 = 1733\text{ cm}^{-1},$$

$$1980\text{ cm}^{-1}: \nu_3(\text{CS}_2) + \nu_1(\text{S}_8) = 1516 + 475 = 1991\text{ cm}^{-1}.$$

On the low frequency side a prominent band appears at 1310 cm^{-1} . It definitely does not belong to simultaneous bands since it has been observed⁸ in both solid and dissolved sulphur and assigned as the regular band of $2\nu_5 + 2\nu_6$. It has a shoulder, however, at about 1346 cm^{-1} which can be ascribed to the difference

$$\nu_3(\text{CS}_2) - \nu_8(\text{S}_8) = 1516 - 152 = 1364\text{ cm}^{-1}.$$

Another possible simultaneous band

$$\nu_3(\text{CS}_2) - \nu_2(\text{S}_8) = 1516 - 218 = 1298\text{ cm}^{-1}.$$

is obviously overlapped with the regular S_8 band. The intensity of the third difference band is too low to be detectable. According to theory⁹ it should be only 5 per cent of the summation counterpart.

The Phosphorus Solution

In the white phosphorus solution one band only is seen at 1970 cm^{-1} (in a 20 per cent solution and with a layer thickness of 4.5 mm) which can be ascribed to the combination

$$\nu_3(\text{CS}_2) + \nu_3(\text{P}_4) = 1516 + 465 = 1981\text{ cm}^{-1}.$$

* The i. r. frequency in pure liquid⁷ is 1512 cm^{-1} . The higher value taken here is caused by solute-solvent interaction.

The value of $\nu_3(\text{P}_4)$ is the Raman frequency of solid phosphorus^{10*}. The other possible bands are obviously too weak to be observable.

Liquid Carbon Disulphide

In pure liquid carbon disulphide some bands are exhibited which could be ascribed to simultaneous transitions as a result of interactions of identical molecules. In such cases a difficulty sometimes arises because of the presence of regular infrared-allowed summation and difference bands in the same time. The band frequencies should be however somewhat different with the summation bands. The regular band is subject of anharmonicity, while the simultaneous ones are not. Since the anharmonicity constants of liquid CS_2 are known^{7, 11}, the positions of both combinations can be predicted.

The first case is a shoulder appearing on the high frequency side of the strong CS_2 band of $10^{\circ}1 \leftarrow 00^{\circ}0$, as shown in Fig. 2 a. The maximum of the main band

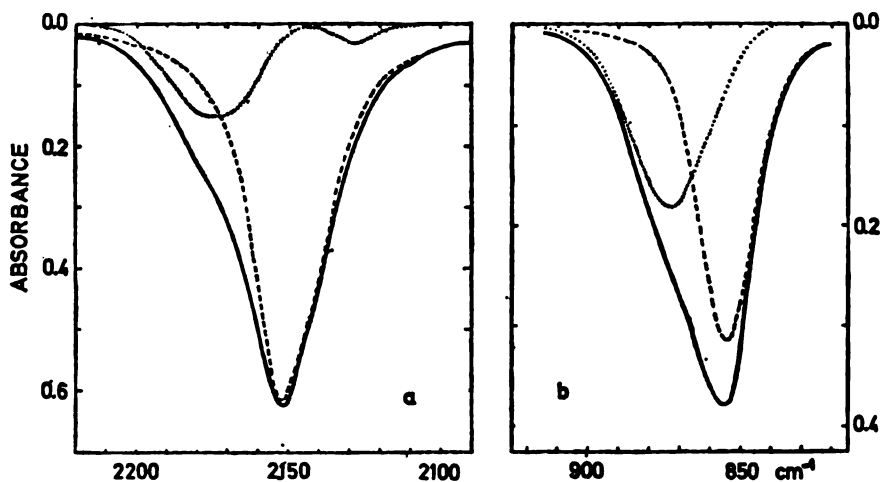
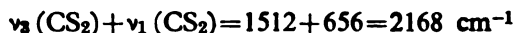


Fig. 2. a) The band of $\nu_3 + \nu_1$ in liquid CS_2 . Layer thickness 0.023 mm. Full line: experimental contour. Dashed line: calculated composite contour including $10^{\circ}1 \leftarrow 00^{\circ}0$, $11^{\circ}1 \leftarrow 01^{\circ}0$ and $\text{C}^{32}\text{S}^{32}\text{S}$ of the main transition, all with half band widths of 23 cm^{-1} . Dotted line: difference experimental - calculated. The band at 2128 cm^{-1} is the regular $12^{\circ}1 \leftarrow 02^{\circ}0$ band, the one at 2174 cm^{-1} is the simultaneous band. b) The band of $\nu_3 - \nu_1$ in liquid CS_2 . Layer thickness 0.5 mm. Full line: experimental contour. Dashed line: calculated composite contour of regular difference band $00^{\circ}1 \leftarrow 10^{\circ}0$ for species C^{32}S_2 and $\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S}$, band width 22 cm^{-1} . Dotted line: difference experimental - calculated.

is at 2152 cm^{-1} , while the shoulder, after graphical resolution, shows a maximum at 2174 cm^{-1} . Since no conceivable regular transition could be found for that frequency, and the fact that the shoulder disappears on dilution with inert solvents, it was postulated that the simultaneous transition



* Our attempts to record the Raman spectrum of P_4 dissolved in CS_2 failed. The reason is a rapid conversion of the dissolved white modification into an insoluble one in the laser illuminating beam. The solution becomes turbid and no stable spectrum could be obtained.

might the explanation for it*. The difference component of this simultaneous transition should be sufficiently strong to be observable, but should coincide with the regular transition $00^{\circ}1 \leftarrow 10^{\circ}0$, which is rather prominent in the i. r. spectrum. This band is clearly asymmetrical and can be resolved into two components of different band widths, as shown in Fig. 2 b. The narrower band at 855 cm^{-1} could be the regular difference band, while the broader one, at 873 cm^{-1} , might be ascribed to the simultaneous one, since no regular transition could occur at that frequency.

The ratio of intensities of the difference and summation simultaneous bands is 0.05, which is not too far from the theoretically expected ratio of 0.02. In addition, the whole band shows an expressed temperature dependence: on cooling it diminishes rapidly but retains its dual structure. This is in accord with the prediction that intensities of both types of bands should follow the Boltzmann factor of the level $10^{\circ}0$.

It might be noteworthy that both bands ascribed to simultaneous transitions are of a practically same band width and that both show a characteristic Gaussian shape. The shapes of the components ascribed to regular transitions are approaching Lorentzian contours.

A further band in the spectrum which might originate from a simultaneous transition is a rather weak and broad band at 1903 cm^{-1} . It has been ascribed to the infrared-forbidden transition $01^{\circ}1 \leftarrow 00^{\circ}0$ ^{7,13}. Calculation of the position of this band, taking anharmonicity into account^{7,11}, places it at 1892 or 1894 cm^{-1} , beyond the possible error in frequency determination. This band appears (surprisingly weakly) in the Raman spectrum at 1894 cm^{-1} , in full agreement with the calculation. Since

$$\nu_3(\text{CS}_2) + \nu_2(\text{CS}_2) = 1512 + 392 = 1904 \text{ cm}^{-1},$$

one is tempted to ascribe this band to a simultaneous transition, despite the fact that it should not be allowed by the selection rules⁹. Its difference counterpart should occur at 1120 cm^{-1} with an intensity of 9 per cent of the above. Recordings of the spectrum in that region with necessarily thick layers (10 to 15 mm) do show the presence of a broad band between 1100 and 1120 cm^{-1} with an intensity of the expected order of magnitude.

DISCUSSION

For the purpose of a positive identification of a band due to a simultaneous transition the following criteria have to be fulfilled:

- a) The band should belong to neither of the components of the mixture in their pure states;
- b) The maximum relative intensity of the band should occur at a molar ratio approximately 1 : 1;
- c) Its relative intensity has to diminish on dilution with another solvent;
- d) The stronger, summation component should be accompanied by the weaker, difference component at appropriate frequency;
- e) On cooling the summation component should show a slight increase of intensity;

* The frequency of ν_1 is the Raman frequency, not the infrared one as used in Ref. 7. The discrepancy between these two frequencies is explained in Ref. 12.

f) On cooling the difference component should diminish in intensity according to the Boltzmann factor of the lower frequency involved.

The presently identified simultaneous bands involving S_8 and P_4 seem to be established with a sufficient degree of certainty in the majority of cases despite the fact that all the above tests have not been performed for practical reasons.

The simultaneous bands $\nu_3 + \nu_1$ and $\nu_3 - \nu_1$ in pure CS_2 fulfil all the above criteria (a and b being not applicable in a pure liquid) and their assignment should stand rather firm, in spite of the unexpected shift in the frequency of the difference component.

Concerning the combination $\nu_3 + \nu_2$ one has to bear in mind the fact that at 1903 cm^{-1} no infrared active transition should occur. The choice has to be made between the infrared-forbidden regular band and the forbidden simultaneous one. The band does fulfil the criteria c^7 and e , but these are common for appearances of both types. The band frequency matches the simultaneous combination and no explanation can be found for the upward shift of a regular transition. Since the criteria c and f could for practical reasons not be applied to the difference combination, the situation remains here incompletely established.

From the results presented it is clear that in the majority of cases the simultaneous bands are *not* exact sums or differences of the component frequencies as predicted by the theory⁹. In the numerous cases of other observed simultaneous bands the situation is the same and apparently cannot be caused by simple errors in frequency determination. Since simultaneous transitions occur only with *interacting* molecules, it is quite probable that they could not retain their original frequencies under such conditions, and that deviations from the simple model are even to be expected.

The appearance of rather strong simultaneous bands in pure liquid CS_2 points out the unusual behaviour of this nonpolar liquid. The only known examples of simultaneous bands in pure condensed substances have been found with compounds composed of polar molecules, such as in solid hydrogen chloride¹⁴ or in the aliphatic alcohols at low temperatures¹⁵. The relatively broad absorption bands of liquid CS_2 and their considerable narrowing on dilution^{7, 11} does remind of an associated liquid. The breakdown of the exclusion principle both in the i. r. and Raman spectrum is another characteristic which would not be expected in a nonpolar liquid. On the other hand such observations are not supported by other properties, e. g. the rather high vapour pressure and the Trouton constant of CS_2 which is below "normal" amounting 20.4 ± 0.3 e. u.

ИЗВОД

СИМУЛТАНИ ИНФРАЦВЕНИ ПРЕЛАЗИ У ТЕЧНОМ УГЉЕН-ДИСУЛФИДУ

ДУШАН М. МАРКОВИЋ, СТОЈАН Р. СТОЈКОВИЋ и СЛОБОДАН В. РИВНИКАР

Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета у Београду

У растворима кристалног сумпора и белог фосфора у угљен-дисулфиду запажено је више трака симултаних прелаза на $1980, 1743, 1668$ и 1364 cm^{-1} у раствору S_8 и на 1970 cm^{-1} у раствору P_4 . Све ове траке припадају комбинацијама рамански активних фреквенција ових елемената са основном фреквенцијом ν_3 угљен-дисулфида. У чистом CS_2 запажене

су 4 траке које су приписане симултаним прелазима идентичних молекула. Пар трака на 2174 и 873 cm^{-1} одговара комбинацијама $\nu_3 + \nu_2$ и $\nu_3 - \nu_2$. Ове се траке јављају као пратиоци редовних трака. Мање је сигурно утврђено порекло пара на 1903 и 1120 cm^{-1} , који је приписан комбинацијама $\nu_3 + \nu_2$ и $\nu_3 - \nu_2$. Дискутовано је необично понашање течног угљен-дисулфида.

(Примљено 28. јануара 1977; ревидирано 10. априла 1977)

REFERENCES

1. J. A. A. Ketelaar, F. N. Hooge, *J. Chem. Phys.*, **23**, 749 (1955); *Rec. trav. chim.*, **75**, 857 (1956); **76**, 529 (1957)
2. A. Burneau, J. Corset, *J. Chem. Phys.*, **56**, 662 (1972)
3. G. R. Choppin, J. R. Downey, Jr., *Spectrochim. Acta*, **30 A**, 43 (1974)
4. M. O. Bulanin, M. G. Mel'nik, *Optika i spektrosk.*, **23**, 504 (1967)
5. M. O. Bulanin, *J. Mol. Struct.*, **19**, 59 (1973)
6. H. Gerding, R. Westrick, *Rec. trav. chim.*, **62**, 68 (1943)
7. S. V. Ribnikar, O. S. Puzić, *Spectrochim. Acta*, **29 A**, 307 (1973)
8. H. J. Bernstein, J. Powling, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1018 (1950)
9. F. N. Hooge, J. A. A. Ketelaar, *Physica*, **23**, 423 (1957)
10. H. S. Gutowsky, C. J. Hofman, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5751 (1950)
11. B. N. Šukarova, S. V. Ribnikar, *Bull. Chemists, Technologists of Macedonia*, **2**, 11 (1975)
12. S. R. Stojković, S. V. Ribnikar, "Comparison of infrared and Raman frequencies", 2nd Yugoslav Congress on Industrial Chemistry, Skopje, 1976, Abstract III-24
13. E. K. Plyler, C. J. Humphreys, *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **39**, 59 (1947)
14. A. Ron, D. F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1129 (1963)
15. M. Asselin, C. Sandorfy, *Ibid.*, **22**, 6130 (1970)
16. R. Akhmedzhanov, M. O. Bulanin, *Chem. Phys. Letters*, **24**, 218 (1974)

QUANTITATIVE TESTING OF THE PERIMETER RULE

IVAN M. GUTMAN and SLOBODAN BOSANAC

"Ruder Bošković" Institute, P. O. Box 1016, 41001 Zagreb

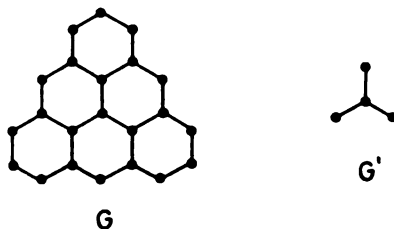
(Received 31 December 1976)

The effect of the perimeter on total π -electron energy of a number of conjugated molecules is calculated. It is found that the perimeter rule holds in the general case only for systems with an 8- and 10-membered perimeter, as well as for certain molecules with a 12-membered perimeter. Larger perimeters exhibit a negligibly small influence on the stability of conjugated compounds. The same is valid also for odd perimeters.

The validity of the perimeter rule, *i. e.* the rule which states that a $(4m+2)$ -membered perimeter causes stabilization of polycyclic conjugated compounds while a $(4m)$ -membered perimeter causes destabilization, is an unsolved problem in theoretical chemistry. Recently¹ the effect of $(4m)$ -perimeters was estimated for a suitably chosen class of conjugated systems, and it was concluded that for $m > 2$ the perimeter rule is insignificant. In the present work we would like to report the calculated effects of the perimeters for a large number of various polycyclic conjugated hydrocarbons. These results are exact within the framework of the HMO model.

METHOD AND RESULTS

Let G be the molecular graph of a conjugated hydrocarbon and $P(G, x)$ its characteristic polynomial². Let G' be the graph obtained by deletion of the perimeter from G . For example, the molecular graph of triangulene and the corresponding G' graph are given as follows.



Often, all the vertices of G belong to the perimeter and then G' is an empty graph \emptyset (a "graph" without the vertices). By definition, $P(\emptyset, x) = 1$.

Using the above graph-theoretical notation, the effect EP of the perimeter on the total π -electron energy can be calculated from the expression³

$$EP = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left| \frac{P(G, ix)}{P(G, ix) - 2P(G', ix)} \right| dx \quad (1)$$

where $i = \sqrt{-1}$. The derivation of Eq. (1) and further details of the computation are given elsewhere³.

TABLE I

The contribution of the perimeter to total π -electron energy (EP) of selected conjugated molecules. EP values are given in units of β .

Compound	Size of the perimeter	EP
cyclobutadiene	4	-1.2257
benzene	6	+0.2726
benzocyclobutadiene	8	-0.2641
pentalene	8	-0.2756
naphthalene	10	+0.0709
azulene	10	+0.1467
bicyclo [6.2.0] decapentaene	10	+0.3102
biphenylene	12	-0.0480
heptalene	12	-0.1816
s-indacene	12	-0.1061
benzocyclooctatetraene	12	-0.1557
acenaphthenyl radical	12	-0.0155
anthracene	14	+0.0279
phenanthrene	14	+0.0198
pyrene	14	+0.0128
acepleiadylene	14	+0.0212
1,2 benzobiphenylene	16	-0.0212
2,3 benzobiphenylene	16	-0.0158
cis-dibenzopentalene	16	-0.0501
trans-dibenzopentalene	16	-0.0248
benzantrenyl radical	16	-0.0034
naphthacene	18	+0.0134
3,4 benzphenanthrene	18	+0.0065
triphenylene	18	+0.0053
perilene	18	+0.0002

We presented in Table I the EP values of a selected set of conjugated compounds. They are expressed in β units, defined within the HMO theory. Hence, $EP > 0$ denotes stabilization and $EP < 0$ destabilization. Note that the HMO energy levels, and hence EP's, are reliable up to 0.1β , approximately. Therefore, all the values of EP which are smaller than 0.1 can be interpreted as chemically negligible.

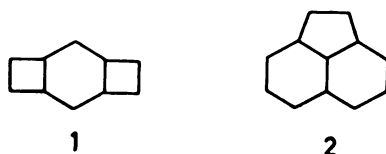
At this point it might be indicative to compare the exact EP values for [0.1]-, [0.2]- and [0.3]-paracyclophanes (-0.4956 , -0.0604 and -0.0100) with those estimated in Ref. 1 (-0.3664 , -0.0486 and -0.0089).

DISCUSSION

The most striking property of the EP's deduced from Table I is that they are always positive for 6-, 10-, 14- and 18-membered, and negative for 4-, 8-, 12- and 16-membered perimeters, which confirms the *qualitative* correctness of the perimeter rule. Although this regularity was expected⁴ to be generally valid (at least for alternant hydrocarbons), there exist violations.

For instance, the molecule 1 has $EP = -0.1797$, in spite of a 10-membered perimeter. A detailed analysis shows that such conjugated systems (which are

rather rare indeed) necessarily possess non-bonding MO's, which imply a biradical ground state⁵ and low chemical stability.

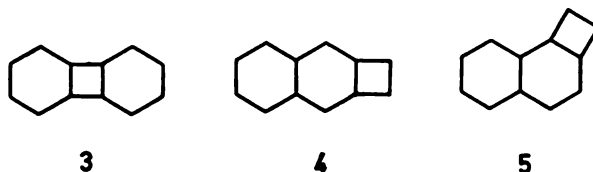


The values of EP decrease in general with increasing size of the perimeter. From Table I one can conclude that 8- and 10-membered perimeters have an important contribution to total π -electron energy and thus the perimeter rule holds for these π -electron systems. On the other hand, the effects of 14-, 16-, 18-, etc. perimeters are in all cases negligible. Molecules with 12-membered perimeters present evidently the borderline case, since their EP's oscillate around the value 0.1.

Perimeters with the odd size have always a very small EP value. For instance acenaphthylene, 2, a molecule with an 11-membered perimeter has $EP = -0.0026$.

The size of the perimeter is, however, not the only structural factor which determines the value of EP. Molecules with equal perimeters can have drastically different EP's. For instance, the value of EP of naphthacene (0.01336) is more than 50 times larger than the EP of perilene (0.00025).

In connection with this, the larger the stability of a molecule, the smaller EP. For example, the aromatic biphenylene (3) has $EP = -0.0480$, while its two antiaromatic (not yet synthesized) isomers 4 and 5 have $EP = -0.0843$ and -0.1569 , respectively.



Thus we have reached the conclusion that the perimeter rule is, for *quantitative* reasons, not legitimate, except for a limited number of π -networks with perimeters of size 12 or less, almost all of which are included in Table I.

I Z V O D

KVANTITATIVNA PROVJERA PERIMETARSKOG PRAVILA

IVAN M. GUTMAN i SLOBODAN BOSANAC

Institut „Ruder Bošković“, Zagreb

Korištenjem jednadžbe (1) izračunat je utjecaj perimetra na ukupnu π -elektronsku energiju izvjesnog broja konjugiranih ugljikovodika. Te veličine, izražene u β jedinicama, dane su u tablici I. Nadenno je da perimetarsko pravilo važi u općem slučaju samo za sustave s osmo- i desetočlanim perimetrom, kao i za izvjesne molekule s dvanaestočlanim perimetrom. Utjecaj većih perimetara na stabilnost konjugiranih sustava je zanemarivo mali. Isto važi i za perimetre neparne duljine.

(Primljeno 31. decembra 1976)

REFERENCES

1. I. Gutman, *This Journal*, **41**, 69 (1976)
2. A. T. Balaban (Editor), "*Chemical Applications of Graph Theory*", Academic Press, London 1976. Chapter 7
3. S. Bosanac and I. Gutman, *Z. Naturforsch.*, **32 a**, 10 (1977)
4. I. Gutman and N. Trinajstić, *J. Chem. Phys.*, **64**, 4921 (1976)
5. D. Cvetković, I. Gutman and N. Trinajstić, *J. Mol. Struct.*, **28**, 289 (1975)

TOPOLOGICAL PROPERTIES OF BENZENOID SYSTEMS. III.
RECURSION RELATION FOR THE SEXTET POLYNOMIAL*

IVAN M. GUTMAN, HARUO HOSOYA, TAMIË YAMAGUCHI, AKIKO MOTOYAMA
and NORIKO KUBOI

*Institute "Ruder Bošković", P. O. B. 1016, 41001 Zagreb, Croatia, Yugoslavia, and Department
of Chemistry, Ochanomizu University, Bunkyo-ku, Tokyo 112, Japan*

(Received 31 January 1977)

A recursion relation is obtained for the sextet polynomial of cata-condensed benzenoid systems, which enables its easy calculation. A number of topological properties of cata-condensed molecules are also discussed.

In a large number of recent publications^{1, 2} it was demonstrated that various resonance-theoretical methods (*i. e.* methods based solely on the considerations of the Kekulé structures of a molecule) can give useful and reliable, both qualitative and quantitative predictions about the chemical behaviour of conjugated compounds. Benzenoid hydrocarbons are especially well described by resonance theory¹. In order to develop a general algebraic technique for the application of resonance theory to benzenoid systems, the sextet polynomial $B(G, X)$ was introduced³, based on Clar's notion of the aromatic sextet.

According to Clar⁴, if in a given Kekulé structure of a benzenoid molecule there are three circularly conjugated double bonds, they form an *aromatic sextet*. Two (three etc.) rings are mutually resonant if there exists a Kekulé structure such that all of these rings possess an aromatic sextet, provided that no two sextets have common double bonds. Consequently, neighbouring rings are never mutually resonant.

The *resonant sextet number*³ $r(G, k)$ is the number of ways in which k mutually resonant rings can be selected in the benzenoid molecule G . By definition, $r(G, 0) = 1$ for any G . The *sextet polynomial*³ is then defined as

$$B(G, X) = \sum_{k=0}^m r(G, k) X^k \quad (1)$$

with m being the largest number of mutually resonant rings.

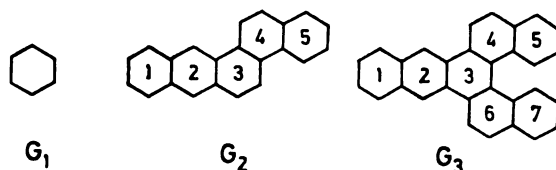
Numerous relations between the sextet polynomial and previously proposed resonance theoretical concepts were found³⁻⁸. Such a result, Eq. (4), will be considered in a subsequent section. However, no simple and in the same time generally valid algorithm for the calculation of $r(G, k)$'s and $B(G, X)$'s is reported at present. The usual way of determining these quantities by considering all possible selections

* Parts I and II see refs. 10 and 7.

of resonant rings in G , becomes extremely tedious (and therefore unreliable) for complicated polycyclic systems. In the present work we develop such an algorithm valid for cata-condensed systems, namely an enumeration technique based on a recursion relation.

PROPERTIES OF CATA-CONDENSED SYSTEMS. THE RECURSION RELATION

The molecular graph^{9, 10} of benzenoid systems can be obtained by combining regular hexagons in a plane in such a way that two hexagons have either exactly one common edge or are disjoint¹⁰. If no three rings of a benzenoid graph G have a common vertex, G is said to be cata-condensed (CC)^{10, 11}. G_1 , G_2 and G_3 are examples of CC benzenoid systems.

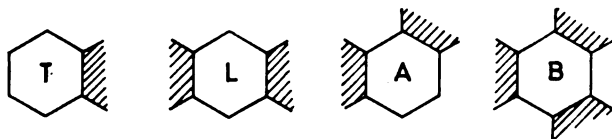


An elementary but rather clumsy calculation based on the definition of $r(G, k)$ and Eq. (1) gives for these graphs:

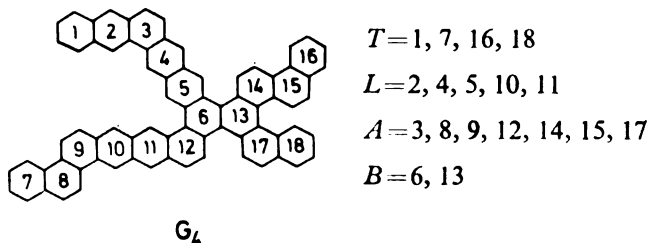
$$B(G_1, X) = 1 + X; \quad B(G_2, X) = 1 + 5X + 5X^2; \quad B(G_3, X) = 1 + 7X + 14X^2 + 9X^3.$$

It is both convenient and consistent to consider the empty graph \emptyset (this is the "graph" without vertices and edges) as a benzenoid graph with zero ring and with $B(\emptyset, X) = 1$, $K(\emptyset) = 1$.

In CC benzenoid graphs one can distinguish four types of rings: (a) terminal rings (T), (b) linearly annelated rings (L), (c) angularly annelated rings (A) and (d) branched rings (B).



These are made clear in the following example:



A CC benzenoid system G is assumed to have ρ rings. These rings will be denoted by R_1, R_2, \dots, R_ρ or simply by $1, 2, \dots, \rho$. The following two properties of CC molecules are important for the subsequent discussion and can be verified without difficulty¹⁰.

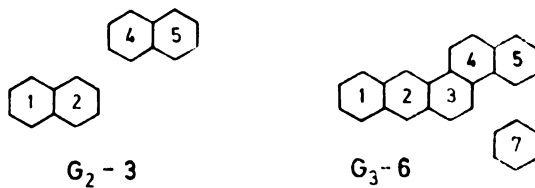
Proposition 1. Every CC benzenoid system has at least one Kekulé structure.

Proposition 2. Every ring of a CC system is resonant [$r(G, 1) = \rho$].

We introduce now two operations: $\underline{G-R}$ and $\overline{G-R}$, defined for the set of all CC benzenoid graphs.

Definition 1. If R is a ring of a CC benzenoid graph G , $\underline{G-R}$ is the graph obtained by deletion of this ring from G , namely by deletion of all vertices and edges of R which belong only to R .

For instance, $\underline{G_2-3}$ and $\underline{G_3-6}$ are the following graphs:

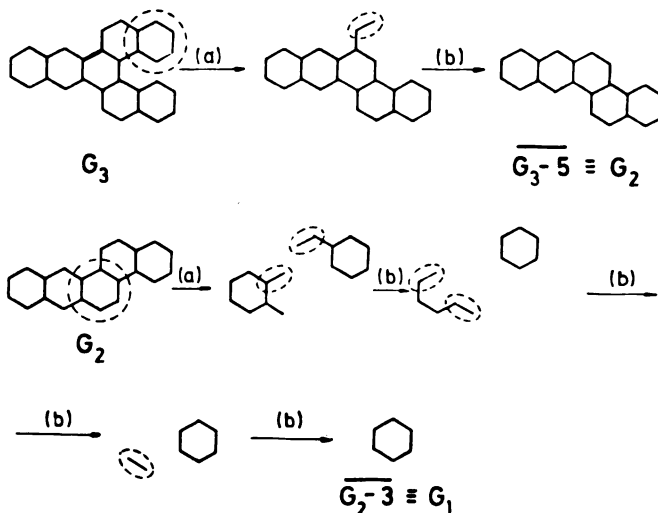


Definition 2. If R is a ring of a CC benzenoid graph G , $\overline{G-R}$ is the graph obtained according to the following constructive algorithm.

(a) Delete from G all six vertices belonging to R together with the corresponding edges.

(b) The graph obtained in (a) contains vertices of degree one. Delete the vertices of degree one together with the vertices adjacent to them. Repeat this until there is left no vertex of degree one.

For example we show a step-by-step construction of $\overline{G_3-5}$ and $\overline{G_2-3}$.



According to these definitions, $\overline{G_1 - R} = \overline{G_1 - R} = \emptyset$.

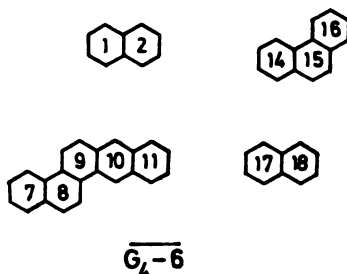
Some of the properties of the operations $\underline{G - R}$ and $\overline{G - R}$ can be summarized as follows.

Proposition 3. If G is a CC benzenoid graph, then $\underline{G - R}$ and $\overline{G - R}$ are also CC benzenoid graphs.

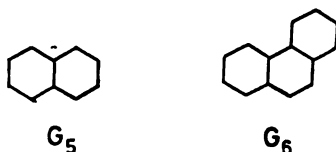
A sequence containing n rings of the same type X ($X=L$ or A or B) will be denoted by $(X)^n$. Then, since a terminal ring has just one neighbour, any T will be in a general case incident to a ring sequence of the form $(L)^n Y$, where $n \geq 0$ and $Y \neq L$. Similarly, an L - or an A -ring will be incident to two ring sequences of the same general form. Finally, every, B -ring is, in a general case, incident to three such sequences.

Proposition 4. $\overline{G - R}$ is obtained by deleting from G the ring R and all (one, two or three) $(L)^n Y$ ring sequences incident to R .

For instance, for the branched ring 6 of G_4 we have



From the above examples it is evident that $\underline{G - R}$ and $\overline{G - R}$ may consist of disjoint components. If a graph G consists of disjoint components G_a and G_b , we write $G = G_a \dot{+} G_b$. For example, $\underline{G_2 - 3} = G_5 + G_5$, $\underline{G_3 - 6} = G_1 + G_2$, $\underline{G_4 - 6} = G_2 \dot{+} G_5 \dot{+} G_5 \dot{+} G_6$, where



Then the following statement can essentially simplify the calculation of the sextet polynomial.

Proposition 5.

$$B(G_a \dot{+} G_b, X) = B(G_a, X) \cdot B(G_b, X)$$

For example, $B(G_2 - 3, X) = B(G_5, X) \cdot B(G_5, X) = (1 + 2X)^2 = 1 + 4X + 4X^2$.

The operations $\underline{G-R}$ and $\overline{G-R}$ allow us to reach the following conclusion. Let us consider the $r(G, k)$ different selections of k mutually resonant rings in a benzenoid graph G . These selections can be divided into those which contain and those which do not contain R . But from the definition of mutually resonant rings^{3, 4} and Propositions 1-3 it follows that if G is a cata-condensed system,

$$r(\overline{G-R}, k-1) = \text{the number of selections of those } k \text{ mutually resonant rings in } G \text{ which contain } R$$

$$r(\underline{G-R}, k) = \text{the number of selections of those } k \text{ mutually resonant rings in } G \text{ which do not contain } R.$$

Therefore,

$$r(G, k) = r(\underline{G-R}, k) + r(\overline{G-R}, k-1) \tag{2}$$

By substituting (2) back into (1) we derive a recursion relation:

$$B(G, X) = B(\underline{G-R}, X) + X B(\overline{G-R}, X) \tag{3}$$

Relation (3) together with the definitions of $\underline{G-R}$ and $\overline{G-R}$ enables a simple step-by-step graphical determination of $B(G, X)$. Let us illustrate this on the case of G_2 and G_3 :

$$B(G_2, X) = B(\underline{G_2-3}, X) + X B(\overline{G_2-3}, X) = B(G_5, X) \cdot B(G_5, X) + X B(G_1, X) = (1 + 4X + 4X^2) + X(1 + X) = 1 + 5X + 5X^2.$$

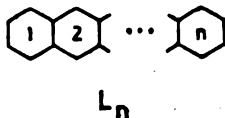
In order to determine $B(G_3, X)$ note that $\underline{G_3-3} = G_5 \dot{+} G_5 \dot{+} G_5$ and $\overline{G_3-3} = G_1 \dot{+} G_1$. Then simply

$$B(G_3, X) = B(G_5, X)^3 + X B(G_1, X)^2 = (1 + 2X)^3 + X(1 + X)^2 = 1 + 7X + 14X^2 + 9X^3.$$

SOME APPLICATIONS OF THE RECURSION RELATION

In this section we demonstrate the applicability of our recursion formula (3) on a number of selected CC systems.

(a) The linear polyacene L_n with n rings is represented by the sequence $T(L)^{n-2} T$. Then applying Proposition 4 to a terminal ring of L_n



we have $\overline{L_n-T} = \emptyset$. By using the relation $\underline{L_n-T} = L_{n-1}$, we get

$$B(L_n, X) = B(L_{n-1}, X) + X B(\emptyset, X) = B(L_{n-1}, X) + X$$

Since $B(L_1, X) = 1 + X$, we deduce finally

$$B(L_n, X) = 1 + nX$$

which reflects the well known fact that no two rings of L_n are mutually resonant.

(b) Let us denote by A_n a non-branched CC benzenoid system, the ring sequence of which is $T(A)^{n-2} T$. Then we have $\overline{A_n - T} = A_{n-1}$, $\overline{A_n - T} = A_{n-2}$ and therefrom,

$$B(A_n, X) = B(A_{n-1}, X) + X B(A_{n-2}, X)$$

Knowing that $B(A_1, X) = 1 + X$ and $B(A_2, X) = 1 + 2X$, we deduce

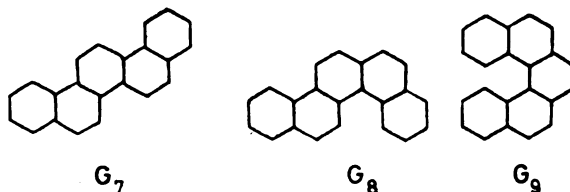
$$B(A_3, X) = 1 + 3X + X^2$$

$$B(A_4, X) = 1 + 4X + 3X^2$$

$$B(A_5, X) = 1 + 5X + 6X^2 + X^3$$

$$B(A_6, X) = 1 + 6X + 10X^2 + 4X^3 \text{ etc.}$$

It is evident that $A_1 = G_1$, $A_2 = G_5$, $A_3 = G_6$. However for $n \geq 4$ there are several benzenoid graphs which correspond to a ring sequence $T(A)^{n-2} T$. For example, the graphs G_7 , G_8 and G_9 belong to the A_5 system. Hence G_7 , G_8 and G_9 have



identical sextet polynomials and, consequently, they are indistinguishable from a resonance-theoretical point of view. Numerous additional examples of this kind exist.

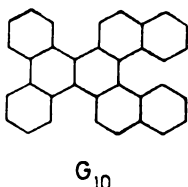
(c) Let there be two mutually incident A -rings in G . Then G is of the form $Y_1 A^2 Y_2$, with Y_1 and Y_2 being arbitrary CC graphs, and $B(G, X)$ can be calculated according to the following formula:

$$B(Y_1 A^2 Y_2, X) = B(Y_1 T, X) \cdot B(Y_2 T, X) - X^2$$

Similarly, for systems with two incident B -rings,

$$B\left(\begin{array}{c} Y_2 \\ | \\ Y_1 - B - B - Y_4 \\ | \\ Y_3 \end{array}, X\right) = B(Y_1 A Y_2, X) \cdot B(Y_3 A Y_4, X) - X^2$$

As an example, we determine $B(G_{10}, X)$.



$$B(G_{10}, X) = B(G_6, X) \cdot B(G_4, X) - X^2 = (1 + 3X + X^2) \cdot (1 + 5X + 6X^2 + X^3) = 1 + 8X + 21X^2 + 24X^3 + 9X^4 + X^5$$

The evaluation of $B(G_{10}, X)$ without the use of our algorithm would be rather tedious.

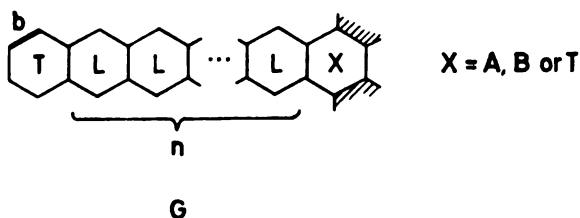
(d) As a final application we demonstrate the validity of an important formula, which was first given in Ref. 3 but without proof.

Proposition 6. For an arbitrary CC benzenoid graph G ,

$$B(G, 1) = \sum_{k=0}^m r(G, k) = K(G) \tag{4}$$

where $K(G)$ is the number of Kekulé structures of G .

We shall prove this proposition by total induction. First, for all CC systems with one, two, etc. rings (G_1, G_2, \dots) one can verify Eq. (4) immediately. Then suppose that Eq. (4) holds for all CC benzenoid graphs with less than ρ rings. We show that Eq. (4) is then valid also for CC graphs with ρ rings.



In a general case a ρ -cyclic CC system G is of the form where n is either a positive integer or zero. Suppose that among the $K(G)$ Kekulé structures of G there are $K_d(G)$ structures with the bond b being double and $K_s(G)$ structures with b being single ($K_d + K_s = K$). It is easily seen that $K_d(G) = K(\underline{G-T})$ and $K_s(G) = K(\overline{G-T})$. Now, both $\underline{G-T}$ and $\overline{G-T}$ are CC benzenoid graphs with less than ρ rings. Then according to our assumption,

$$K(\underline{G-T}) = \sum_k r(\underline{G-T}, k) \quad \text{and} \quad K(\overline{G-T}) = \sum_k r(\overline{G-T}, k)$$

Let us consider the resonant sextet number $r(G, k)$. The selections of k mutually resonant rings in G can be divided into those which contain the ring T and those which do not contain T . From Eq. (2) one gets

$$r(G, k) = r(\underline{G-T}, k) + r(\overline{G-T}, k-1)$$

and then we deduce

$$\begin{aligned} \sum_k r(G, k) &= \sum_k r(\underline{G-T}, k) + \sum_k r(\overline{G-T}, k-1) = K(\underline{G-T}) + K(\overline{G-T}) \\ &= K_d(G) + K_s(G) = K(G) \end{aligned}$$

which completes the proof of Proposition 6.

ИЗВОД

ТОПОЛОШКЕ ОСОБИНЕ БЕНЗЕНОИДНИХ СИ СТЕМА. III. РЕКУРЕНТНА РЕЛАЦИЈА ЗА СЕКСТЕТНИ ПОЛИНОМ

ИВАН М. ГУТМАН, НАРУО ХОСОЈА, ТАМИЈЕ ЈАМАГУЧИ, АКИКО МОТОЈАМА
и NORIKO KUBOI

Институт „Руђер Бошковић“, Загреб и Катедра за хемичку Универзитет Очаномизу, Токуо

Добивена је рекурентна формула за секстетни полином ката-кондензованих бензенондних система, која омогућује да се овај полином израчуна на једноставан начин. Размотрен је низ тополошких особина ката-кондензованих молекула.

REFERENCES

1. W. C. Herndon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 2404 (1973); *J. Org. Chem.*, **40**, 3583 (1975); R. Swinborne-Sheldrake, W. C. Herndon and I. Gutman, *Tetrahedron Letters*, 755 (1975); M. Randić, *Tetrahedron*, **30**, 2067 (1974); **31**, 1477 (1975); *Chem. Phys. Letters*, **38**, 68 (1976)
2. W. C. Herndon and M. L. Ellzey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 6631 (1974); W. C. Herndon, *ibid.*, **96**, 7605 (1974); **98**, 887 (1976); C. F. Wilcox, *Croat. Chem. Acta*, **47**, 87 (1975); M. Randić, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 444 (1977); *Tetrahedron*, **33**, 1905 (1977)
3. H. Hosoya and T. Yamaguchi, *Tetrahedron Letters*, 4659 (1975)
4. E. Clar, "Polycyclic Hydrocarbons", Academic Press, New York 1964; E. Clar, "The Aromatic Sextet", Wiley, London 1972
5. J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 1429 (1976)
6. J. Aihara, A New Resonance-Theoretical Theory of Aromaticity for Benzenoid Hydrocarbons, submitted for publication
7. Part II: I. Gutman, *Theoret. Chim. Acta*, **45**, 79 (1977)
8. T. Yamaguchi, M. Suzuki and H. Hosoya, *Nat. Sci. Rept. Ochanomizu Univ.*, **26**, 39 (1975)
9. For review on chemical application of graph theory see: D. H. Rouvray, *R. I. C. Rev.*, **4**, 173 (1971); H. Hosoya, *Kagaku no Ryoiki*, **26**, 21 (1972)
10. For the definition and basic properties of benzenoid graphs see: Part I: I. Gutman, *Croat. Chem. Acta*, **46**, 209 (1974); O. E. Polansky and D. H. Rouvray, *Match.*, **2**, 63, 91 (1976)
11. O. Hinsberg, *Ann. Chem.*, **318**, 257 (1901)

INVESTIGATION OF STRUCTURAL CHANGES OF DUAL-FUNCTION CATALYST CARRIERS

OLIVERA V. SELAKOVIĆ, MIRJANA R. JOVANOVIĆ and BOŽIDAR LJ. DUKANOVIĆ

Department of Catalysis, Institute of Chemistry, Technology, and Metallurgy, Studentski trg 16, 11000 Belgrade

(Received 2 October 1976)

Changes in the structure of the carrier of dual-function catalysts of platinum deposited on aluminium oxide were examined by means of X-ray analysis and differential thermal analysis. Experiments were performed on fresh and already used catalysts, treated under the conditions which simulated the process ones. For the purpose of realizing the effect of the reaction environment and temperature on these changes, the obtained results were correlated with the conditions under which these catalysts were used in the reforming process.

INTRODUCTION

Dual-function catalysts¹, which are characterized by simultaneous catalytic action of active centres of various nature, belong to the group of industrial catalysts which, due to their important use and high cost, are subject to frequent modifications for the purpose of improvements in their activity, stability and selectivity.

Particularly distinguished ones among them make the group of polyfunctional catalysts of platinum highly dispersed on an active carrier which are used in the high-octane gasoline derivation process and, within catalytic processes, take an important part in petroleum processing.

The complexity of their composition² required investigations of numerous correlations between characteristic parameters, for the purpose of interpretation of certain phases in the whole reforming process mechanism, including both catalyst activation and deactivation as well.

Dual-function catalysts deactivation presents a summary effect of changes which take place on the dispersed metal phase and carrier during the use of the latter. Platinum, as a finely dispersed metal component, is subject to agglomeration into crystallites of large size. Experiments proved that the increase in platinum crystallites represents an essential factor in catalyst deactivation. Due to that, platinum dispersity is subject to permanent control during the catalyst exploitation.

A carrier, as a primary acid component, provides acid centres in the catalytic action on which characteristic reactions of acid-base type develop³. It is obvious that with such complex catalysts the carrier selection is of a narrow range, directed mainly to γ -Al₂O₃, and sometimes to η -Al₂O₃ as well, because of favourable characteristics of the surface which contains acid centres of heterogenous strength. By the transformation of active γ -form of Al₂O₃ into θ - or δ -forms, the con-

venient "structure" of acid centres is disturbed, and the carrier, and thus also the catalyst as a whole, are subject to deactivation.

Our objective was to investigate structural changes in carriers of reforming catalysts, of commercial type, under the conditions which would enable an accelerated process of their ageing. Investigations of this type are scarce in literature, but they present an interesting field both for consideration of fundamental correlations with these catalytic systems, and for the definition of their exploitation features, essential for the current use in industry.

At selecting samples for the investigation we particularly took care to have both monometallic types and modern polymetallic types of platinum catalysts which contain another metal besides platinum. Besides that, the samples were selected in such a way to contain various percentages of platinum deposited on a carrier. Also both fresh catalysts and already used samples were investigated.

TABLE I
Characteristics and treatment conditions of investigated Pt catalysts

Sample	Pt, percentage	Another metal	Treatment conditions
1 N	0.5	—	air, 700°, 40, 70 and 100 h hydrogen, 700°, 70 h
1 K			air, 700°, 70 and 100 h hydrogen, 700°, 70 h
2 N	0.5	—	air 700° hydrogen 70 h
2 K			air 700° hydrogen 70 h
3 N	0.5	+	air 700° hydrogen 70 h
4 N	0.5	+	air 700° hydrogen 70 h
5 N	1	+	air 700° hydrogen 70 h
6 N	0.5	—	air 700° hydrogen 70 h

Having in mind the fact that the gasoline reforming process on these catalysts occurs in the presence of oxygen, as well as that under disturbed working conditions air may leak into the reactor, *i. e.* that the reactivation of the catalysts occurs in an oxygen atmosphere, the investigated samples were treated in an air stream at a temperature of 700°C for the average treatment period of 70 hours. They were treated, under identical conditions, in hydrogen-rich gas (77% H₂) which would approximately correspond to the gas atmosphere at reforming. The choice of the temperature of 700°, which is considerably above the reaction temperature, was intended for "accelerated" ageing of catalysts.

Structural investigation of samples before treatment and the investigation of treated catalysts were carried out by means of the following techniques: X-ray analysis, infrared spectroscopy and differential thermal analysis.

RESULTS AND DISCUSSION

In all samples investigated before the treatment at high temperature and in gas atmosphere, X-ray analysis showed the presence of diffraction lines character-

istic for the γ -form of Al_2O_3 . No difference between fresh catalysts and already used ones was observed.

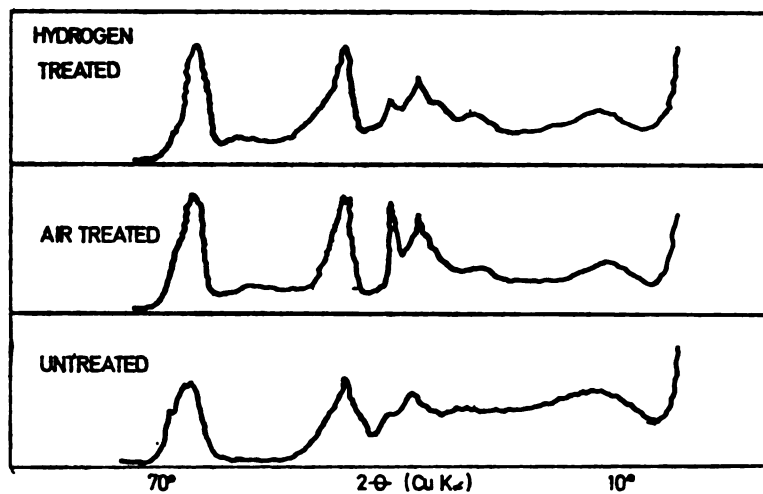


Fig. 1. X-Ray diffractograms of investigated catalysts

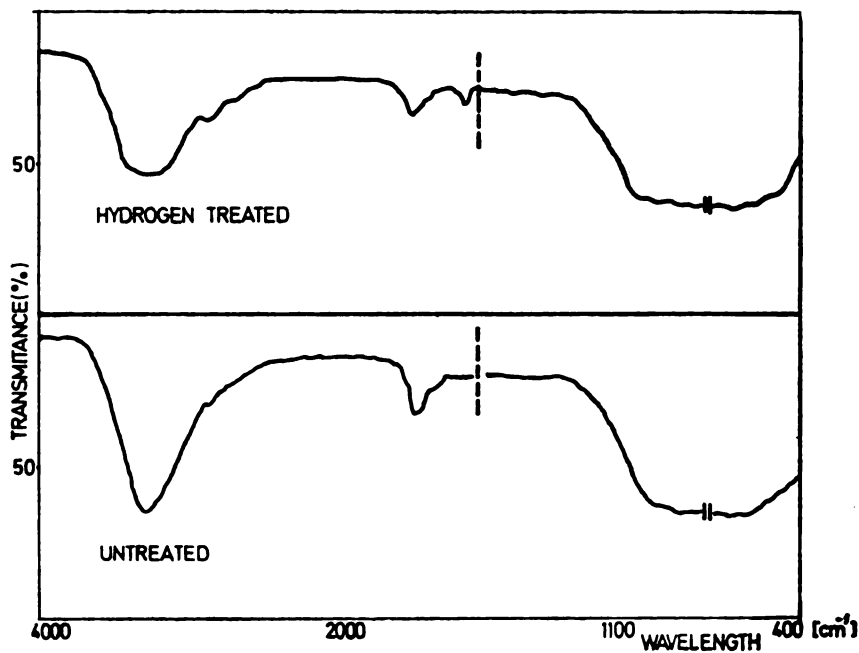


Fig. 2. Infrared spectra of investigated catalysts

Fig. 1 shows characteristic roentgenograms of a sample before treatment, and after treatment in air and in hydrogen-rich gas, respectively.

Infrared spectra obtained by means of the transmission technique confirmed the results of X-ray analysis of untreated samples and pointed to a boehmite origin of the carrier $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fig. 2 shows the i. r. spectrum of a catalyst when untreated, and then treated in hydrogen.

After the samples were treated in hydrogen-rich gas, under the above mentioned conditions, X-ray analysis did not show essential differences in the carrier form as compared to untreated samples. Slight intensification of diffraction lines with α -values of 2.283 and 2.387, respectively, and the occurrence of a barely distinctive band with α -value 2.78 (with the exception of samples 3 N and 4 N) were observed.

Infrared analysis did not show essential differences between the samples treated in hydrogen and untreated ones.

After the samples were treated in air, under above mentioned conditions, X-ray analysis showed a noticeable intensification of diffraction lines with α -value 2.283 with all the samples, and certain intensification of the line with α -value 2.387. With majority of the samples a hardly distinctive band with α -value 2.78 was observed also.

All samples, both untreated and treated ones, were investigated by means of DTA. However, by use of this technique no measurable effects could be found. Thermal effects of expected transformations of Al_2O_3 were very small, which reduces the sensitivity of the method.

CONCLUSIONS

On the basis of the experiments carried out we can conclude that before being treated all the investigated catalysts have a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ carrier structure. During the treatment of the samples in hydrogen insignificant changes, which would not have an essential effect on the changes in the behaviour of a carrier in the process even at disturbed working conditions, occurred in the carrier structure. Intensification of certain diffraction lines (as well as the appearance of a new band) may be attributed to the process of crystal carrier structure forming.

Outstanding changes observed after the samples were treated in an air stream may be explained by a partial transformation of the γ -form of the carrier into its inactive form. The closeness of diffraction bands of γ - and η -form of Al_2O_3 and the possibility of their being overlapped make the interpretation of the results difficult.

On the basis of the above, it is also possible to conclude that the same temperature disturbances during the process have not so important effect on the changes in the carrier structure as they would have during the reaction of the catalysts, *i. e.* at combustion of coke deposited during the catalyst action in the process.

The obtained results also show that platinum catalysts promoted by another metal have no effect on the carrier structure and its transformations.

A conclusion drawn out of our experiments is, also, that among the used techniques, X-ray analysis is the only suitable one for the observation of structural changes in platinum catalysts carriers.

ИЗВОД

ИСПИТИВАЊЕ СТРУКТУРНИХ ПРОМЕНА НОСАЧА БИФУНКЦИОНАЛНИХ КАТАЛИЗАТОРА

ОЛИВЕРА В. СЕЛАКОВИЋ, МИРЈАНА Р. ЈОВАНОВИЋ и БОЖИДАР Љ. БУКАНОВИЋ

Одељење за катализу, Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Праћене су промене у структури носача бифункционалних катализатора платине нанете на алуминијумоксид применом метода рендгеноструктурне анализе и диференцијално-термијске анализе. Испитивања су вршена на свезим и коришћеним катализаторима, третираним у условима који су симулирали процесне. Ради сагледавања утицаја реакционе средине и температуре на ове промене, добијени резултати су корелирани са условима примене ових катализатора у процесу реформирања.

(Примљено 2. октобра 1976)

REFERENCES

1. F. G. Ciapetta, D. N. Wallace, *Catal. Rev.*, **5** (1), 67 (1971)
2. P. B. Wiesz, *Advances in Catalysis*, **13**, 137 (1962)
3. K. Tanabe, "Solid Acids and Bases", Academic Press, New York—Tokyo 1970

TAFEL EQUATION IN DEPOSITION AND DISSOLUTION OF COPPER BY SQUARE-WAVE PULSATING OVERPOTENTIAL

MIODRAG D. MAKSIMOVIĆ, KONSTANTIN I. POPOV, GORDANA R. OSTOJIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

and

RADOSLAV R. ADŽIĆ

Department of Electrochemistry, Institute of Chemistry, Technology, and Metallurgy, Belgrade

(Received 10 December 1976)

The Tafel relationship between average exchange current density and average overpotential and average Tafel slope in square-wave pulsating overpotential electrodeposition and dissolution of copper is defined. The relations of these variables to the exchange current density and Tafel slope in constant overpotential electrolysis are explored and discussed.

INTRODUCTION

The electrolysis by a pulsating overpotential has been used in the past mainly in the area of metal deposition¹⁻⁴. A number of beneficial effects of such electrolysis, in comparison to the constant overpotential processes, have been observed. Some of these effects were very pronounced, which called for a more thorough study of such electrolysis.

The work in metal deposition showed that the pulsating overpotential electrolysis allowed the control and improvement of the quality of metal deposit.

In this case the effect of pulsating overpotential on the diffusion control of the electrodeposition reaction has been explored. It was recently shown that this regime has pronounced effects on some typical charge transfer controlled reactions such as oxidation of formic acid on Pt⁵ and hydrogen evolution on Ag⁶. In the latter case the definition of several variables for pulsating potential electrolysis have been given. It appeared interesting to check the validity of these definitions in the case of some electrodeposition reaction. For that purpose a deposition and dissolution of copper was chosen because of the existence of a potential region where the reaction is charge transfer controlled.

The Tafel relationship between the average exchange current density and the average potential and average Tafel slope in square-wave pulsating overpotential electrodeposition and dissolution of copper were defined. The relation of these variables to the exchange current density and Tafel slope in constant overpotential electrolysis was explored and discussed.

EXPERIMENTAL

The experimental set up used was the same as reported earlier⁴. The electrolyte was 0.1 M Cu SO₄ in 0.5 M H₂ SO₄. All experiments were carried out at room temperature. The working electrode was a copper wire (surface area 0.95 cm²), the counter and reference electrodes were

made of electrolytic copper. The standard electronic circuitry included a Wenking potentiostat, a PAR Universal programmer and a Tektronix oscilloscope. The potentiostatic technique was used throughout the work.

The measurements were done first by the steady-state potentiostatic techniques. In that way the basic η - $\log i$ polarization curve was obtained. Then, the square-wave pulses of different amplitude were potentiostatically applied to the cell, and η_{av} - $\log i_{av}$ curves obtained. The amplitude and ratio of the pulse and pause were varied.

Fig. 1 illustrates the type of overpotential used in this work. The average value of pulsating overpotential, η_{av} , is given by

$$\eta_{av} = \frac{T_i}{T_i + T_p} \eta_A \quad (1)$$

where T_i is the pulse duration, T_p pause duration and η_A the amplitude value of pulsating overpotential as shown in Fig. 1.

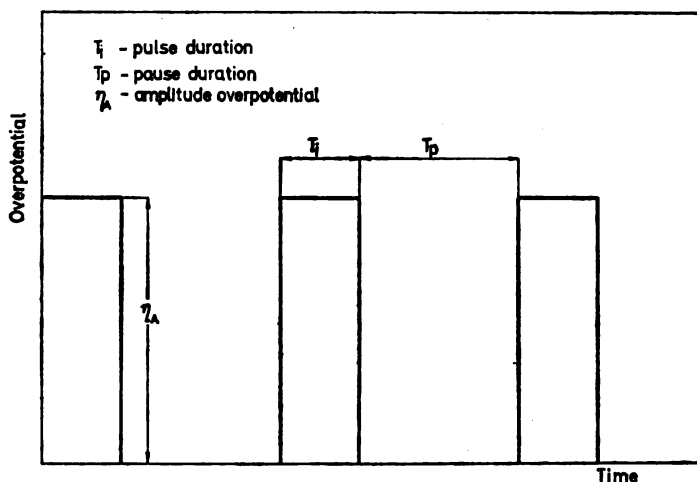


Fig. 1. The shape of input pulsating overpotential.

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 2 shows η_{av} - $\log i_{av}$ polarization curves for electrodeposition and dissolution on copper obtained with constant overpotential and pulsating overpotential electrolysis. In the latter case, the logarithm of the average current is plotted against the average values of the pulsating overpotential. The ratio of the pulse to pause was varied from 1 : 1 to 1 : 5, with a pulse duration of $T_i = 10$ ms. It is seen that the pulsating overpotential causes a decrease of the Tafel slope which, in turn, depends on the ratio of the pulse to pause. With constant overpotential electrolysis, the cathodic slope of 122 mV/dec and the anodic slope of 42 mV/dec was obtained, which agrees with the observation of Mattisson and Bockris⁷. In the Tafel lines of average values of $\log i$ and overpotential the cathodic slope decreases to 61 mV/dec and the anodic slope decreases to 22 mV/dec with the ratio of the pulse to pause 1 : 1, while the overpotential, with the ratio 1 : 2 and 1 : 5 decreases it to 40 mV/dec and 20 mV/dec (cathodic slope) respectively.

A decrease of the Tafel slope obtained in copper electrodeposition and dissolution by the pulsating overpotential is explained by the following model if the relation between the pulse and pause is given, by

$$T_p = n T_t \tag{2}$$

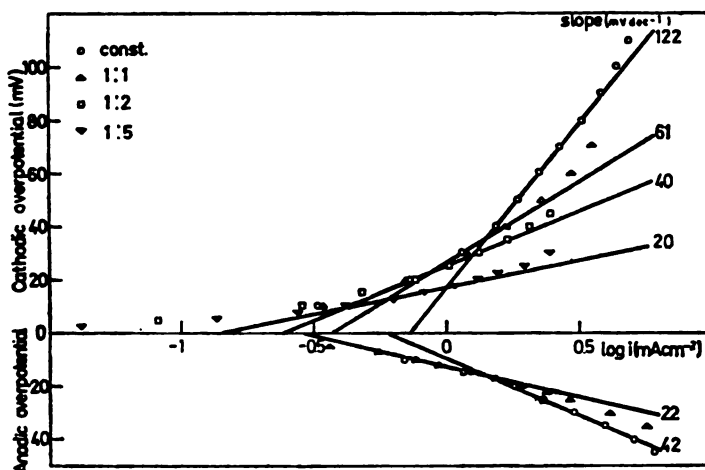


Fig. 2. $\eta_{av} - \log i_{av}$ relationship for copper electrodeposition and dissolution by constant and pulsating overpotential with different pulse-to-pause ratios.

where n is a positive number or zero, according to the relation 1, η_{av} can be written in the form

$$\eta_{av} = \frac{1}{n+1} \eta_A \tag{3}$$

Analogously, the average current density, i_{av} , is given by

$$i_{av} = \frac{1}{n+1} i_A \tag{4}$$

where i_A is the current density which corresponds to the amplitude overpotential η_A in constant overpotential electrolysis. The relationship 4 is correct if the current during the pause ($\eta_A = 0$) can be neglected.

For a constant overpotential electrolysis the current density, i_A , and the overpotential, η_A , are related by the Tafel equation

$$\eta_A = a + b \log i_A \tag{5}$$

where a and b are constants. It can be shown that the average current density and the average overpotential of pulsating potential electrolysis are also related by the Tafel equation. Combining the Eqs. 3, 4 and 5 one obtains for the average current density and average overpotential the Tafel equation

$$\eta_{av} = a' + b' \log i_{av} \tag{6}$$

where

$$a' = \frac{a + b \log(n+1)}{n+1} \quad (7)$$

and

$$b' = \frac{b}{n+1} \quad (8)$$

From Eq. 5 it follows that an increase of n leads to the decrease of the Tafel slope b' . The same was observed experimentally, as shown in Fig. 2.

The question arises of the physical basis of the decrease of the Tafel slope. It can be shown that it is a consequence of the exponential character of the $\eta-i$ relationship, in the region of activation controlled reaction. The Eq. 4 can be rewritten in the form

$$i_{av} = \frac{i_0}{n+1} \exp(n+1) \frac{2.3 \eta_{av}}{b} \quad (9)$$

For a constant η_{av} , an increase of n causes i_{av} to increase since the exponential term in Eq. 9 increases faster than the hyperbolic term decreases. This means that the effect of pulsating overpotential, observed in copper electrodeposition and dissolution, should be observable in any activation controlled electrochemical reaction.

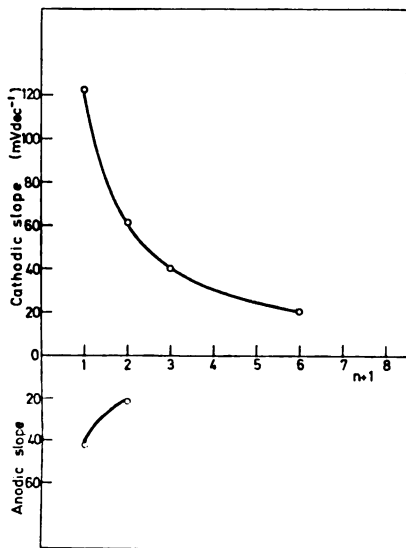


Fig. 3. Tafel slope as a function of the pulse to pause ratio in copper electrodeposition and dissolution by the pulsating overpotential. Points are experimental values; the curve is calculated using the equation 8.

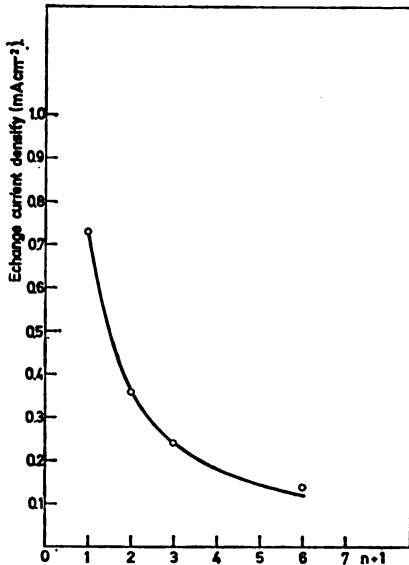


Fig. 4. Average exchange current density as a function of the pulse to pause ratio in copper electrodeposition by the pulsating overpotential. Points are experimental values; the curve is calculated using the equation 10.

Fig. 3 gives the plot of the slopes b' against n , the ratio of pulse to pause. The points represent experimental values of slopes obtained from the straight lines given in Fig. 2, while the line is calculated from the slope obtained with constant overpotential electrolysis and Eq. 8. The agreement between calculated and experimental values of Tafel slopes confirms the mathematical model and physical basis of the effects of the pulsating overpotential on copper electrodeposition and dissolution.

One can also define the average exchange current density of the pulsating overpotential electrolysis which, according to Eq. 9, is

$$i_{0 \text{ av}} = \frac{i_0}{n+1} \quad (10)$$

It is seen that $i_{0 \text{ av}}$ decreases as n increases, which is also found in the Tafel plots of Fig. 2.

Fig. 4. gives the plot of the average exchange current density againsts n , the ratio of pulse to pause. The points represent experimental values of average exchange current densities obtained from Fig. 2, while the line is calculated using the Eq. 10 and the value of i_0 constant overpotential deposition. It is seen that good agreement between theory and experiment is obtained.

Acknowledgement. The authors are indebted to the Research Fund of the S. R. of Serbia, whose support has made this work possible.

ИЗВОД

ТАФЕЛОВА ЈЕДНАЧИНА У ТАЛОЖЕЊУ И РАСТВАРАЊУ БАКРА ПРАВОУГЛОМ) ПУЛСИРАЈУЋОМ ПРЕНАПЕТОШЊУ

МИОДРАГ Д. МАКСИМОВИЋ, КОНСТАНТИН И. ПОПОВ, ГОРДАНА Р. ОСТОЈИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду

■

РАДОСЛАВ Р. АЦИЋ

Институт за електрохемију, ИХТМ, Београд

Дефинисана је Тафелова једначина која повезује средњу густину струје измене, средњу пренапетост и средњи Тафелов нагиб примењене пулсирајуће пренапетости правоугаоног облика код таложења и растварања бакра. Релације ових параметара повезане су и дискутоване са одговарајућим параметрима добијеном радом са константним потенцијалом.

(Примљено 12. децембра 1976)

REFERENCES

1. A. R. Despić, K. I. Popov, *J. Appl. Electrochem.*, **1**, 275 (1971)
2. A. R. Despić, K. I. Popov, "Transport Controlled Deposition and Dissolution of Metals" in B. W. Conway and J. O'M. Bockris (Eds.), "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. VII, p. 285, Plenum Press, New York 1972
3. K. I. Popov, M. N. Vojnović, Lj. M. Vračar, B. J. Lazarević, *J. Appl. Electrochem.*, **4**, 267 (1974)
4. K. I. Popov, D. N. Keča, S. I. Vidojković, B. J. Lazarević, V. B. Milojković, *Ibid.*, **6**, 365 (1976)
5. R. R. Adžić, K. I. Popov, M. A. Pamić, *Electrochim. Acta*, submitted for publication
6. K. I. Popov, R. R. Adžić, M. D. Maksimović, G. R. Ostojić, *J. Electrochem. Soc.*, submitted for publication
7. E. Mattisson, J. O'M. Bockris, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1586 (1959)

ДОБИЈАЊЕ ПОЗИТИВНЕ ПОВРШИНСКЕ ЕЛЕКТРОДЕ АНОДНОМ ОКСИДАЦИЈОМ СУЛФИДИРАНОГ НИКЛА*

ДУШАН Н. КЕЧА,¹ ЈЕЛИЦА Д. МИШОВИЋ, ВЕЛИСЛАВ ВИДОЈКОВИЋ
и КОНСТАНТИН И. ПОПОВ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду

(Примљено 3. септембра 1975; Ревидирано 10. јануара 1977)

Проучено је понашање металног никла у засићеном алкалном раствору Na_2S . Испитани су и одређена услови сулфидирања и оксидације награђеног сулфида. Овако добијене никл-оксидне електроде испитане су у више узастопних циклуса пуњења и пражњења. Резултати циклизирања указују на могућност израде површанских никлених електрода, сулфидирањем Ni и анодном оксидацијом награђеног сулфида. Применом рендгенског дифракционих испитивања установљено је да сулфидирањем Ni у алкалном Na_2S настаје Ni S. Сулфид Ni при анодној оксидацији у 6 N КОН, преко читавог низа неидентификованих прелази у облик $\gamma\text{-Ni OOH}$, погодан за активну масу хемијских извора струје.

У В О Д

Позитивна никлена електрода алкалних извора струје производи се по скупом и сложенем процесу. Порозна матрица добијена синтеровањем никленог праха, импрегнише се растворима никлених соли, суши и третира растворима алкалија.

После прања и сушења, овај поступак се изводи још 3—7 пута, да би се у поре матрице сместило што више активне масе¹. При пуњењу и пражњењу овако добијене електроде, активна маса се искористи само једним својим делом, који се налази уз саму површину матрице. Други део масе, осим тога што је неискоришћен, попуњава слободни простор поре, чиме отежава циркулацију електролита унутар електроде. Дobar контакт активне масе са површином матрице и слободне поре приступачне електролиту, могуће је добити на рачун самог материјала матрице (Ni). Ово се може постићи сулфидирањем површине никлене матрице и анодном оксидацијом награђеног сулфида². На тај начин се добија површинска никлена позитивна електрода.

Погодним избором раствора за сулфидирање, радне температуре, времена третмана и убрзивача, могуће је добити довољно активне масе на рачун материјала саме матрице. Ово је и био циљ нашега рада, као и испитивање понашања сулфидиране никлене електроде при електролитичкој оксидацији.

* Саопштено на IV Југословенском симпозијуму о електрохемији, Дубровник 1975.

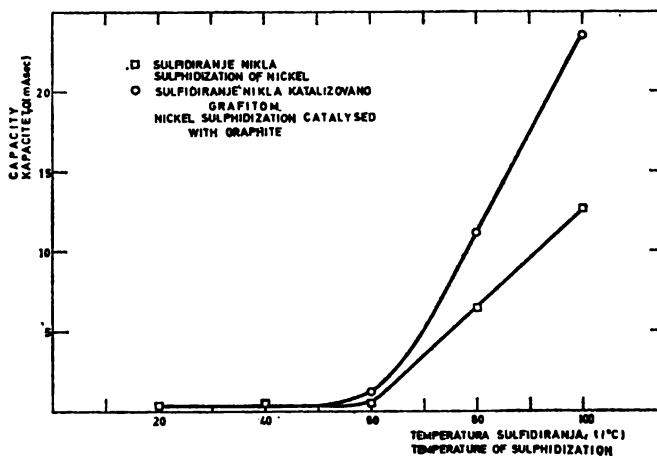
ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Сви експерименти су изведени на плочицама од ваљаног никленог лима дебљине 0,2 mm и чистоће 99,5%. Припрема површине плочица је изведена на уобичајени начин, а састојала се у одмашћивању, нагрисању и прању.

За сулфидирање је коришћен раствор кристалног $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (чистоће 99%, „Merck“) у 6 N KOH до zasiћења на собној температури. Сулфидирање је извођено на повишењим температурама регулисаним у воденом купатилу. Анодна оксидација сулфидирањих плочица вршена је у 6 N KOH са густином струје од 0,5 mA/cm² и контраелектродама од никла.

Ток и завршетак процеса анодне оксидације, контролисани су праћењем промене потенцијала плочице са временом, према стандардној Hg/Hg O електроди у истом електролиту. Завршетак анодне оксидације индициран је престанком промене потенцијала, односно почетком издвајања кисеоника. Количина активне масе није одређивана, већ њен капацитет при пражњењу који јој је директно сразмеран.

Један број електрода оксидисан је до одређеног степена, испиран водом и етанолом и након сушења превлачен танким слојем прозирног лака. Смисао лакирања површине је у томе, да се конзервира одређено стање и да се електрода заштити од оксидације ваздушним кисеоником. Овако припремљени узорци су подвргнути рендгенским дифракционим испитивањима ради одређивања насталих фаза.



Слика 1 Figure

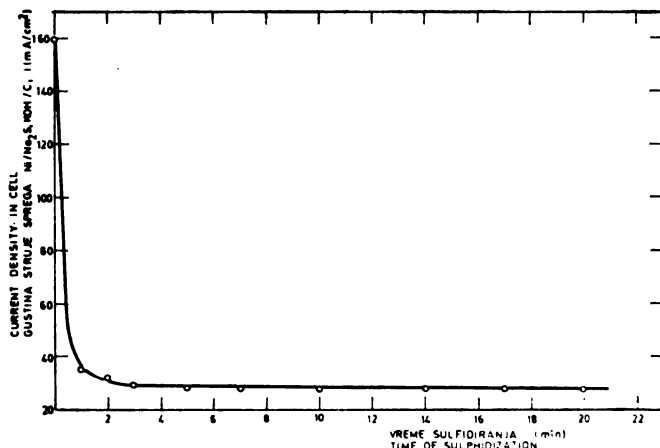
Зависност капацитета активне масе од температуре сулфидирања
Effect of sulphidization temperature on the discharge capacity of coated electrode

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Испитан је утицај температуре сулфидирања на принос активне масе, кроз две серије експеримената што је приказано на сл. 1. Температурна зависност приноса активне масе је одређена за одређено време сулфидирања од 20 мин. Доња крива на сл. 1 означена квадратићима односи се на процес сулфидирања без убрзивача, док се горња крива односи на убрзано сулфидирање.

Убрзање процеса постиже се галваноелектрично, повезивањем Ni у спрег са графитом за време сулфидирања. Испитане су температуре до 100°C када још не долази до кључања раствора. Са слике се види да до 50° темпе-

ратура практично не утиче на процес сулфидирања, без обзира да ли се ради о обичном или убрзаном поступку.

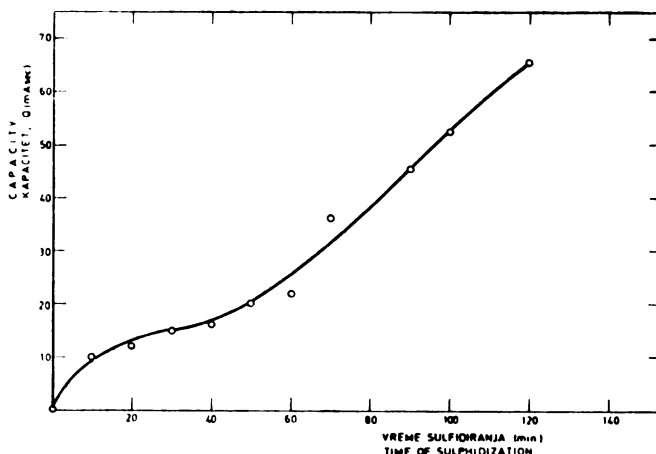


Слика 2 Figure

Зависност струје спрега Ni—C у раствору за сулфидирања од времена сулфидирања
Relationship between the Ni—C couple current and the sulphidization duration

У температурном интервалу 70—100° контакт са графитом обезбеђује значајно убрзање процеса сулфидирања. Зависност густине струје спрега Ni—C од времена сулфидирања дата је на сл. 2. Већ после два минута успостави се константна густина струје на никленој електроди која потиче од рада спрега и која се одржава током целог експеримента. Овим се може објаснити повећање приноса активне масе, за одређено време и на одређеној температури.

Извршено је испитивање зависности приноса сулфида Ni од времена сулфидирања, катализоване графитом на 100°. Добијени резултати приказани су на сл. 3.

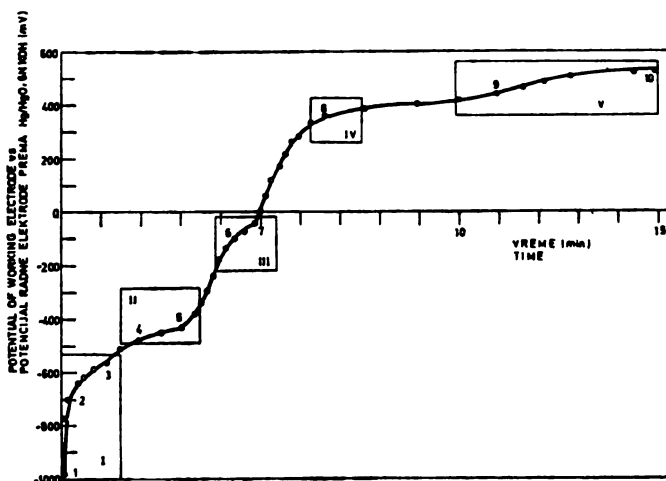


Слика 3 Figure

Зависност капацитета позитивне активне масе од времена сулфидирања
Effect of sulphidization duration on the discharge capacity of electrode

Принос активне масе расте са временом сулфидирања и то у почетном периоду спорије (до 50 мин.), а касније знатно брже. Код плочица сулфидираних дуже од 2 часа примећено је, да после анодне оксидације сулфида никла, долази до пуцања и опадања слоја са површине. Из тога разлога капацитет ових електрода није ни могао бити одређен. Обзиром да за време до 2 часа ова појава није примећена, може се усвојити као оптимално време сулфидирања, време од 2 часа.

Типична крива анодне оксидације сулфидиране електроде приказана је на сл. 4.



Слика 4 Figure

Анодна оксидација сулфида никла
Anodic oxidation of nickel sulphide

На кривој потенцијал-време може се уочити неколико потенцијалних платоа, који указују на дубоке фазне промене у сулфидном слоју.

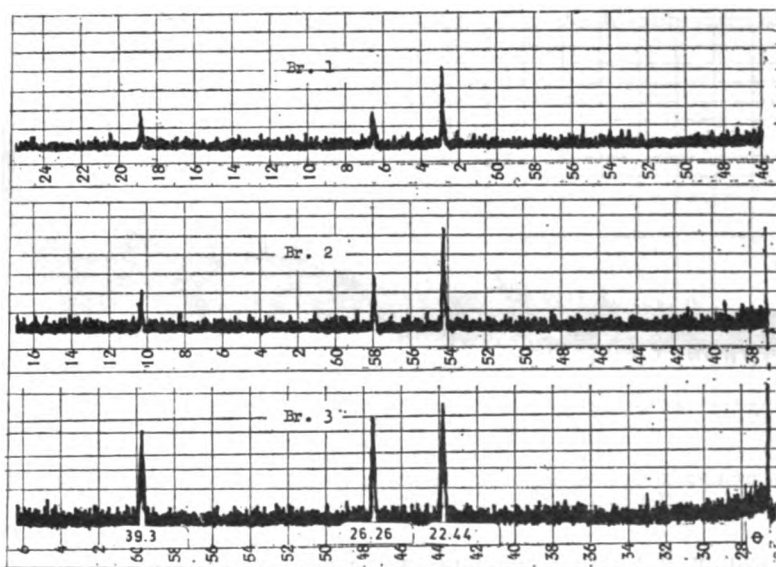
Уочава се пет карактеристичних области потенцијала, на основу којих се може закључити да током оксидације у сулфидном слоју долази до одређених фазних промена. У циљу одређивања насталих фаза у процесу оксидације, приступили смо рендгенским дифракционим испитивањима. Међутим, анализом добијених дифракционих слика, није било могуће одредити врсту награваних фаза, јер је испитивани слој аморфан и врло танак. Због тога се на снимцима стално појављује дифракција основе од Ni.

Дифракционе слике ипак показују извесну правилност пораста дифракционог максимума основе (Ni). Ово потиче од апсорпције дифрактованог зрака у испитиваном сулфидном слоју.

Пораст дифракционог максимума основе са временом оксидације може се видети из рендгенограма узорак 1, 2 и 3, који припадају области I на кривој анодне оксидације, на сл. 5.

Током анодне оксидације у испитиваном слоју опада концентрација сулфидних јонана, док концентрација кисеоника расте. Због тога опада и сама апсорпција дифрактованог зрака. До овога долази јер је масени апсорпци-

циони коефицијент за примењено Cu -зрачење 12,7 за кисеоник, док за сумпор иста величина износи 91,3.



Слика 5 Figure

Рендгенска дифракциона слика за стања сулфида Ni 1, 2 и 3
X-ray diffraction pattern of Ni sulphide oxidation states 1, 2, and 3

Овакво понашање је уочљиво све до стања 8 (област IV, сл. 4), што би значило да све до тог стања, сумпор напушта површински слој, а његово место на одређени начин заузима кисеоник. Карактер промене потенцијала са временом за области од стања 8 до стања 10, у потпуности одговара понашању никл-оксидне електроде при пуњењу. На основу тога може се претпоставити да је у стању означеном тачком 8 (сл. 4) сав сумпор напустио површински слој.

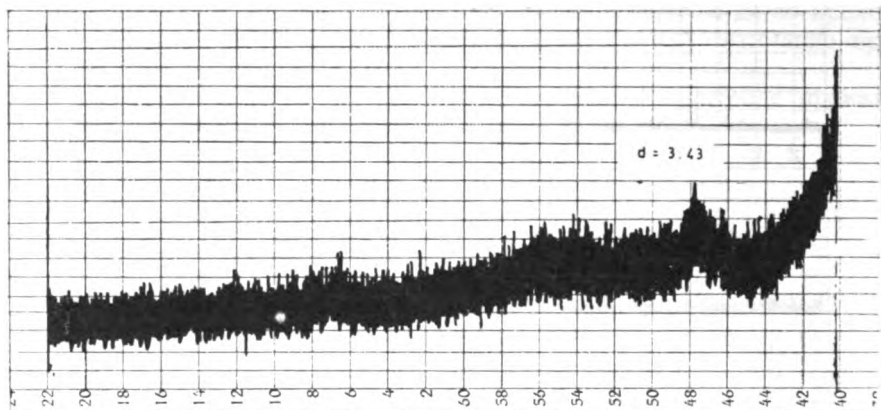
У области V која обухвата оксидациона стања означена тачкама 9 и 10, долази до извесног мањег опадања дифракционог максимума Ni . Ово указује да је дошло до појачане уградње кисеоника у испитивани површински слој односно до стварања неког облика Ni OOH .

Анализом дифракционих рендгенских снимака испитиваног слоја на Ni основи не може се открити ниједан облик Ni OOH . Ово се објашњава малом количином испитиване масе (танак слој) у односу на основу и претежно аморфним стањем масе у слоју.

Да би се елиминисао утицај основе, испитивани слој је са ње скинут и на погодан начин нанесен на основу која не дифрактује. Овакав начин рада није дао дифракциону слику награђеног оксида у стању 10. Показала се само деформисана решетка Ni који се скинуо са подлоге заједно са испитиваном масом.

Због тога је извршено сулфидирање електроде под неоптималним условима при чему активна маса при оксидацији у стању 10 сама пуца и отпада са површине основе. Ово се дешава ако је сулфидни слој дебео (време сулфиди-

ања дуже од 2 h). Маса која у стању 10 отпада са површине у раствор, нанесена на подлогу која не дифрактује, даје дифракциону слику приказану на сл. 6.

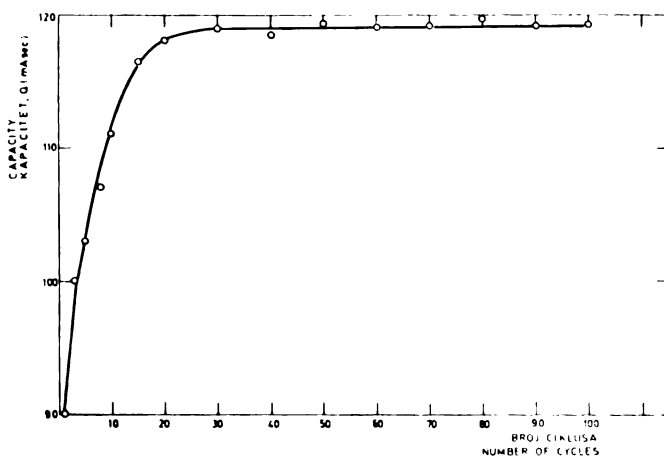


Слика 6 Figure
Рендгенска дифракциона слика за стање 10 анодне оксидације сулфида Ni
X-ray diffraction pattern of anodically oxidized Ni sulphide in state 10

На слици се уочава, при нижим вредностима θ углова благо развучени дифракциони максимум, који одговара облику γ -Ni OOH. Награђени оксид је аморфан и као такав погодан за активну масу никлене електроде.

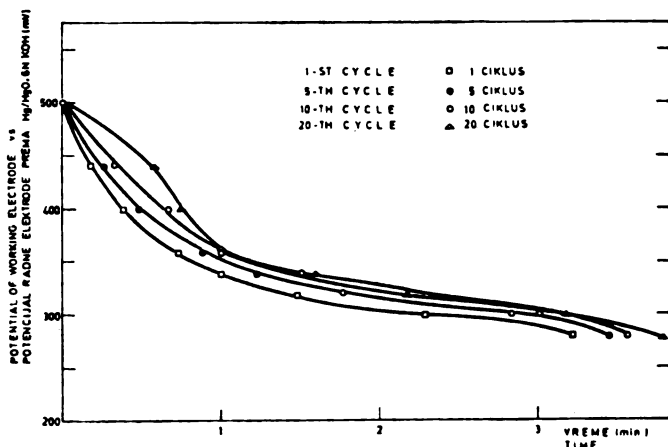
После анодне оксидације, површинске електроде су подвргнуте испитивању у више узастопних циклуса пуњења и пражњења, да би се видело њихово понашање у експлоатацији.

Пуњење и пражњење електрода током циклизирања вршено је при густини струје од $0,5 \text{ mA/cm}^2$. Зависност капацитета од броја циклуса приказана је на сл. 7.



Слика 7 Figure
Пораст капацитета позитивне активне масе са бројем циклуса
Capacity increase of positive active mass during cycle testing

Оваква зависност је потврђена на пет сулфидираних плочица. Запажа се стални пораст капацитета до двадесетог циклуса, после чега он задржава константну вредност за цело време испитивања. Ни после 100 узастопних циклуса пуњења и пражњења није дошло до смањења капацитета нити нарушавања електроде на неки други начин.



Слика 8 Figure

Криве пражњења за 1., 5., 10. и 20. циклус
Time — potential curves for 1st, 5th, 10th and 20th discharge cycle

Криве пражњења за поједине циклусе до двадесетог приказане су на сл. 8. Стални пораст капацитета до двадесетог циклуса могао би се протумачити на тај начин, да у површинском слоју не долази до потпуне оксидације сулфида у првом циклусу. Овај остатак се касније из циклуса у циклус постепено оксидише, доприносећи тако порасту капацитета постојеће активне масе. Овај процес се завршава до двадесетог циклуса што се одражава у каснијој уједначености капацитета. Обзиром на веома оштар троминутни режим пуњења и пражњења, може се закључити да је активна маса добијена на приказани начин квалитетна и отпорна на оштре режиме експлоатације.

S U M M A R Y

PRODUCTION OF POSITIVE-SURFACE NICKEL ELECTRODES
BY ANODIC OXIDATION OF SULPHIDIZED NICKEL

DUŠAN N. KEČA, JELICA D. MIŠOVIĆ, VELISLAV VIDOJKOVIĆ, and KONSTANTIN I. POPOVE

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, 11001 Belgrade

The behaviour of metallic nickel in saturated alkaline solution of Na_2S was studied. The conditions of sulphidization and anodization of nickel sulphide were investigated and determined. Electrodes coated in such a way were examined in many consecutive charging and discharging cycles. The possibility of producing positive electrodes for alkaline power sources is presented. X-Ray diffraction analyses have shown that NiS is being obtained in the sulphidization process in alkaline Na_2S solution. Upon anodic oxidation in 6N KOH, nickel sulphide is transformed into $\gamma\text{-NiOOH}$ via different unidentified phases. The hydroxide is being obtained in an amorphous form and is suitable for use as active mass in chemical power sources.

(Received 3 September 1975; Revised 10 January 1977)

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Федотьев, А. Алабышев, А. Ротинян, П. Вячеславов, П. Животинский, А. Гальбек, *"Прикладная электрохимия"*, Госхимиздат, Ленинград 1962, стр. 565
2. Д. Кеча, Д. Самолов, *"Уједињенј сулфидној сумњора на електрохемијски катализициј никла у алкалној средини"*, I Југословенски конгрес за индустријску хемију, Београд 1969

СИНТЕЗА И НЕКЕ ОСОБИНЕ ДИХАЛОГЕНО-ГЛИЦИНАТО- (ЕТИЛЕН-ДИАМИН)-КОБАЛТ(III)-КОМПЛЕКСА

ВЕЛИМИР Д. ЦАНИЋ и ВУКАДИН М. ЛЕОВАЦ

Институт за хемију, Природно-математички факултет, 21000 Нови Сад

(Примљено 26. септембра 1975; ревидирано 16. фебруара 1977)

Синтетизовани су дихалогено-глицинато-(етилендиамин)-кобалт (III)-комплекс опште формуле $[\text{Co}(\text{gly})\text{enX}_2]$, ($\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- и Br^-) и бромоглицинато-аква-(етилендиамин)-кобалт (III)-бромид. Флуоро- и бромоглицинато-аква-(етилендиамин)-кобалт (III)-комплекс су добијени из водене реакционе смешаног карбонато-комплекса и одговарајуће халогеноводоничне киселине, док је хлоро-комплекс добијен реакцијом алкохолне суспензије карбонато-комплекса и гасовитог хлороводоника. *cis*-Положај халогенидних јона у дихалогено-комплексима испитиван је на основу начина добијања и њихових реакција са KHCO_3 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и KNO_3 . Мерењем моларне проводљивости дихалогено-комплекса праћена је реакција акваације истих. На основу анализе инфра-црвених спектра испитиван је карактер неких кобалт-лиганд веза.

Shimura и сарадници¹ описали су синтезу неких неутралних Co(III) -комплекса, који поред глицина и етилен-диамина као бидентатних лиганата, садрже и неке монодентатне лиганде јачег лигандног поља, као што су нитро- и изотиоцијанато-група. С обзиром да у литератури нису описани неутрални Co(III) -комплекс, који би, поред поменутих бидентатних лиганата, садржавали и лиганде слабијег лигандног поља, као што су халогенидни јони, ми смо за циљ овога рада узели да испитамо могућност синтезе дихалогено-глицинато-(етилендиамин)-кобалт (III)-комплекса.

Проучавање ових једињења било би од интереса како са становишта метода синтезе, тако и са становишта природе метал-лиганд везе, изомерије и др.

Испитујући реакције халогеноводоничних киселина са карбонато-глицинато-(етилендиамин)-кобалтом (III)¹ успели смо да синтетизујемо дихалогено-глицинато-(етилендиамин)-кобалт (III)-комплекс, опште формуле $[\text{Co}(\text{gly})\text{enX}_2]$, ($\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^-). Дифлуоро-комплекс је добијен реакцијом воденог раствора карбонато-комплекса и флуороводоничне киселине на собној температури, а дихлоро-комплекс реакцијом алкохолне суспензије карбонато-комплекса и гасовитог хлороводоника. Ово једињење није могло бити добијено у воденој средини (аналого дифлуоро-комплексу) пошто при томе настаје хлоро-глицинато-аква-(етилендиамин)-кобалт (III)-хлорид, $[\text{Co}(\text{gly})\text{en}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] \text{Cl}$, чија је синтеза раније описана¹. Дибромоглицинато-(етилендиамин)-кобалт (III) је синтетисван загревањем раствора бромоглицинато-аква-(етилендиамин)-кобалт (III)-бромида, $[\text{Co}(\text{gly})\text{en}(\text{H}_2\text{O})\text{Br}] \text{Br}$ у концентрованој бромоводоничној киселини, који је добијен реакцијом чврстог карбонато-глицинато-(етилендиамин)-кобалта (III) и концентроване бромоводоничне киселине на собној температури.

Иzolовани халогено-кобалт (III)-комплекс су микро-кристалне супстанце љубичасте (дифлуоро- и бромоглицинато-аква-комплекс), односно зелене боје

(дихлоро- и дибромо-комплекс). Дифлуоро- и дибромо-комплекс су у води теже растворљиви, за разлику од дихлоро-комплекса који је у води лакше растворљив, и њихови водени раствори су, услед акваације, љубичасто обојени. Нерастворљиви су у органским растварачима (алкохолу, ацетону, бензолу и етру).

Резултати мерења моларне проводљивости водених раствора дихалогено-кобалт (III)-комплексних једињења, концентрације $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l на температури 20°C, (таблица I), указује на приметно присуство реакције акваације.

Као што се из таблице види, проводљивост се повећава са временом, што је свакако последица акваације, односно броја присутних јона у раствору. Наиме, види се да се дифлуоро-комплекс спорије аквацизује у односу на остала два дихалогено-комплекса. Другим речима, дифлуоро-комплекс показује нејспорију промену набоја, а тиме и броја присутних јона у раствору. Тако нпр. док се супституција једног јона хлора или брома молекулом воде врши самим растварањем комплекса, цотле је за исту супституцију флуора и отребно око 53 часа.

Добијена крајња вредност моларне проводљивости за дифлуоро- односно дихлоро-комплекс указује да се реакција акваације углавном завршава на „извлачењу” само једног јона халогена. У раствору, пак, дибромо-комплекса, који се од три сродна халогено-комплекса најлакше аквацизује, могло би се рећи да се у извесној мери замењује и други јон брома водом, при чему се успоставља следећа равнотежа, која је више померена на леву страну:

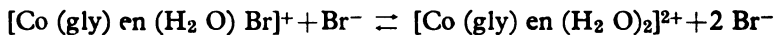


ТАБЛИЦА I TABLE

Моларна проводљивост дихалогено-кобалт (III)-комплекса
($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2$)

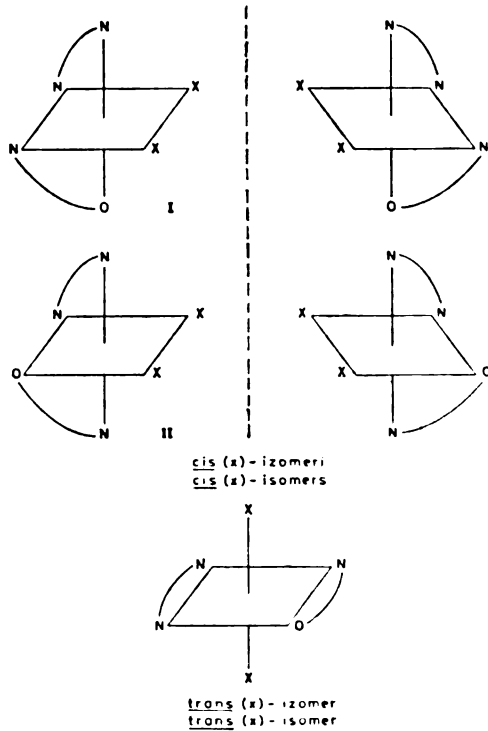
Molar conductivity of the dihalogenocobalt (III) complexes

Комплекс Complex	Време Time	Моларна проводљивост Molar conductivity
[Co (gly) en X ₂]	После растварања After dissolution	36,7
	После 53 часа After 53 hours	91,3
	После 58 часова After 58 hours	106,5 (конст.) (const.)
[Co (gly) en Cl ₂]	После растварања After dissolution	82,0
	После 5 минута After 5 minutes	96,6
	После 4,5 часова After 4.5 hours	122,6 (конст.) (const.)
[Co (gly) en Br ₂]	После растварања After dissolution	127,0
	После 4 часа After 4 hours	152,0 (конст.) (const.)
[Co (gly) en (H ₂ O) Br] Br	После растварања After dissolution	119,2
	После 2 часа After 2 hours	143,6 (конст.) (const.)

Из таблице I се, такође, види да је време потребно за постизање константне проводљивости, на датој температури, најдуже за дифлуоро-комплекс (58 часова), док је за остала два дихалогено-комплекса то време знатно краће (4 и 4,5 часова).

На основу тих података може се закључити да осетљивост халогена на присуство воде расте од флуора ка брому ($F \ll Cl < Br$), што је у сагласности са њиховим местом у спектрохемијској серији лиганата, као и раније добијеним подацима за аналоге комплексе².

С обзиром на положај халгенидних јона и различиту оријентацију бидентатног глицинског остатка, октаедарски дихалогено-глицината-(етилен-диамин)-кобалт (III)-комплекс могао би да егзистира у три геометријска изомерна облика. Једна од њих имао би јоне халогена у trans-положају и био би оптички инактиван, док би остала два изомера јоне халогена садржала у cis-положају. cis-Изомери би се, с обзиром на своју асиметрију, могли разложити у оптичке антипode, чиме се укупан број изомера повећава на пет (слика 1).



Slika 1 Figure
 Geometrijski izomeri $[Co(gly)enX_2]$
 Geometrical isomers of $[Co(gly)enX_2]$
 (X = F⁻, Cl⁻, Br⁻)

Имајући у виду чињеницу да је дифлуоро-, односно дихлоро-глицината-(етилен-диамин)-кобалт (III) комплекс добијен из одговарајућег карбонато-комплекса и да замена карбонато групе једновалентним киселинским оста-

цима, по правилу, тече са задржавањем *cis*-конфигурације³, може се и поставити да изолована комплексна једињења и у овом случају имају *cis* (конфигурацију). Да се координовани халогенидни јони, укључујући и јодид и брома у дибромо-комплекс, који је добијен из бромо-глицинато-аква-(етил-диамин)-кобалт (III)-бромида, налазе у *cis*-положају, показале су и реакције награђених дихалогено-кобалт (III)-комплекса са калијум-бикарбонатом калијум-оксалатом. При тим реакцијама добијени су, у сва три случаја, од ваљајући карбонато-, односно оксалато-кобалт (III)-комплекси¹, што би у случају *trans*-положаја халогенидних јона, без њиховог претходног прелазног стања, било немогуће.

Додатни доказ да се јони халогена налазе у *cis*-положају, добијен је реакцијом истих једињења са калијум-нитритом, при чему је настајао *cis*-динитро-глицинато-(етилен-диамин)-кобалт (III)-комплекс¹.

Снимљени електронски апсорпциони спектар добијеног динитро-кобалт (III)-комплекса има другу апсорпциону траку на 327 nm, што говори о *cis*-положају нитро-група у добијеном динитрокомплексу⁴.

На основу анализе инфрацрвених спектра синтетизованих комплексних једињења нађено је да су NH-валентне осцилације, које се налазе у опсегу 3328-3070 cm^{-1} , померене ка нижим фреквенцијама у односу на исте осцилације некоординованог јона глицина (3380-3340 cm^{-1} ; 3290 cm^{-1})⁵. Валентне осцилације (асиметричне и симетричне) карбоксилне групе, које се код изолованих комплекса налазе између 1660 и 1620 cm^{-1} , односно 1370 и 1360 cm^{-1} , такође померене у односу на исте у натријум-глицинату (1610 и 1415 cm^{-1})⁵. На основу овога може се закључити да везе Co-N и Co-O у синтетизованим комплексним једињењима имају карактер парцијалне ковалентне везе⁶.

Упоредјујући разлике у вредностима фреквенција између асиметричне и симетричне валентне осцилације карбоксилне групе код изолованих дихалогено-комплекса нашли смо да је та разлика код дифлуоро-комплекса највећа (300 cm^{-1}), што говори о већем степену ковалентности Co-O везе^{7,8} у том комплексу у односу на друга два дихалогено-комплекса.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Дифлуоро-глицинато-(етилен-диамин)-кобалт (III)

У полиетиленској чаши, у 10 ml воде, суспендује се 4,0 g карбонато-глицинато-(етилен-диамин)-кобалт (III)-монохидрата¹ и овоме, у капицама, уз мешање полиетиленском штапићем, дода 2,6 ml 40%-не флуороводоничне киселине. Добијени раствор љубичасте боје се, стално мешајући, упари на воденом купатилу скоро до сува. Томе се, потом, дода 10 ml H₂O, добро измеша и процеди. На филтру се супстанца испере са већом количном воде, затим алкохолем и етром. Принос 2,0 g (58,6%).

	Анализа:	Co, %	F, %
Израчунато за [Co (C ₂ H ₂ N ₂) (C ₂ H ₄ NO ₂) F ₂]:		25,50;	16,45
Нађено:		25,46;	16,20

Дихлоро-глицинато-(етилен-диамин)-кобалт (III)

У балону запремине 100 ml припреми се суспензија 2,0 g карбонато-глицинато-(етилен-диамин)-кобалт (III)-монохидрата¹ у 30 ml апсолутног етанола. Балон се затвори запушачем кроз који пролазе две цеви од којих једна служи за везу са атмосфером и налази се изнад нивоа суспензије, док је друга уроњена у суспензију и у вези је са балоном за развој водоника, који је добијан реакцијом чврстог натријумхлорида и концентрованог

сумпорне киселине. Снажна струја овог гаса уводи се у суспензију, која се меша магнетном мешалицом, око један сат и 30 минута, при чему долази до издвајања зелено обојене супстанце. Након завршене реакције, исталожена супстанца се цеђењем одвоја од матичног раствора, пренесе у чашу од 50 ml и прелије са 15–20 ml воде. Супстанца, која се у води мало раствара, одвоји се цеђењем од примеса које остају у раствору, опере са мало воде, затим алкохолом, и етром. Принос 1,1 g (52%).

Анализа:	Co, %	Cl, %	C, %	H, %
Израчунато за $[\text{Co} (\text{C}_2 \text{H}_5 \text{N}_2) (\text{C}_2 \text{H}_4 \text{NO}_2) \text{Cl}] \text{H}_2 \text{O}$:	20,90	25,14	17,02	4,25
Нађено:	20,72	24,98	17,35	3,86

Бромо-глицинатно-аква-(етилен-диамин)-кобалт (III)-бромид

На собној температури, уз мешање, раствори се 2,0 g карбонато-глицинатно-(етилен-диамин)-кобалт (III)-монохидрата¹ у 5 ml 48%-не бромоводоничне киселине. Добијени раствор се процеди и остави. Након четворочасовног стајања на собној температури, издвојени љубичаста микрокристални талог бромо-глицинатно-аква-(етилен-диамин)-кобалт (III)-бромида се процеди, испере на цедилу са 30 ml разблажене бромоводоничне киселине (1 : 1), затим са 10 ml смеше алкохол-вода (1 : 1), те чистим алкохолом и етром. Принос 1,7 g (62%).

Анализа:	Co, %	Br, %
Израчунато за: $[\text{Co} (\text{C}_2 \text{H}_5 \text{N}_2) (\text{C}_2 \text{H}_4 \text{NO}_2) (\text{H}_2 \text{O}) \text{Br}] \text{Br}$:	15,89;	43,08
Нађено:	15,83;	42,91

Дибромо-глицинатно-(етилен-диамин)-кобалт (III)

У 12 ml 48%-не бромоводоничне киселине, раствори се, на повишеној температури, 2,0 g бромо-глицинатно-аква-(етилен-диамин)-кобалт (III)-бромида, добијеног реакцијом бромоводоничне киселине и карбонато-глицинатно-(етилен-диамин)-кобалта (III)¹. Топло зелени раствор се процеди и остави у фрижидеру преко ноћи. Издвојени зелени кристали дибромо-глицинатно-(етилен-диамин)-кобалта (III) се одвоје цеђењем, исперу водом, те алкохолом и етром. Принос 1,1 g (57,8%).

Анализа:	Co, %	Br, %
Израчунато за: $[\text{Co} (\text{C}_2 \text{H}_5 \text{N}_2) (\text{C}_2 \text{H}_4 \text{NO}_2) \text{Br}_2]$:	16,70;	45,22
Нађено:	16,56;	45,11

Добијање карбонатно-, оксалатно- и динитро-глицинатно-(етилен-диамин)-кобалта (III) из дихалогено-глицинатно-(етилен-диамин)-кобалта (III)

Карбонато-глицинатно-(етилен-диамин)-кобалт (III)-комплекс је добијен реакцијом изолованих дихалогено-глицинатно-(етилен-диамин)-кобалт (III)-комплекса и калијум-бикарбоната у молском односу 1 : 3, загревањем реакционе смеше на воденом купатилу 40–50 минута, те хлађењем добијеног раствора у фрижидеру. При томе је из 1,0 g (4,3 mM) дифлуоро-глицинатно-(етилен-диамин)-кобалта (III) и 1,3 g (13 mM) калијум-бикарбоната, растворењих у 8 ml воде, добијено 0,70 g (61,8%) карбонатс-глицинатно-(етилен-диамин)-кобалта (III). У приближно истом приносу добијен је карбонато-комплекс и из друга два дихалогено-кобалт (III)-комплекса.

Оксалато-глицинатно-(етилен-диамин)-кобалт (III) је добијен реакцијом дихалогено-глицинатно-(етилен-диамин)-кобалта (III) и калијум-оксалата у молском односу 1 : 2 на повишеној температури, у времену од 15–20 минута, после чега је раствор хлађен до собне температуре. За реакцију је узимано по 2 mM дихалогено-кобалт (III)-комплекса и 4 mM калијум-оксалата, растворених у 6 ml воде, а комплекс је добијен у приносу од 65–68%.

Динитро-глицинатно-(етилен-диамин)-кобалт (III)-комплекс је добијен реакцијом изолованих дихалогено-кобалт (III)-комплекса и калијум-нитрита у молском односу 1 : 3, загревањем реакционе смеше на воденом купатилу у времену од 15–20 минута, након чега је раствор хлађен до собне температуре. За реакцију је узимано по 1,7 mM дихалогено-глицинатно-(етилен-диамин)-кобалт (III)-комплекса и 5 mM калијум-нитрита растворених у 8 ml воде. Динитро-комплекс је добијен у приносу од 68–70%.

Идентитет изолованих карбонато-, оксалато- и динитро-глицинатно-(етилен-диамин)-кобалт (III)-комплекса је утврђен анализом кобалта.

Аналитичке методе

За одређивање кобалта узорку се дода неколико капи разблажене сумпорне киселине у порцеланском, а у случају флуоро-комплекса у платинском лончићу и загрева, при чему се супстанца разложи. Сувом остатку се дода неколико капи концентроване сумпорне киселине и уз загревање преведе у кобалт-сулфат, који се раствори у води а затим кобалт одреди електрогравиметријски.

Флуор је, након дестилације, која је извођена на стандардни начин, одређиван титрацијом са $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Хлор и бром су одређивани потенциометријски сребро-нитратом, пошто је претходно супстанца растворена у врућој води и овај раствор охлађен на собној температури.

Моларна проводљивост и инфрацрвени спектри

Моларна проводљивост $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ водених раствора супстанци је мерена кондуктометром типа МА 5961, „Искра” — Крањ, на температури 20°C .

Инфра-црвени спектри снимани су помоћу Perkin-Elmer Model 457 Infracord спектрофотометра применом калијум-бромидне технике.

S U M M A R Y

SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF DIHALOGENOGLYCINATOETHYLENEDIAMINECOBALT (III) COMPLEXES

VELIMIR D. CANIĆ and VUKADIN M. LEOVAC

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Novi Sad University, 21000 Novi Sad

The dihalogenoglycinatoethylenediaminecobalt (III) complexes $[\text{Co}(\text{gly})_n\text{X}_2]$, ($\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- and Br^-) and bromoglycinatoaquoethylenediaminecobalt (III) bromide have been obtained. The fluoro and bromo-complexes were prepared from the aqueous solution of the reaction mixture containing the analogous carbonato complex and the corresponding hydrohalogen acid, while the chloro-complex was obtained by the reaction between the alcoholic suspension of the carbonato-complex and gaseous hydrogen chloride. *cis*-Configuration of halogen ions in dihalogen complexes has been determined by means of the way of their preparation and of their reactions with KHCO_3 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ and KNO_2 . By measuring the conductivity of the dihalogen-complexes, the reaction of their aquation was followed. On the basis of IR spectral analysis the character of some cobalt-ligand bonds was investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Matsuoka, J. Hidaka and Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1257 (1966).
2. F. Basolo, W. R. Matoush and R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4883 (1956).
3. А. А. Гринберг, „Введение в химию комплексных соединений”, „Химия”, Москва, 1966, стр. 166.
4. Y. Shimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5079 (1951).
5. B. Dupuy et C. Garrington-Lagrange, *J. Chim. Phys.*, **62**, 1359 (1965).
6. М. Б. Ђелап, Д. Ј. Радановић, Т. Ј. Јањић и М. Ј. Малинар, *Гласник Хем. друштва Београд*, **32**, 417 (1967).
7. A. Rosenberg, *Acta. Chem. Scand.*, **11**, 1390 (1957).
8. D. Segnini, C. Curran and J. V. Quagliano, *Spectrochim. Acta*, **16**, 540 (1960).
9. W. Selig, *Analyst*, **93**, 118 (1968).

ИСПИТИВАЊЕ ПРОПИОНАТНИХ, ФТАЛАТНИХ И БЕНЗОАТНИХ КОМПЛЕКСА ЦЕРИЈУМА (III)

ТЕРЕЗИЈА М. ШУРАЊИ и ВЕЛИМИР Д. ЦАНИЋ

Институт за хемију Универзитета у Новом Сагу, 21000 Нови Саг

(Примљено 26. августа 1975; ревидирано 4. марта 1977)

Испитиван је састав и одређене су константе стабилности комплекса које Се (III) јон гради са пропионском, фталном и бензоевом киселином у киселој и неутралној средини. Испитивања су вршена потенциометријском титрацијом и показано је да се у киселој средини граде комплекси састава Се А и Се А₂. У неутралној средини Се (III) јон гради са пропионском и бензоевом киселином тешко растворни комплекс Се С₂ Н₅ СОО (ОН)₂, односно Се С₆ Н₅ СОО (ОН)₂, док са фталном киселином гради кинетички нестабилни комплекс састава Се С₆ Н₄ С₂ О₄ (ОН) и талог Се С₆ Н₅ С₂ О₄ (ОН)₂.

Се (III)-пропионатне комплексе су испитивали Powell и сарадници¹ рН-метријски и они су запазили настајање два комплекса, Се С₂ Н₅ СОО²⁺ и Се (С₂ Н₅ СОО)₂⁺, док настајање хидроксо-пропионатних комплекса нису констатовали. Се (III)-фталатне комплексе су испитивали Krishnamurthy и Prasad² рН-метријском титрацијом и они су такође нашли само два комплекса, Се (С₆ Н₄ С₂ О₄)⁺ и Се (С₆ Н₄ С₂ О₄)₂⁻. О Се (III)-бензоатним комплексима нисмо нашли податке. Ми смо испитивали састав и стабилност комплекса које Се (III) јон гради са пропионском и фталном киселином у киселој и неутралној средини сматрајући да се поред којплекса састава Се А_n граде и комплекси састава Се А_n (ОН)_m^{*}. Такође смо желели да испитиамо састав и стабилност комплекса које Се (III) гради са бензоевом киселином и киселој и неутралној средини.

Апстракт

Вршили смо потенциометријску титрацију смесе Се (NO₃)₃, НА, HNO₃ и Na NO₃ на 298 ± 0,2 К. За мерење потенцијала је коришћена стаклена електрода „Radiometer” G 202 С и дигитални рН-метар „Radiometer” тип рНМ 52. Као референтна електрода служила је Ag/Ag Cl електрода³ у Ag NO₃. Коришћен је Wilhelm-ов мост⁴, а за термостатирање термостат производње VEB Prüfgeräte-Werk Medingen, Дрезден, тип NB са парафинским уљем.

Раствори су мешани азотом. Азот је пречишћаван пропуштањем кроз 10%-ни раствор Na OH, 10%-ни раствор H₂ SO₄ и на крају кроз 0,1 M Na NO₃.

Припремање раствора

Раствор Се (NO₃)₃ р. а., В. Д. Н. је стандардизован таложењем у облику Се₂ (С₂ О₄)₃ и мерењем као Се₂ О₃.

Раствор натријум-хидроксида је припремљен по Sørensenу. Концентрација раствора је одређена потенциометријски стандардним раствором азотне киселине и оксалном киселином.

* А = пропионат, односно фталат јон

Раствор азотне киселине р. а., Merck, је стандардизован потенциометријском титрацијом Na CO_3 . Тачка еквиваленције је одређена Гран-овим дијаграмом⁶.

Коришћена је пропионска киселина р. а., Carlo Erba. Концентрација раствора одређена титрацијом стандардним раствором хидроксида.

Фтална киселина, р. а., Carlo Erba, је такође стандардизована титрацијом натријум-хидроксидом. Раствор веће концентрације је припремљен растварањем калијум-бифтал р. а., Merck, у одређеној количини азотне киселине.

Бензоева киселина, р. а., Argon-Łódź, је прекристалисана и сушена на 403 К у п. тинском суду. Киселина је коришћена као примарни стандард.

Садржај раствора Na NO_3 је одређен управљањем и сушењем на 423 К.

Мерење потенцијала

Сва мерења су вршена у растворима сталне јонске јачине. Испитивања су вршена мерењем потенцијала система стакл. електр. | S || 0,01 M Ag NO_3 , 0,09 M Na NO_3 | Ag Cl, A

Испитивани раствори су садржавали одређену количину $\text{Ce (NO}_3)_3$, киселине лиганда, HA (0,004, 0,008, односно 0,012 M Ce (III) и 0,1 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{ COOH}$; 0,003, 0,009 односно 0,009 M Ce (III) и 0,045 M $\text{C}_6\text{H}_4 (\text{COOH})_2$; 0,001, 0,002, односно 0,01 M Ce (II) и 0,02 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{ COOH}$), 0,01 M HNO_3 и толико Na NO_3 да јонска сила раствора буде 0. Киселост раствора је смањивана додавањем стандардног раствора Na OH .

Под претпоставком да су фактори активности константни можемо писати

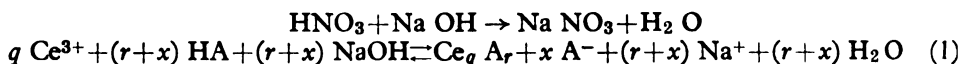
$$E = E_0 + 59,16 \log C_{\text{H}} + E_j$$

где је E_0 разлика стандардног потенцијала стаклене електроде и потенцијала Ag/Ag Cl електроде, а E_j је потенцијал додирне фазе S/0,01 M Ag NO_3 , 0,09 M Na NO_3 .

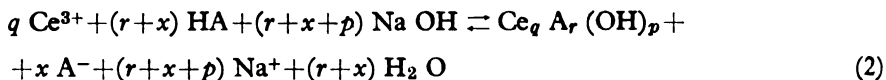
Пошто се потенцијал стаклене електроде мења у току употребе, E_0 и E_j су одређивани за сваки испитивани раствор графичком методом⁶ из података титрације када је дисоцијација киселине — лиганда сузбијена присуством азотне киселине.

Хемијске равнотеже и састав комплекса

У току титрације смеше $\text{Ce (NO}_3)_3$, HA и HNO_3 раствором натријум-хидроксида одигравају се следеће реакције



Када цела количина лиганда киселине изреагује са Na OH на кривој титрације се јавља скок. Уколико количина натријум-хидроксида која се утроши до скока, није еквивалентна укупној количини азотне киселине и киселине — лиганда, поред горњих реакција врши се и следећа реакција



Вишак утрошеног хидроксида у односу на присутну количину азотне киселине и киселине — лиганда, одговара количини у комплекс уграђених OH^- јона. Вишак утрошеног хидроксида у односу на присутну количину Ce (III) јона представља број OH^- група уграђених у комплекс.

Уграђивање OH^- група у комплекс врши се у оном интервалу рН-вредности где долази до хидролизе Ce (III) јона. Из овог разлог испитивање састава и стабилности комплекса $\text{Ce}_q \text{ A}_r$ врши се у оној области рН где још не долази до хидролизе катјона.

Просечан састав комплекса одређује се израчунавањем просечног броја аниона лиганда везаних за катјон метала, \bar{r} ⁷. Ова вредност се одређује из израза⁸:

$$\bar{r} = \frac{C_{\text{NaOH}} + C_{\text{H}} - C_{\text{HNO}_3} - C_{\text{OH}} - K/C_{\text{H}} (C_{\text{HA}}^0 + C_{\text{HNO}_3} + C_{\text{OH}} - C_{\text{NaOH}} - C_{\text{H}})}{C_{\text{Ce}}^0}$$

где је са K обележена константа дисоцијације лиганда — монобазне киселине, C_{NaOH} је концентрација додатог натријумхидроксида у раствору, C_{HNO_3} је концентрација азотне киселине, C_{HA} је укупна количина киселине — лиганда, C_{Ce} је укупна концентрација Се (III) јона у раствору, а C_{H} је концентрација H^+ јона у раствору.

Просечан број аниона лиганда, \bar{r} , у случају лиганда — двобазне киселине израчунава се из израза

$$\bar{r} = \frac{C_{\text{NaOH}} + C_{\text{H}} - C_{\text{HNO}_3} - C_{\text{OH}} - C_{\text{A}} \cdot (C_{\text{H}}/K_2 + 2)}{2C_{\text{Ce}}^0}$$

где је са C_{A} обележена концентрација слободних јона лиганда (A^{2-}) а K_1 и K_2 су прва и друга константа дисоцијације лиганда — двобазне киселине.

Концентрација слободних јона лиганда, C_{A} , у свакој тачки титрације налази се у случају, лиганда монобазне киселине из једначине⁸

$$C_{\text{A}} = K/C_{\text{H}} (C_{\text{HA}}^0 + C_{\text{HNO}_3} + C_{\text{OH}} - C_{\text{NaOH}} - C_{\text{H}})$$

а у случају лиганда — двобазне киселине

$$C_{\text{A}} = \frac{K_1 \cdot K_2}{C_{\text{H}} \cdot (2C_{\text{H}} + K_1)} \cdot (2C_{\text{HA}}^0 + C_{\text{HNO}_3} + C_{\text{OH}} - C_{\text{NaOH}} - C_{\text{H}})$$

где је C_{HA}^0 А укупна концентрација лиганда — двобазне киселине.

На основу функције формирања⁷ можемо да одредимо врсте комплекса које егзистирају у раствору при одређеним условима.

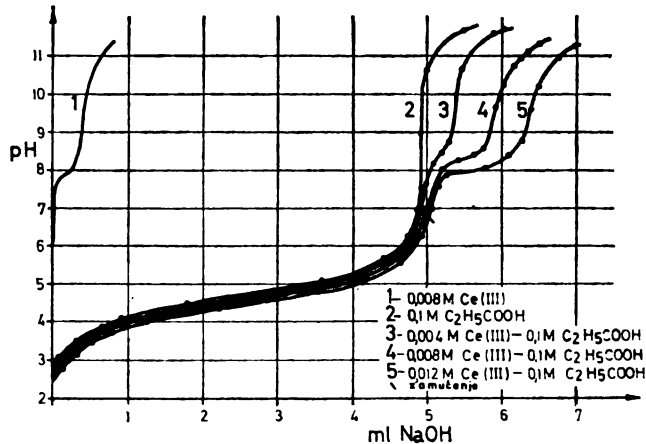
Резултати и дискусија

За израчунавање \bar{r} потребно је познавати вредности константи дисоцијације киселина — лиганда при датим условима. Константе дисоцијације киселина смо одредили титрацијом раствора киселине стандардним раствором натријум-хидроксида. За константе дисоцијације датих киселина при $\mu=0,1$ (NaNO_3) и на $298 \pm 0,2$ К добили смо вредности:

За $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	$\log K = 4,617$
За $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$\log K = 3,981$ и
За $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	$\log K_1 = 2,675$
	$\log K_2 = 4,827$

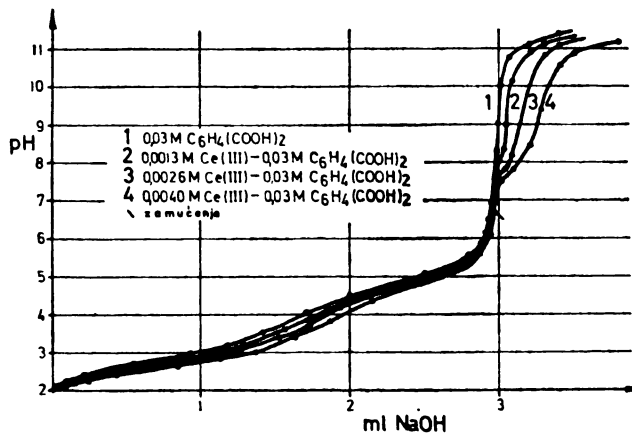
Вредности константи дисоцијације фталне киселине израчунали смо методом Schwarzenbacha⁹.

Са слике 1—3 се види да Се (III) гради комплекс са наведеним киселинама и да се при $\text{pH}=6$ у комплексе уграђују и OH^- групе. Из података титрације (из вишка утрошеног хидроксида у односу на присутну количину лиганда и азотне киселине) израчунао је број OH^- јона уграђених у комплексе.



Слика 1 Figure

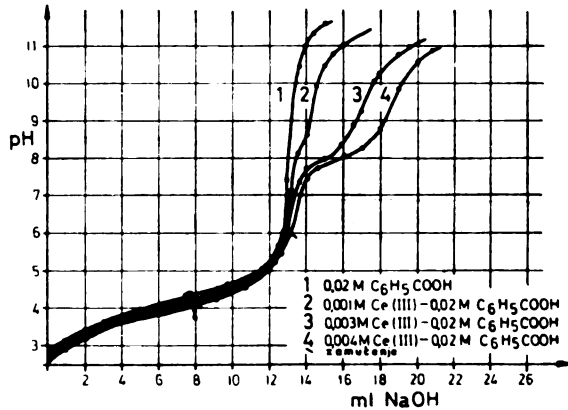
Титрационе криве добивене при потенциометријским титрацијама Се (III)-нитрата, пропионске киселине и меша пропионске киселине и Се (III)-нитрата натријум-хидроксидам
Potentiometric titration curves of Ce(III) nitrate solution, propionic acid and propionic acid — Ce(III) nitrate mixtures with sodium hydroxyde



Слика 2 Figure

Титрационе криве добивене при потенциометријским титрацијама фталне киселине и меша фталне киселине и Се (III)-нитрата натријум-хидроксидам
Potentiometric titration curves of phthalic acid and phthalic acid — Ce(III) nitrate mixtures with sodium hydroxyde

При титрацији смеша $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ јавља се замућење при $\text{pH} \sim 6,8$. Ради испитивања састава насталог талога у раствор састава $0,008\text{ M}$ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $0,1\text{ M}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $0,01\text{ M}$ HNO_3 и $0,042\text{ M}$ NaNO_3 додаван је



Слика 3 Figure

Титрационе криве добивене при потенциометријском титрацијама бензојеве киселине и смеша бензојеве киселине и $\text{Ce}(\text{III})$ -нитрата натријум-хидроксидам

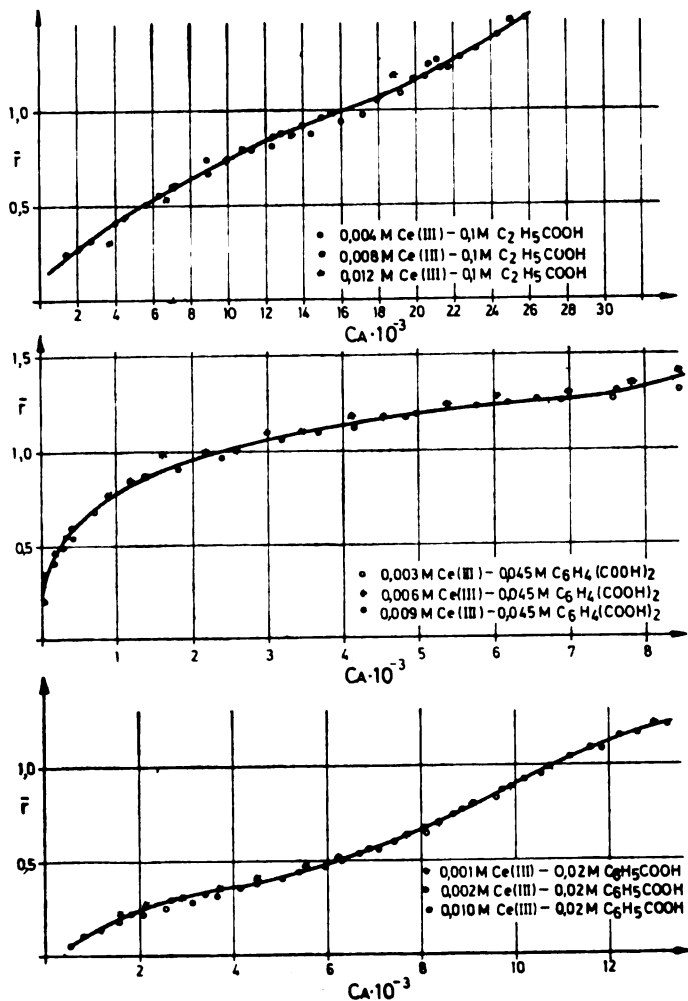
Potentiometric titration curves of benzoic acid and benzoic acid - $\text{Ce}(\text{III})$ nitrate mixtures with sodium hydroxyde

раствор натријумхидроксида за око 5% мање од еквивалентне количине у односу на присутну количину пропионске и азотне киселине ($\text{pH} \sim 7,8$). Раствор је процеђен и талог испиран са дестилованом водом. Талог је затим осушен на 383 K . Састав талога је одређен на тај начин, што је одређена количина талога жарена до Ce_2O_3 , док је у другом делу талога одређен садржај угљеника елементарном анализом.

Са пропионском киселином $\text{Ce}(\text{III})$ гради тешко растворљиви комплекс $\text{Ce C}_2\text{H}_5\text{COO}(\text{OH})_2$. Поред овог комплекса гради се у приближно еквивалентној количини и $\text{Ce}(\text{OH})_3$, зато је однос $\text{OH}^-/\text{Ce}(\text{III})$ у насталом талогу 2,4. Изоловани талог садржи 63,6% Ce и 6,0% C што одговара дихидроксо-пропионату и $\text{Ce}(\text{OH})_3 = 1 : 1$ (теор. вредност 63,9% Ce и 8,2% C).

При титрацији смеша $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ јавља се замућење око $\text{pH} 6$. Раствору састава $0,002\text{ M}$ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $0,02\text{ M}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $0,01\text{ M}$ HNO_3 и $0,078\text{ M}$ NaNO_3 додаван је раствор натријумхидроксида до $\text{pH} 7,7$ (око 5% мање од еквивалентне количине у односу на присутну количину бензојеве и азотне киселине) и настали талог је изолован ради одређивања састава. Утврђено је да је тешко растворљиви комплекс састава $\text{Ce C}_6\text{H}_5\text{COO}(\text{OH})_2$. На основу вишка утрошеног хидроксида нађен је однос $\text{OH}^-/\text{Ce}(\text{III}) = 1,92 - 2,08$. Анализом је нађено да изоловани комплекс садржи 44,3% Ce и 28,8% C , док теоријски садржај ових елемената у $\text{Ce C}_6\text{H}_5\text{COO}(\text{OH})_2$ износи 47,4% Ce и 28,5% C .

При титрацији смеше $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ јавља се замућење при $\text{pH} \sim 6,8$. На основу анализе титрационих кривих и издвојеног талога утврђено је да фтална киселина са $\text{Ce}(\text{III})$ јоном гради кинетички мање стабилан комплекс $\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ и тешко растворни $\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2$. Овај последњи комплекс је изолован. Нађено је да садржи 41,6% Ce (теор. вредн. је 41,3%) и 26,3% C (теор. 28,5%). Из раствора састава 0,004 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ —0,03 M фталат 23% $\text{Ce}(\text{III})$ се исталожило као $\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2$.



Слика 4 Figure

Зависност \bar{r} од C_A за системе $\text{Ce}(\text{III})$ -пропионска киселина, $\text{Ce}(\text{III})$ — фтална киселина и $\text{Ce}(\text{III})$ — бензоева киселина

Dependence of \bar{r} on C_A for the $\text{Ce}(\text{III})$ — propionic acid, $\text{Ce}(\text{III})$ — phthalic acid and $\text{Ce}(\text{III})$ — benzoic acid systems

При рН вредностима испод 6 све киселине граде једнојезгричне комплексе Ce A и Ce A₂ (сл. 4). Стабилност ових комплекса смо одредили методом Rossotti — Rossotti-ја¹⁰ из података титрације у интервалу рН 2—4 где још сигурно не долази до уграђивања OH⁻ јона у комплекс. Из овог разлога концентрације OH⁻ јона (C_{OH}) у изразима за \bar{r} и C_A је занемаривана. За константе стабилности наведених комплекса при $\mu=0,1$ (Na NO₃) и на 298 ± 0,2 K добили смо следеће вредности:

Ce A	log β ₁₁	Ce A ₂	log β ₁₂
Ce C ₂ H ₅ COO ²⁺	2,18	Ce (C ₂ H ₅ CCO) ₂ ⁺	3,56
Ce C ₆ H ₄ C ₂ O ₄ ⁺	3,45	Ce (C ₆ H ₄ C ₂ O ₄) ₂ ⁻	5,25
Ce C ₂ H ₅ COO ²⁺	1,89	Ce (C ₂ H ₅ COO) ₂ ⁺	3,71

Powell и сарадници¹ су за константе стабилности пропионатних комплекса при $\mu=0,1$ (Na ClO₄) и на 293 K нашли вредности log β₁₁=2,05 и log β₁₂=3,28. Постојање хидроксо-пропионатних комплекса ови аутори нису регистровани.

Krishnamurthy и Prasad² су за константе стабилности Ce (III)-фталатних комплекса при $\mu=0,1$ (Na ClO₄) и 303 K добили вредности log β₁₁=3,96 и log β₁₂=7,12. Настајање хидроксо-фталатних комплекса поменути аутори нису констатовали. Њихова испитивања су вршена при рН-вредностима изнад 4 и занемаривање постојања хидроксо-фталатних комплекса је морало утицати на вредности њихових константи стабилности.

S U M M A R Y

INVESTIGATION OF COMPLEX COMPOUNDS OF THE Ce (III) ION AND PROPIONIC, PHTHALIC AND BENZOIC ACIDS

TERÉZIA M. SURÁNYI and VELIMIR D. ČANIĆ

Institute of Chemistry, Novi Sad University, 21000 Novi Sad

Investigation of composition and stability constants of complexes of the Ce (III) ion with propionic, phthalic and benzoic acids in acidic and neutral media was carried out as potentiometric titrations. It was shown that Ce (III) ions in acidic media form complexes of types Ce A and Ce A₂. In neutral media Ce (III) ions form with propionic and benzoic acids insoluble complexes Ce C₂ H₅ COO (OH)₂, *i. e.* Ce C₆ H₄ C₂ O₄ (OH)₂. Ce (III) ion forms with phthalic acid a kinetically unstable complex Ce C₆ H₄ C₂ O₄ (OH) and an insoluble complex Ce C₆ H₄ C₂ O₄ (OH)₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Powell, R. S. Kolat and G. S. Paul, *Inorg. Chem.*, **3**, 518 (1964).
2. M. Krishnamurthy and N. S. Krishna Prasad, *Indian J. Chem.*, **4**, 316 (1966).
3. A. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 646 (1934).
4. W. Forsling, S. Hietanen, and L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, **6**, 901 (1952)
5. G. Gran, *Analyst*, **77**, 661 (1952).
6. N. Ingri, G. Lagerström, M. Frydman and L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1034 (1957)
7. J. Bjerrum, "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution", P. Haase and Son, Copenhagen, 1957, str. 20.
8. T. M. Šuranji and T. F. A. Kiš, *Review of Research of Science — University of Novi Sad*, **2**, 54 (1972).
9. G. Schwarzenbach and H. Ackermann, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 1029 (1948).
10. F. J. C. Rossotti and H. S. Rossotti, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1166 (1955).

E R R A T A

У чланку В. М. Мићовића и сарадника
књига 41, свеска 9—10, страна 335 исправити:

13. ред одоздо	стоји	треба
9. „ „	гранања	рачвања
8. „ „	разгранат	рачваст
7. „ „	гранање	рачвање
	разгранатости	рачвања

NOTE PRÉLIMINAIRE - ПРЕТХОДНО САОПШТЕЊЕ

THE INFLUENCE OF ABSORBED HYDROGEN ON THE ANODIC DISSOLUTION OF IRON

LAZAR Ž. VORKAPIĆ and DRAGUTIN M. DRAŽIĆ

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

(Received 28 March 1977)

The anodic dissolution of Armco and zone refined iron was studied in acidic sodium sulfate solutions at pH ranging from 0.3 to 2 before and after a prolonged cathodic evolution of hydrogen. It was shown that cathodic pretreatment increases the anodic dissolution rate and changes the diagnostic criteria for the evaluation of the reaction mechanism from $b_a=40$ mV to $b_a=30$ mV and from $n_{OH^-}=1$ to $n_{OH^-}=1.6$. These findings suggest that one of the possible reasons why different diagnostic criteria for iron dissolution reaction were obtained by different authors could be the inadequately controlled cathodic polarization of iron prior to the measurements and the difference in the amounts of the absorbed hydrogen. Also, the prolonged cathodic polarization might have a negative effect on the corrosion stability of iron.

The rate of the anodic dissolution of iron is known to depend on the properties of iron electrode and composition of the solution. However, even though many authors formerly studied this reaction under rather carefully controlled conditions (e. g. purity of the solution etc.) the experimentally obtained results turned out to be discrepant. Most of them could be grouped into two groups according to the values of the two main diagnostic criteria: anodic Tafel slope, b_a , and reaction order with respect to OH^- ions, n_{OH^-} . The situation with $b_a=40$ mV and $n_{OH^-}=1$ was interpreted in terms of the reaction mechanism suggested by Bockris, Dražić and Despić¹, while that with $b_a=30$ mV and $n_{OH^-}=1.55$, was explained by the mechanism proposed by Heusler². Eichkorn and Lorenz³ subsequently showed that the discrepancy of the experimentally obtained diagnostic criteria and reaction mechanisms might originate from differences in internal mechanical stresses of the iron examined.

The purpose of this communication is to show that such alterations can be induced not only by the mechanical means but also by cathodic hydrogen evolution on the iron electrode.

EXPERIMENTAL

The zone refined iron used in the previously reported experiments⁴ and Armco iron were the materials for the electrodes. Zone refined iron electrodes were made of a 0.1 mm foil with a total surface area of 0.25 cm², while Armco iron electrodes were machined into cylinders 1 mm in diameter with a working surface area of 0.2 cm². After fixing into appropriate Teflon holders, the electrodes were washed with ethanol. The electrolyte was a mixture of H₂SO₄ and

Na_2SO_4 in water, with a total concentration of 0.5 M. The solution pH was varied between 0.3 and 2 by changing the acid to salt ratio. Distilled water and analytical reagent grade chemicals were used for solution preparation. An all-glass, two compartment cell was used, as usual for this type of measurement. Purified hydrogen was used for flushing the cell prior and during the experiments. Stationary state galvanostatic method for obtaining anodic polarization curves was used. All the potentials were corrected for IR drop and expressed on standard hydrogen scale.

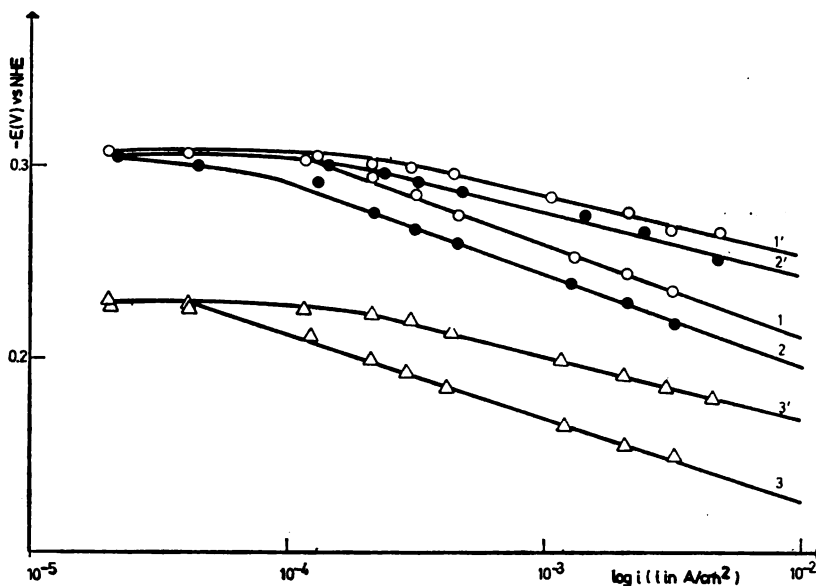


Figure 1. Anodic polarization curves for ARMCO iron in $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.5 M solutions of pH 0.3, 1.7 and 2.0 respectively. Curves 1, 2 and 3 for the electrodes polarized only anodically. Curves 1', 2' and 3' for the same electrodes pre-polarized cathodically with 136 mA cm^{-2} for 50 minutes.

RESULTS AND DISCUSSION

The anodic Tafel lines for Armco iron at pH 0.3, 1.7 and 2.0 are presented in Fig. 1 (curves 1, 2 and 3). They were obtained when the electrodes were polarized only anodically after immersion into the solution and achieving stationary corrosion potential (in 5–10 min.). Short cathodic polarizations as usually applied for obtaining cathodic Tafel lines did not affect the subsequent anodic behavior. However, when a cathodic polarization with 136 mA cm^{-2} for 50 minutes was applied to each specimen after recording the first anodic polarization curve and the specimens again polarized anodically, curves 1', 2' and 3' were obtained.

As can be seen, the prolonged cathodic pretreatment changes considerably the anodic behavior. The anodic dissolution rate is increased, Tafel slopes are changed from 40 mV to 30 mV, reaction orders increased from $n_{\text{OH}^-} = 1$ to 1.6. Practically identical results were obtained with zone refined iron.

Two important conclusions can be drawn from these results. Firstly, the prolonged cathodic polarization decreases the corrosion stability of iron (*i. e.* care should be taken not to apply a cathodic protection current density higher than the actually necessary one). Secondly, the changes in the dissolution mechanism can be

induced by the cathodic treatment (probably under the influence of the absorbed hydrogen). A more detailed experimental and theoretical analysis of these effects will be given in a subsequent paper.

Acknowledgement. The authors wish to acknowledge the financial support of the Research Fund of SR Serbia.

REFERENCES

1. J. O'M. Bockris, D. M. Dražić, A. R. Despić, *Electrochim. Acta*, **4**, 325 (1961)
2. K. E. Heusler, *Z. Elektrochem.* **62**, 582 (1958)
3. W. J. Lorenz, G. Eichkorn, L. Albert, H. Fischer, *Electrochim. Acta*, **13**, 173 (1968)
4. J. O'M. Bockris, D. M. Dražić, *Ibid.*, **7**, 293 (1962)

ИЗВОД

УТИЦАЈ АПСОРБОВАНОГ ВОДОНИКА НА АНОДНО РАСТВОРАЊЕ ГВОЖЂА

ЛАЗАР Ж. ВОРКАПИЋ и ДРАГУТИН М. ДРАЖИЋ

Институт за електрохемију ИХТМ и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитивано је анодно растварање Ag_{20}SO и зонски рафинисаног гвожђа у киселом раствору Na_2SO_4 у областа рН од 0,3 до 2 при и после дужег катодног издвајања водоника. Показано је да претходна катодна поларизација повећава брзину анодног растварања и мења дијагностичке критеријуме за механизам реакција од $b_a=40\text{ mV}$ у $b_a=30\text{ mV}$ и $\log i^-=1$ у $\log i^-=1,6$. Ови резултати указују да је један од разлога за различите дијагностичке критеријуме добијене у прошлости од различитих аутора различита историја електрода у погледу катодне поларизације и разлике у количини апсорбованог водоника. Продужена катодна поларизација може имати негативне последице на корозиону постојаност гвожђа.

(Примљено 28. марта 1977)

ЖИВОТ И РАД МИЛОЈА М. СТОЈИЉКОВИЋА 1873—1962

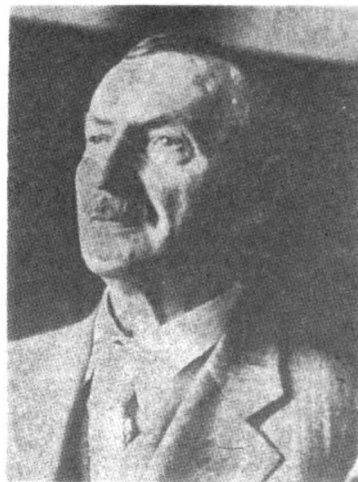
СЛОБОДАН М. РИСТИЋ

Институт за физичку хемију Природно-Математичког Факултета, Београд

Милоје М. Стојиљковић, физикохемичар, Београд 1873 — Београд 1962. Завршио Велику школу у Београду. Наставља школовање у Лајпцигу и Женеви. Докторат философије „Испитивања оптичке активности амил-алкохола и амил-бензоата” одбрано у Женеви 1902. Доцент на Великој школи у Београду 1903. Ванредни професор Универзитета у Београду 1921, редовни професор 1927. Оснивач Физикохемичког завода Филозофског факултета (1908) где је и предавао предмет Физичка хемија. Научно истраживачка делатност М. С. обухвата испитивања калоричности и састава угљева, електроаналитику, сахариметрију, ротациону дисперзију и др. Секретар Српског хемијског друштва. Био је активан у популаризацији науке. Учесник ратова 1912. и 1914—18. Рез. потпуковник, носилац ордена белог орла са мачевима.

У заукталом темпу нашег савременог живота, готово и незапажено, недавно се навршило пуних петнаест година од смрти др Милоја Стојиљковића, дугогодишњег професора Физичке Хемије на некадашњем Филозофском факултету (сада Природно-математичком Факултету) Универзитета у Београду. Имајући у виду значајну чињеницу да је пок. професор Стојиљковић током више од четири деценије активно радио на пољу Физичке Хемије, најпре као наставник некадашње Београдске Велике Школе, а затим и Београдског Универзитета, при чему је велик број наших потоњих наставних и научноистраживачких нараштаја прошао како кроз теоријску тако и практичну наставу физичке хемије, онакву каква је она у нас била организована током тог периода, писац ових редака осећа као свој дуг да мање *по* дужности, али више *из* дужности, прикаже личност проф. Стојиљковића, као и битне појединости из његовог рада као првог, правог физикохемичара у Србији, па можда и у Југославији.

Забележимо овде најпре један кратак извадак из белешке која се појавила у дневној штампи пре петнаест година: „У понедељак, 12. фебруара 1962. године на једном одељењу Војно-медицинске болнице у Београду, преминуо је услед последица јаче контузије лобање приликом пада за време поледице, др Милоје Стојиљковић, редовни професор Београдског Универзитета, у пензији” . . . и даље: . . . „Били су то само изузетни случајеви, када је овај узорни универзитетски наставник, скромни научник, велики родољуб, остављао свој Физикохемички Завод, којег је он и основао (1908), да би и на другим пољима Старе Србије, Македоније, или чак под бедемима Једрена



(1912), али и по мочварама Мале Аде код Београда (1914), одано служио Земљи и Нацији". Чин резервног пешадијског потпуковника, орден белог орла са мачевима, као и зацељена рана на шаки десне руке (којом је држао свој официрски револвер при заробљавању једне групе Аустријанаца на Ади), били су му добро заслужена признања и сећања, о којима је говорио ретко и само најближима.

ПРОФЕСОР МИЛОЈЕ М. СТОЈИЉКОВИЋ родио се у Београду, 7/20 септембра 1873. године, од оца Милана, трговца, и мајке Јелисавете, домаћице. Основну школу, гимназију, и Велику Школу (Природно-математички одсек) завршио је такође у Београду. После (са одличним успехом) завршене Велике Школе провео је на дужности предавача шк. 1896/7 годину у Гимназији у Свилајнцу. Затим, разрешен те дужности, наставља о свом трошку, даље школовање и усавршавање, на Универзитетима у Лајпцигу и Женеви. Већ током свог иностраног студентовања истицао се дружељубљем и марљивошћу, па је као такав био и председник Српског академског друштва „Вила” у Женеви (1900/1). У то време, он је умео добро да искористи све прилике да слуша предавања и ради код тада водећих светских физикохемичара, какви су били Wilhelm Ostwald, J. H. van't Hoff, W. Nernst, Ph. A. Guye, и др. Докторат филозофије-Физикохемијска група наука положио је (1902) код Philippe A. Guye-a, једног од заснивача Физичке Хемије код Француза и оснивача познатог часописа Journal de Chimie Physique (који и сада излази у Паризу, као званична публикација Француског Физикохемијског друштва).

Као млад доктор, Стојиљковић се враћа у Србију, где је после доста ишчекивања и сачекивања, године 1903. изабран и постављен за доцента на Великој Школи. Приликом подизања Велике Школе на ступањ Универзитета (1905), преузет је за доцента Универзитета. Због немирних прилика у земљи и ратова, ванредни професор постао је тек 1921. године, а редовни професор 1927. године. Он је, као високосвесни грађанин и веома инвентан члан значајне Универзитетске породице — највише интелектуалне институције наше невелике али увек бодре, младе и прогресивне заједнице — показивао примерну уредност, велику истрајност, дубоку човекољубивост, срчану оданост и пуну приврженост новим, младим нараштајима, али и верност нашим универзитетским идеалима и општепросветним принципима, уз пуну карактерност правог универзитетског професора. Осим наставно-организаторског и научно-стручног рада на Универзитету (о коме ће нешто даље бити више говора), проф. Стојиљковић је у разним приликама одржао низ интересантних и инструктивних предавања намењених широј јавности. Таква су, на пример, следећа предавања: *Разни извори енергије и шойлоше, нарочито Сунчеве* (Београд); *Животи и рад проф. Јосифа Панчића* (Свилајнац); *Експериментално предавање о радијуму* (Крагујевац); *Значај хемије за пољску привреду* (Љубљана); *Науке у средњим школама* (Рума); *Борни часови* (Београд); *Хемија у војсци* (Чачак) и др., при чему су сва ова предавања била веома савесно припремљена, тако да су понека од њих у изводима могла да буду и одмах штампана. Ипак, у условима и под околностима какве су доста дуго постојале у нас, најзначајнији део активности проф. Стојиљковића био је његов наставно-организаторски, па тек онда и научно-стручни рад. Овај последњи и није можда имао ону обилност каква би се под нормалним околностима могла пожелети, што није тешко схватити, ако се узму у обзир крајње скучена средства која су онда

била стављана на располагање за такав ред. (Целокупни буџет Физичко-хемијског Завода за шк. 1938/39. годину износио је око 8000 динара!).

НАСТАВНО-ОРГАНИЗАТОРСКИ РАД се овде, међутим, утолико више може истаћи. Јер, када се на много старијим универзитетима у свету, и на мало места, могла наћи онда сасвим нова наука Физичка Хемија, међу предметима универзитетске наставе, професор Стојиљковић је својим залагањем, али и подршком професора Марка Т. Лека, успео да извојује, најпре, право самосталног живота за ту науку у нас, а убрзо потом основао је Физичко-хемијски Завод (1908), ради употпуњивања теоријске наставе и увођење у самосталан лабораторијски и научноистраживачки рад.

Предавања из Физичке Хемије (која су обухватала Хемијску статистику са Атомистиком и хемијском стехиометријом, Термодинамику са Термохемијом, Хемијску динамику са електрохемијом, и Фотохемију), професор Стојиљковић је држао са 5 часова недељно, и 4 часа вежбања у Заводу. Кроз та предавања и експериментална вежбања прошло је много генерација, а између осталих и неки наши сада добро познати научници (проф. Д. К. Јовановић, проф. С. Шљивић, проф. Р. Дамански, проф. П. Савић, и др.). Писац ових редова, који је и сам био најпре слушалац, а доцније и асистент професора Стојиљковића, не сећа се да је професор Стојиљковић икада закаснио или изостао са предавања или вежбања. На једној слици која је репродукована у јубиларном споменару „Сто година Филозофског Факултета” (Београд, 1963, ст. 569) виде се, поред проф. Стојиљковића, и сви наставници физичко-хемијских наука, као и студенти из шк. 1924/25. године. Сама предавања су била увек добро посећена, јер их је он као предавач излагао јасно и занимљиво, не читајући их никад, осим када би са неких „календарских листића” (на којима је имао прибележене нумеричке вредности) хтео да понеку изложену теорију подупре експериментално одређеним вредностима (коресподентна стања на основу van der Waals-ове теорије, термодинамичко одређивање неких термохемијских вредности, адитивност атомских рефрактивности, и сл.). Тада је, готово са личним уживањем, саучествовао у тријумфу стамених Термодинамичких Принципа, уливајући и слушаоцима неки посебан респект према овом значајном физичкохемијском становништву, које је и данас остало нераздруживо везано за разматрање многих и битних проблема Физичке Хемије.

Вежбања у Физичкохемијском Заводу извођена су веома уредно, иако Завод задуго није имао сталног, „указног” асистента. Она су била обавезна и предуслов да се уопште могло изаћи на испит из Физичке Хемије, па се чак строго водило рачуна ко је и када завршио све вежбе (било их је укупно 30 за случај „правих” физикохемијских студената). Стално присуство професора и на вежбањима и на колоквијумима (усменим) који су им предходили, чинили су овакву практичну наставу веома ефикасном и за припрему самих испита, који су обавезно укључивали и један практичан, експериментални задатак. Професор Стојиљковић је скоро до краја лично руководио или бар присуствовао овим вежбама у Заводу, повремено помаган неким хонорарним асистентом или „асистентом-дневничаром”. Физичкохемијски Завод је добио правог указног асистента тек пред почетак другог светског рата (1939). Подаци о овим вежбама су тако уредно вођени да се и данас из сачуваних забележака може имати увид у карактер и ток тих вежби. На једној сасвим избледелој офтографији (којој је један сарадник Института за физичку хемију, посебним

појачивачким поступком, могао да нешто повећа контрастност) види се један од њих, најстаријих асистената проф. Стојиљковића — недавно преминули Радомир Н. Вељковић, са скоро целокупним инструментаријумом и инвентаром старог Физичкохемијског Завода, у засвојеној и полумрачној лабораторији (из 1922 године), каква је без већих измена истрајала све до завршетка Другог светског рата.

НАУЧНОИСТРАЖИВАЧКА ДЕЛАТНОСТ ПРОФ. СТОЈИЉКОВИЋА се не може сасвим превидети, премда је због крајње ограничених средстава и велике оптерећености наставом и организаторским радом, како је напред већ и било истакнуто, морала бити не нарочито обимна. Ми бисмо из Списка радова проф. Стојиљковића (који је овде дат у прилогу) истакли нарочито његова оптичкохемијска и термохемијска истраживања, напоредно са неколиким физичкохемијским методама анализе извођеним на неким домаћим материјалима. — У докторској дисертацији: *Recherches sur l'activité optique de l'alcool amylique et du benzoate d'amyle* (Thèse de doctorat, Genève, 1902) проучаван је случај оптички активног амилалкохола и амилбензоата који су били од нарочитог интереса у то време, како због њихових посебних структура тако и због евентуално могућих утицаја растварача, с обзиром на онда значајну али и хипотетичну поставку Гуе-овог „продукта оптичке асиметрије”. Чисто експериментални рад докторанда није могао много допринети подршци Гуе-ове поставке, али је њеном аутору (заједно са строгим докторским испитом и код професора Soret-а) дао драгоцена искуства и из области физичкохемијских метода анализе, која ће он доцније умети добро и да примени. Тако у саопштењу пред Српским хемијским друштвом: *Специфична и молекуларна ротација код шећера, наших и чешких* (новембра, 1911) дају се подаци (ваљда првих сахариметријско-полариметријских одређивања) за „боље квалитете шећера” који су респективно показали „српски” 99,29% и „чешки-краљев” 99,59% чисте сахарозе. У раду *Проблем оптичке суперпозиције* (1924) критички се разматрају истраживања Гуе-а и Walden-а, која не оверавају Van't Hoff-ову хипотезу оптичке суперпозиције за молекул оптички активног једињења са више асиметричних атома. Међутим, она истраживања показују убедљиво да се оптичка суперпозиција може сматрати као добро важећа при одређивању специфичне оптичке ротације $[\alpha]$ при хемијском комбиновању оптички активног естра алилвалеријаната (из левог амилалкохола са рацемском валеријанском киселином, и десне валеријанске киселине са рацемским амилалкохолом). — Чланак *Ротациона дисперзија њоларизоване светлости код органских комбинација* (1924) представља читаву мало теоријску студију, јер на посебан начин продубљује постављену тему, истичући значај специфичне ротационе дисперзије $[\Delta]$, као и коефицијента ротационе дисперзије (K) за разматрање структурних проблема у органским једињењима са нормалном и абнормалном ротационом дисперзијом. Проф. Стојиљковић је овде готово антиципирао велики значај који се у савременим истраживањима извесних класа органских једињења (беланчевине, нуклеинске киселине и сл.) придаје овој физичкохемијској методи (скраћенички означеној као „ORD-метода” Optical Rotatory Dispersion).

Публикација на немачком: *Ueber den Brennwert der Kohle von Senje* (1905) представља краће саопштење о експерименталном калориметријском испитивању нашег Сењског угља. Знатно опширнији и потпунији извештај дат је пред Српским хемијским друштвом (октобра 1906, Београд) у саоп-

штењу под насловом *Хемијско-физичка испитивања смеше штрију класа сењској мркој уља*. Одређујући најпре сувом дестилацијом проценте тера (15,10), течних дестилата (16,97), кокса (65,12), и гаса за осветлење (3,21), аутор је извршио и комплетну хемијску анализу, дајући податке за угљеник (59,90), водоник (4,03), азот (0,42), сумпор (1,02), пепео (2,81), и воду (13,02), да би најзад и непосредно калориметријски одредио топлоту сагоревања (5360 cal). Тако је аутор био у стању да суочи резултат својих експериментално одређених физичко-хемијских података, и посебно топлоте сагоревања, са вредношћу која се може израчунати на основу емпиричке Dulong-ове формуле (5335 cal). Врло добро слагање овако нађених вредности за топлоту сагоревања доказује применљивост поменуте формуле и у случају ове врсте нашег угља.

Међу осталим експерименталним радовима проф. Стојиљковића треба макар само краће поменути саопштење *Електричношћке мешоге за одвајање јвожђа од мањана* (1908), где погодним додатком (амоноксалата, одн. фосфорне киселине) омогућује боље одвајање поменутих метала. Затим, *Физичке и хемијске константе наших уља од сезама и реице*, где је извршено темељно испитивање квалитета уља узетих из ондашњих београдских фабрика уља.

Стручно-професионални чланци, реферати и пригодне белешке проф. Стојиљковића писани су и публиковани су као пригодни прилози, па их ми нећемо овде детаљније анализирати, осим што бисмо нагласили да чланак „Радиоактивна тела и њихова енергија” (1904) и по свом обиму и по квалитету представља један за оно време веома актуелан и стручно интересантан приказ. У њему је његов аутор суштину радиоактивних процеса тада тумачио за нас сада веома необичном хипотезом, према којој би радиоактивне супстанције дејствовале само као „трансформатори” неке спољашње космичке енергије, да би се избегао иначе наслућивани „сукоб са принципом о одржању енергије”. Овакво тумачење, међутим, користила је и сама Марија Кири у својим раним публикацијама, заједно са неким крупним Западњачким научницима тога времена Још и публикација из ове групе „Српско Хемијско Друштво” (1904—1913) заслужује посебну пажњу, јер је у њему проф. Стојиљковић, као ондашњи Секретар Српског хемијског друштва, изложио у њој савестан и веома исцрпан приказ о целокупној активности Друштва у назначеном, десетогодишњем периоду (Остале публикације су забележене у приложеном Списку радова, који је учињен што је могуће потпунијим).

Као универзитетски професор био је веома уредан, савестан, човекољубив; као човек и старешина у Заводу и на Катедри био је стално пријатељски расположен, друштвен и приступачан, и својим асистентима и студентима, са свима који су долазили код њега комуникативан и спреман да помогне . . . Можда би и ово излагање требало завршити са неколиким позајмљеним завршним речима, изговореним у знак последње поште пред отвореном раком: . . .

. . . „Нека би Твоја успомена, драги наш Професоре, остала светла међу нама, и нека Ти је хвала и слава од стране свих генерација чијем си уздицању допринео. Нека би Ти била лака Српска Земља за коју си и активно војевао, и у којој неш, сада слободној, почивати.

Слава и светао спомен професору Милоју М. Стојиљковићу!”

СПИСАК РАДОВА ДР МИЛОЈА М. СТОЈИЉКОВИЋА

- 1) *Recherches sur l'activité optique de l'alcool amylique et du benzoate d'amylic.* (These de doctorat). Genève, 1902, pp. 1–61/8°.
- 2) Механизам смрти од електричне струје", *Дело*, август 1904, стр. 254–263.
- 3) „Радиоактивна тела и њихова енергија", *Српски Књижевни Гласник*, јула 1904, стр. 1092–1102.
- 4) „Über den Brennwert der Kohle von Senje“, *Chem. Ztg.* No. 15, Zürich, 1905.
- 5) „Физикохемијска испитивања Сењског угља“, Српско хем. Друштво 1906.
- 6) „Електроаналитичке методе за одвајање Fe од Mn“, *ibid.* јуна 1908.
- 7) „Pierre Curie“, *Српски Књижевни Гласник*, маја 1906, стр. 718–720.
- 8) Приказ превода: Стедлер-Колбе-Абељанц. *Упутство за квалитативну хемијску анализу*. Београд 1903. Превео Др М. Лeko (са дванаестог немачког издања). Реферат у СХ Друштву јануара 1907.
- 9) Приказ публикације: Lovanitch, S., *Die Grenzen d. periodischen Systems der chem. Elemente* Belgrad, 1906, *Наставник*, март-април 1097 стр. 128/32.
- 10) „Физичке и хемијске константе наших уља од сезама и репице“ Српско хемијско Друштво марта 1909.
- 11) „Утицај катализатора на брзину хемијских реакција код анорганских комбинација“, Српско хемијско Друштво, марта 1910.
- 12) „Специфична и молекуларна ротација код шећера“, Српско хем. Друштво, 1911.
- 13) „Утицај катализе на брзину реакције код органских комбинација“, Српско хем. Друштво, марта 1912.
- 14) Српско хемијско Друштво (1904–1913), *Наставник*, св. 5–6, стр. 1–16 (1914).
- 15) Човечја храна, *Народна Просвета*, бр. 79, од 25/9 (1920).
- 16) Симе Лозанић, као наставник и научник, „Споменица Симе Лозанића“ (20. 11. 1922), Београд; *Гласник Проф. Друштва*, 16, св. 2 (1935).
- 17) „Хемијска енергија“, Споменица С. Лозанића.
- 18) „Проблем оптичке суперпозиције“, *Глас. СК Академије*, књ. 111, (1924)
- 19) Ротациона дисперзија поларизоване светлости код органских комбинација, *Гласник Проф. Друштва*, књ. 4, св. 10, стр. 541–554 (1924).
- 20) „M. Berthelot-ови научни радови“, *Гласник Проф. Друштва*, књ. VIII, св. 2, стр. 65–71 (1928).
- 21) „О електросинтезама проф. Симе Лозанића“, Излагање на комеморативној Седници Беог. Фил. Фак., у Свечаној сали Универзитета (Београд, 20. 11. 1936).
- 22) „Бојни отрови“, *Рајнички Гласник*, св. за децембар 1935; *Гласник Проф. Друштва*, књ. XVII, св. 4–5, стр. 320–333, Београд, 1936/37.
- 23) „Рад Др А. Зега у Српском хемијском Друштву“, Саопштење на комеморативној Седници Друштва у Свечаној сали Техничког факултета, 12. 4. 1938, штамп. у изв. *Гласник СХ Друштва*, 5/6 (1938).
- 24) *Физичка Хемија* (Скрипта). Литографисана предавања проф. Др М. Стојиљковића (прештампавано у три издања) (стр. 566, формат вел. табак).
- 25) *Колонди и њихове примене*. Београд, Изд. „Техничка књига“, 1958.

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

Le Bulletin de la Société chimique Beograd publie des travaux relevant de la chimie théorique et appliquée en anglais, français, allemand, russe et serbo-croate. Les auteurs sont priés de bien vouloir envoyer leurs manuscrits à l'adresse suivante: Mlle Radmila Lukić Tehnološko-metalurški fakultet, 4, rue Carnegie, b. p. 494, 11001, Belgrade, Yougoslavie.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

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

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

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

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, I. J. LORENC, U. MIOČ, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

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

САДРЖАЈ – TABLE DES MATIÈRES

<i>Yu. A. Ovchinnikov</i> : The Chemistry of Membrane – Affecting Peptides (Review) . . .	443
<i>Dragoslav Jeremić, Slobodan Milosavljević, Mihailo Lj. Mihailović and Jovan Milovanović</i> : ¹ H NMR Spectra of Some Bicyclic Compounds. II. Relative Configurations of the Diastereomeric <i>endo-α</i> -Methylbicyclo [2.2.2] Oct-5-ene-Methanols and their Cyclisation Ether Products	463
<i>Ljubinka Lorenc, Jože Foršek and Mihailo Lj. Mihailović</i> : Synthesis of 5 α -Pregnane-4 β , 11 β -Diol	469
<i>Milosav D. Dragojević and Slobodan D. Radosavljević</i> : Hydrolysis of Methylchlorosilanes in Presence of Fluoride	477
<i>Milosav D. Dragojević, Jovan Veličković, Slobodan D. Radosavljević and Ezzat M. Zaid</i> : Investigation of Low Molecular Weight Silicone Resins	483
<i>Dušan M. Marković, Stojan R. Stojković and Slobodan V. Ribnikar</i> : Simultaneous Infrared Bands in Liquid Carbon Disulphide	493
<i>Ivan M. Gutman and Slobodan Bosanac</i> : Quantitative Testing of the Perimeter Rule	499
<i>Ivan M. Gutman, Haruo Hosoya, Tamie Yamaguchi, Akiko Motoyama and Noriko Kuboi</i> : Topological properties of Benzenoid Systems. III. Recursion Relation for the Sextet Polynomial	503
<i>Olivera V. Selaković, Mirjana R. Jovanović and Božidar Lj. Đukanović</i> : Investigation of Structural Changes of Dual-Function Catalyst Carriers	511
<i>Miodrag D. Maksimović, Konstantin I. Popov, Gordana R. Ostojić and Radoslav R. Adžić</i> : Tafel Equation in Deposition and Dissolution of Copper by Square-Wave Pulsating Overpotential	517
<i>Душан Н. Кеча, Јелица Д. Мишовић, Велислав Вигојковић и Констјантин И. Појов</i> : Добијање позитивне површинске електроде анодном оксидацијом сулфидираног никла	523
<i>Велимир Д. Цанић и Вукадин М. Леовац</i> : Синтеза и неке особине дихалогено-глици- нато-(етилен-диамин)-кобалт (III)-комплекса	531
<i>Терезија М. Шурањи и Велимир Д. Цанић</i> : Испитивање пропионатних, фталатних и бензоатних комплекса церијума (III)	537
<i>Lazar Ž. Vorkapić and Dragutin M. Dražić</i> : The Influence of Absorbed Hydrogen on the Anodic Dissolution of Iron. (Note)	545
<i>Слободан М. Ристић</i> : Живот и рад Милоја М. Стојиљковић, 1873–1962	549

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК
ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА
BULLETIN БЕОГРАД
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
БЕОГРАД

КЊИГА 42 VOLUME

СВЕСКА 8 NO



1977

Гласник Хемијској друштва Београд је гласило Српској хемијској друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду и Новом Саду и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део шрошкова штампања часописа покривен је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемијској 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. прегр. 494

11001 Београд

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Редактор ове свеске: МИЛЕВА РОГУЛИЋ
Технолошко-металуршки факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, Д. ДЕЛИЋ, А. ДЕСПИЋ, Ђ. ДИМИТРИЈЕВИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ,
А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ,
С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, С. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

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

Ова свеска је посвећена дописном члану САНУ, др Бранку Божићу, дипл. инж. металургије, редовном професору Технолошко-металуршког факултета у Београду, а поводом 70. годишњице његовог живота. Стога су сви радови садржани у овој свесци посвећени истраживању из области металургије. Аутори ових радова су, поред др Божића, његови најближи сарадници и колеге са којима је сарађивао током свог дугогодишњег рада на факултету.

Редакциони одбор



Ce numéro est dédié au membre correspondant de l'Académie Serbe des Sciences et des Arts, Dr. Branko Božić, ingénieur diplômé de Métallurgie, professeur titulaire de la Faculté de Technologie et Métallurgie à l'Université de Belgrade, à l'occasion de son 70^{ème} anniversaire. Par conséquent, tous les travaux contenu dans ce numéro appartiennent au domaine des recherches métallurgiques. Les auteurs de ces travaux, à côté de Dr. Božić, sont ses collaborateurs les plus proches, aussi bien que ses collègues avec lesquelles il a travaillé pendant toute sa longue activité à la dite Faculté.

Note de la Rédaction

ПОВОДОМ 70 ГОДИНА ЖИВОТА ДОПИСНОГ ЧЛАНА САНУ Др БРАНКА БОЖИЋА, РЕДОВНОГ ПРОФЕСОРА ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКОГ ФАКУЛТЕТА УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ

Др Бранко Божић рођен је у чиновничкој породици 9. марта 1907. године у Осијеку, где је и матурирао 1925. године. Хемијски одсек Техничког факултета у Загребу завршио је 1929. године. Докторат техничких наука из области металургије положио је 1931. године у Аachen-у (Немачка).

После регулисања војне обавезе ради у Индустрији гвожђа у Зеници. Као стипендиста ове Индустрије завршио је специјализацију из металографије на Високој техничкој школи у Берлину и на месту руководиоца контроле погона у Индустрији гвожђа Зеница остао све до 1941. године, када је као избеглица дошао у Београд.

За време окупације радио је у Заводу за испитивање материјала Министарства грађевина, у Фабрици цемента у Раљи и у трговини гвожђем у Београду.

После ослобођења радио је као референт за хемију и металургију у Повереништву за економску обнову земље, затим у Државној управи народних добара, а априла 1945. одлази као експерт са делегацијом о зајму и најму у САД и Канаду.

Од 1946 до 1948 године на положају главног инжењера за црну металургију при Министарству рударства ФНРЈ, односно генералног инжењера при Генералној дирекцији за црну металургију.

1948. године постављен је за управника хемијске лабораторије новооснованог Института за физику у Винчи.

1950. године изабран је за ванредног а 1951. године за редовног професора на Технолошком факултету Универзитета у Београду и за шефа новоосноване Катедре за металургију гвожђа и челика и физичку металургију.

Од друштвених функција обављао је дужност председника Металуршке секције Српског хемијског друштва у Београду од њеног оснивања (1955) до 1971. године. Био је четири године члан Универзитетског савета, декан Технолошко-металуршког факултета и старешина Металуршког одсека овог факултета.

Од 1962. године представник је наше земље у ad hoc комисији за физичку металургију Организације за економску сарадњу и обнову (OECD) у Паризу а 1974. године изабран је за дописног члана Српске академије наука и уметности. Орден рада са златним венцем од Председника СФРЈ примио је 1976. године.

Научни рад професора Божића с обзиром на његову дугогодишњу научну као и образовну делатност, обухвата широко подручје металургије, почев од припреме сировина, производње гвожђа и челика и легирања метала па до испитивања особина и експлоатационих карактеристика металних ма-

теријала. Основна и заједничка нит ових радова јесте да се што боље упозна бит технолошких процеса као и својства металних материјала неопходних за примену у техници.

Оснивањем Лабораторије за металургију гвожђа и челика и физичку металургију професор Божић је створио услове за редовну практичну наставу у овој области. Под његовим руководством ова Лабораторија се до данас развила у два самостална Завода у којима се одвија постдипломска настава и научноистраживачки рад.

Ужа област научног рада професора Божића данас је тесно везана за његову активност наставника за Физичку металургију. То је област проучавања термички активираних процеса у науци о металима, посебно феномена термичког таложења и отпуштања и међудејства ових феномена и пластичне деформације. Фундаментална истраживања у овој области су везана за изучавање веома комплексних механизма ојачавања легура комбинацијом реакција у чврстом стању и деформације, који су за сада недовољно објашњени а који су, са практичног аспекта, од огромног значаја за развој легура са побољшаним особинама.

Самостално и у заједници са својим сарадницима професор Божић је објавио 47 научних радова у земљи и иностранству, има 49 необјављених студија и пројеката, 16 саопштених радова, 9 елабората за унапређење, 18 осталих публикација, 10 публикованих уџбеника.

Посебно треба истаћи делатност проф. Божића као универзитетског наставника. Највећи део свог времена у последњих двадесет година професор Божић посветио је подизању стручног и научног подмлатка. Он је поставио основе наставе из металургије на Технолошко-металуршком факултету у Београду и организовао наставу. Сакупио је младе сараднике, организовао квалитетна предавања и вежбе и Металуршки одсек је до данас дао нашој металургији и индустрији око 700 металуршких инжењера, који су се са успехом укључили у нашу привреду и науку и многи од њих стекли већ и јавна признања за своју делатност.

Данас се, без двоумљења, може рећи да је животни циљ професора Божића кроз целокупну делатност на Универзитету био да школа у којој ради нашој привреди и науци да високостручне кадрове, образоване на принципима савремене науке и способне да се у релативно кратком времену после завршених студија укључе у рад. У том циљу он је велики део своје делатности посветио писању универзитетских уџбеника, од којих треба истаћи:

1. „Физичка металургија”, издање „Научне књиге”, Београд, I издање 1960. године, II исправљено издање 1964., а III издање 1972. године.
2. „Хемијска металургија гвожђа и челика”, издање „Научне књиге”, Београд, 1967. године.
3. „Металургија гвожђа”, издање Београдског графичког завода, Београд, 1973. године.

Ови уџбеници представљају велику помоћ студентима у стицању нових знања као и кадровима у индустрији у проширењу области раније стечених знања.

Посебно треба истаћи да се професор Божић перманентно бавио унапређењем наставних планова и програма, имајући при томе на уму, са једне стране,

развој науке и технике и потребе домаће индустрије и, са друге стране, проширење области делатности инжењера металурга, односно омогућавање запошљавања што већег броја младих људи.

Са истим циљем професор Божић истрајно прати литературу, да би био стално у току савремених научних и стручних достигнућа у свету. Сечена сазнања преноси непосредно на студенте, кроз редовну и постдипломску наставу, а активним учешћем доприноси да научноистраживачки рад Завода за физичку металургију буде актуелан и да нова сазнања и савремена проблематика помоћу магистраната и доктораната Завода продру са факултета у праксу. Под руководством професора Божића завршено је или је у току 18 докторских дисертација.

Своју научну делатност професор Божић данас развија и кроз рад у САНУ, где са тимом својих сарадника ради на савременим проблемима развоја материјала.

На крају, изражавајући захвалност у име бројних генерација дипломираних инжењера металургије за све што је професор Божић као наставник и човек за њих учинио, за ентузијазам које је на њих преносио, пожелимо да још дуго година у наставном и научном раду професор Божић буде присутан у нашој средини.

Завод за физичку металургију
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКОГ ФАКУЛТЕТА
у Београду

УТИЦАЈ ДИСПЕРЗНОСТИ СТРУКТУРЕ ТАЛОЖЕЊА НА ПОНАШАЊЕ ПРИ НИСКОЦИКЛИЧНОМ ЗАМОРУ ЛЕГУРЕ Al Mg Zn

БРАНКО И. БОЖИЋ, ДРАГИЊА В. МИХАЈЛОВИЋ
и АЛЕКСАНДАР З. МИХАЈЛОВИЋ

Технолошко-металурички факултет Универзитета у Београду

(Примљено 20. новембра 1976)

Испитивано је понашање легуре Al—3,89% Zn—1,6% Mg при нискоцикличном замору савијањем у функцији структуре таложења. Различита структурна стања термичког таложења: рани стадијум, GP зоне и некохерентан талог различите финоће и расподеле остварени су поступком континуираног таложења различитим брзинама загревања. Утврђено је да структурно стање, условљено стадијумом термичког таложења, одређује деформационо понашање: ојачавање, засићење и омекшавање и утиче на век трајања. Легура максимално ојачана таложењем има минимални век трајања. Повећање дисперзности талог не мења општи карактер понашања али битно утиче на век трајања. Уколико је талог финији век трајања за исти стадијум таложења је краћи што потврђује претпоставку о утицају специфичне граничне површине талог/основа у процесу замарања легуре.

УВОД

Испитивање зависности понашања метала и легура при замарању од структурних карактеристика до шездесетих година се претежно бавило феноменологијом процеса. Интензивније коришћење трансмисионе електронске микроскопије и дифракције омогућило је да се продре у механизам промена и да се пруже јаснији докази тих промена. Утврђено је да је отпорност према замору одређена у великој мери међудејством покретних дислокација и микроструктуре. Ојачавање и омекшавање, пратеће појаве замарања доводе се у везу са фрикционим напрезањима у решетки због настајања тачкастих грешака¹ при наизменичном деловању напрезања. Запажа се да је циклично ојачавање везано за појаву пораста густине дислокације² и дислокационих сплетова код неких метала и легура, док је за друге метале и легуре типична појава тзв. дислокационих трака. Напредовање напрелина се доводи у везу, иако њихово настајање још није било потпуно јасно, са границама субзерна³, због тога што је та граница један од главних извора и енергетски погоднио место напредовања напрелина. А. Shrier и др.⁴ дефинишу три стадијума замарања, ојачавање, засићење и омекшавање и за сваки од њих дају опис типичне дислокационе структуре, са предлозима могућих механизма ојачавања. Студија Ryum-а⁵ поред тога што даје добар преглед дотадашњег познавања појаве цикличног деформационог ојачавања, детаљно анализира зависност величине деформације, стања структуре и врсте дислокационе структуре. Посебно се задржава на објашњавању настанка дислокационих трака. Ове траке настају на равнинама {111} и последица су узастопног проласка више дислокација кроз кохерентан талог, модел планарног клизања. На истој

линији је и рад ⁶ који расматра дејство остатка дислокација и њихову улогу као извора нових дислокација. Веома опсежна студија Abel-а и Ham-а ⁷ даје квантитативну зависност периода ојачавања, засићења и омекшавања од кохерентног, полукохерентног и некохерентног талога. Низ радова који потом следе ⁸⁻¹² разрађују модел извора дислокација на граничној површини талог/основа и настајање дислокационих трака.

У радовима посвећеним проблему замора ¹¹⁻¹³ на Трећој интернационалној конференцији о чврстоћи метала није доведен у сумњу ни један од бројних претпостављених модела ојачавања, засићења и омекшавања, који су често опречни или у најмању руку недовољно сагласни. Истакнуто је међутим и то да и поред тога што се многи сазнали о процесу замора још увек има много тога што није објашњено ни код најелементарнијих појава, као што су хелијско-дислокациона структура и структура дислокационих трака.

Аутори овог рада су до сада испитивали понашање легуре Al Mg Zn у условима нискоцикличног замора савијањем у зависности од амплитуде деформације и структурног стања легуре оствареног термичким таложењем ¹⁴⁻¹⁵, као и зависност структурних промена у току цикличне деформације од полазне структуре таложења ¹⁶.

С друге стране изменом услова таложења поступком континуираног загревања малим брзинама постигнут је битан утицај на дисперзност структуре таложења и статичке особине ове легуре ¹⁷.

Циљ овог рада био је да се испита колико, поступком таложења, измењена дисперзност структуре утиче на понашање легуре у условима цикличне деформације, при осталим непромењеним условима, очекујући да резултати могу указати на значај овог феномена за експлоатационе карактеристике легуре.

ПОДАЦИ О ЕКСПЕРИМЕНТУ

Испитивана је легура Al—3,89% Zn—1,60% Mg, израђена из материјала чистоте: Al—99,999%, Zn—99,98% и Mg—99,95% у индукционој вакуум пећи, користећи атмосферу аргона за време топљења, легирања и ливења. Инgotи су у циљу хомогенизације одржавани 24 часа на 465°C. Узорци, трачице 0,5 × 10 × 80 mm, добивени су поступком топлог ваљања до дебљине 1 mm, завршним хладним ваљањем до 0,5 mm и сечењем. Површина узорака није полирана.

Примењен је поступак двостепеног термичког таложења по режиму: термичко растварање на 465°/1 час, каљење на температуру I степена термичког таложења, 80°, задржавање 1 час на овој температури и затим континуирано загревање до одређене температуре II степена таложења двама брзинама:

$$- v_1 = 1,2^\circ/\text{мин. до: } 150^\circ, 220^\circ \text{ и } 240^\circ$$

$$- v_2 = 0,16^\circ/\text{мин. до: } 90^\circ, 170^\circ \text{ и } 190^\circ$$

Овим поступком добивена су три карактеристична стања разлагања пресићеног чврстог раствора при термичком таложењу: стање раног стадијума разлагања, стање максималне чврстоће и стање почетка престаревања легуре. Загревање до 240° при брзини v_1 и 190° при брзини v_2 доводе, наиме, до приближно истог процентуалног пада максималне вредности тврдоће у почетном стадијуму престаревања. Различитим брзинама континуираног загревања остварена је за свако од наведених стања различита финоћа и расподела талога и различита структура границе зрна. Избор режима термичке обраде заснован је на резултатима претходних испитивања ¹⁷. Термичко растварање изведено је у коморној пећи, а термичко таложење у уљном купатилу.

Узорци су замарани поступком симетричног наизменичног савијања. Уређај за испитивање конструиран је у Заводу за физичку металургију Технолошко-металуршког факултета у Београду, описан у ранијем раду ¹⁸. Мерило деформације, код овог релативно једноставног

уређаја, који омогућава директно мерење ојачавања под дејством цикличне деформације је угао отклона узорка из вертикалног положаја. У даљем тексту биће означавано:

- α_T = угао отклона = мерило *укупне деформације* = $(\alpha_E + \alpha_P)$
- α_P = угао отклона који заостаје после растерећења узорка; мерило је *еластичне деформације* за одређену укупну деформацију: $\alpha_P = (\alpha_T - \alpha_E)$.
- α_E = угао отклона за област еластичке деформације.

Експеримент је изведен под условима:

- α_P у првом циклусу једнако за сва стања термичког таложења = 5°
- α_T у првом циклусу = $(\alpha_E + 5^\circ)$ = константа експеримента.

С обзиром да је свим узорцима, без обзира на стање таложења, у првом циклусу саопштена иста пластична деформација и да су карактеристике чврстоће и пластичности легуре за различита стања различите, укупна деформација — α_T је такође била различита за свако стање.

- Фреквенција = 60 циклуса у минути.

Интензитет ојачавања циклирањем мерен је променом напрезања σ N/m² потребног да се α_T постигне после одређеног броја циклуса и променом удела α_P у α_T const у току циклирања.

Структуре термичког таложења и промене у структури уведене замарањем испитане су методом електронске микроскопије. Испитивана површина је паралелна равни савијања. Код замараних узорка испитивана је зона непосредно уз прелом.

РЕЗУЛТАТИ ИСПИТИВАЊА И ДИСКУСИЈА

Полазне карактеристике испитиваних узорка постигнуте термичким таложењем приказане су у табели I. Структура настала при мањој брзини загревања, v_2 , обезбеђује већу тврдоћу и чврстоћу легури у свим стадијумима таложења.

ТАБЕЛА I TABLE

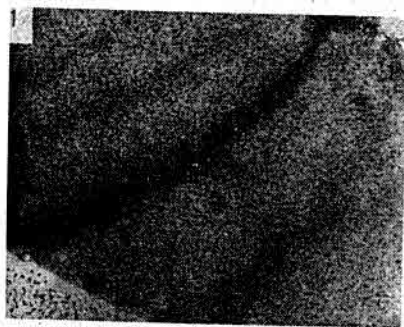
*Полазне карактеристике легуре за различита структурна стања
Alloy characteristics for different structural state before fatigue*

Стадијум процеса термичког таложења	Брзина загревања v_1 Heating rate v_1		Брзина загревања v_2 Heating rate v_2			
	Температура II степена	HV3	Температура II степена	HV3		
Precipitation stage	Temperature II stage (°C)	$\sigma \cdot 10^{-7}$ N/m ²	Hardness HV3	Temperature II stage (°C)	$\sigma \cdot 10^{-7}$ N/m ²	Hardness HV3
Рани стадијум Early stage	150	16,4	64	90	17,1	70
GP зоне GP zones	220	34,2	98	170	38,9	122
Престарело стање Overaged	240	23,5	91	190	33,9	111

Карактеристике испитиваних структура термичког таложења су следеће. При већој брзини континуираног загревања, v_1 , рани стадијум таложења на 150° карактеристичан је по настанку накупина атома цинка и магнезијума и везма финих GP зона, које се тешко могу појединачно идентификовати. Максимално отврђавање код 220° се постиже при структури GP зона, а запажа се и присуство финог, семикохерентног ета-прим талога¹⁷, слика 1.

Код 240° , што одговара стању почетка престаревања легуре, у структури се запажа поред ета-прим фазе и равнотежна ета фазе, слика 2. Карактери-

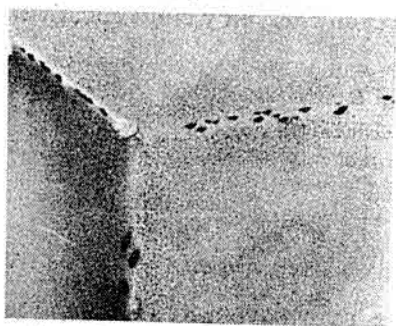
гично је огрубљавање талога и релативно широка зона без талога дуж границе зона (око $0,35 \mu\text{m}$).



Слика 1 Figure

Микроструктура максималне чврстоће: GP зоне и ета-прим талог; брзина загревања v_1 ; $t=220^\circ$ ($52000\times$)*

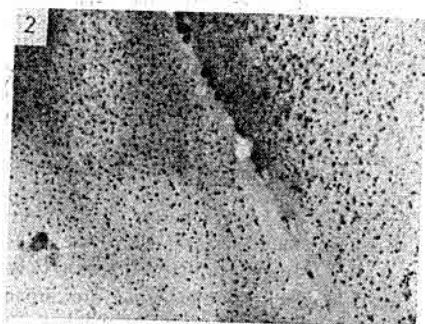
Microstructure of maximal strength; GP zones and eta prime phase; heating rate v_1 ; $t=220^\circ\text{C}$ ($52000\times$).



Слика 3 Figure

Микроструктура максималне чврстоће: GP зоне; брзина загревања v_2 ; $t=170^\circ$ ($52000\times$)

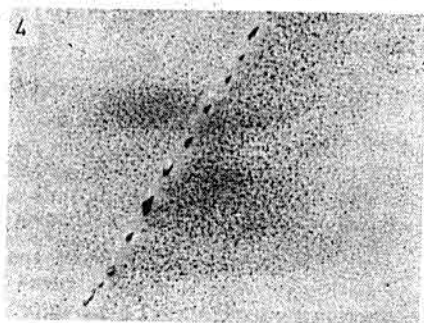
Microstructure of maximal strength: GP zones; heating rate v_2 ; $t=170^\circ\text{C}$ ($52000\times$)



Слика 2 Figure

Микроструктура престарелог стања: семикохерентна ета-прим фаза и равнотежна ета фаза; брзина загревања v_1 ; $t=240^\circ$ ($52000\times$)

Overaged microstructure. semicoherent eta prime phase and equilibrium eta phase; heating rate v_1 ; $t=240^\circ\text{C}$ ($52000\times$)



Слика 4 Figure

Микроструктура апестарелог стања: семикохерентна ета-прим фаза и „крупније“ GP зоне; брзина загревања v_1 ; $t=190^\circ$ ($52000\times$)

Overaged microstructure: semicoherent eta prime phase and large GP zones; heating rate v_2 ; $t=190^\circ\text{C}$ ($52000\times$)

Структура раног стадијума постигнута мањом брзином загревања, v_2 , 90° , практично је иста као и код v_1 . Стање максималне тврдоће, температура 170° , карактерише у поређењу са v_1 знатно већа густина финијих GP зона и зона без талога, слика 3. У почетном стадијуму престаревања, температура 190° , слика 4, запажа се у структури мешавина ета прим фазе и GP зоне. шишасти облик талога и дифракција показују да је структура на слици 4 вежне ета-прим фаза ¹⁷.

* Све слике микроструктуре смањене при штампању 2,3 пута

ТАБЕЛА II TABLE

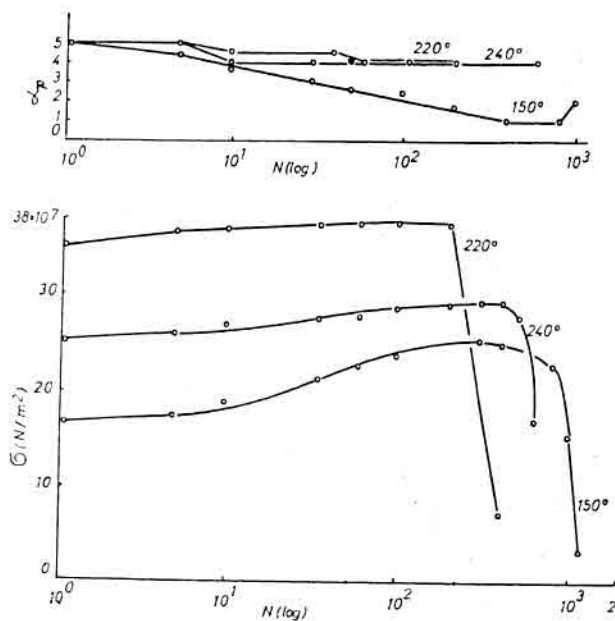
Век трајања за различита структурна стања
 Fatigue life for different structural states

Стадијум процеса термичког таложења Precipitation stage	Брзина загревања v_1 Heating rate v_1			Брзина загревања v_2 Heating rate v_2		
	Температура II степена Temperature II stage (°C)	α^{0*}	Век трајања N_f циклуса Fatigue life N_f cycles	Температура II степена Temperature II stage (°C)	α^{0*}	Век трајања N_f циклуса Fatigue life N_f cycles
Рани стадијум Early stage	150	14	1200	90	14	1000
GP зоне GP zones	220	19,5	400	170	21,5	250
Престарело стање Overaged	240	17	630	190	22,5	220

* Угао отклона при коме је α_P у првом циклусу = 5° ; α_T се одржава константним у току циклорања.

* Deflection angle when α_P in first cycle equals 5° ; α_T kept constant during cycling.

Понашање легуре при нискоцикличном замору у зависности од структурног стања приказано је на дијаграмима слике 5 и 6 и у табели II. Уочавају се два карактеристична начина понашања.

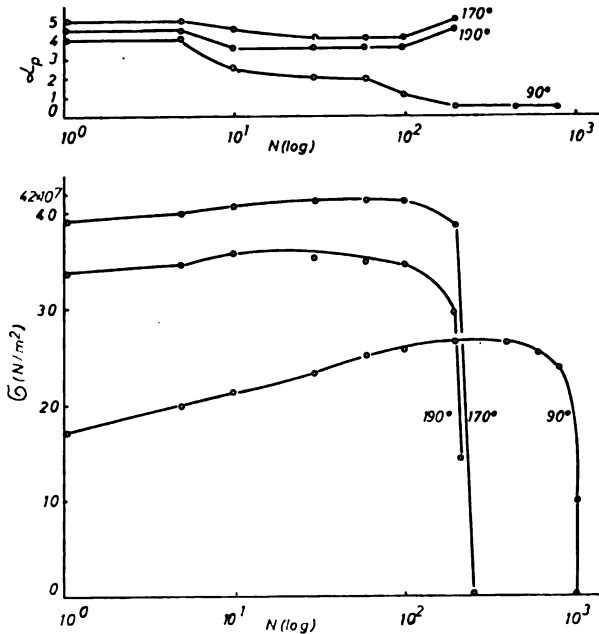


Слика 5 Figure

Промена σ и α_P са бројем циклуса N у зависности од температуре достигнуте при континуалном загревању брзином $v_1 = 1,2^\circ/\text{мин}$.

Change of σ and α_P with number of cycles N in function of temperature reached during continuous heating by $v_1 = 1,2^\circ/\text{min}$.

У раном стадијуму термичког таложења, за обе брзине загревања, легура ојачава знатно али постепено. Максимални степен ојачавања при успостављању засићења износи око 50%. Омекшавање после засићења је такође постепено. За ово структурно стање је карактеристично да у току циклирања опада вредност α_P у $\alpha_{T\text{const}}$ у односу на α_P у првом циклусу, достижући вредност око 1°. Тада се успоставља засићење и α_P се не мења до прелома, слике 5 и 6. Број циклуса до прелома је мало већи код веће брзине загревања.



Слика 6 Figure

Промена σ и α_P са бројем циклуса N у зависности од температуре достигнуте при континуираном загревању брзином $v_2=0,16^\circ/\text{мин}$.

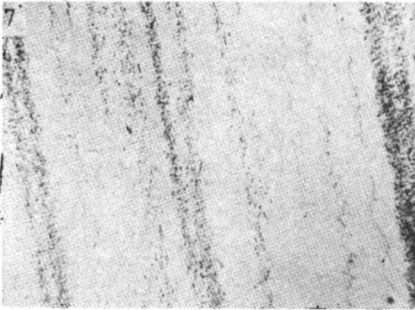
Change of σ and α_P with number of cycles N in function of temperature reached during continuous heating by $v_2=0,16^\circ/\text{min}$.

У стању које одговара максималној тврдоћи, односно са структуром GP зона и ета-прим фазе, карактеристике понашања легуре су другачије. Легура веома мало ојачава цикличном деформацијом, а на кривој зависности „напрезање — број циклуса” јавља се кратак период засићења. Интервал засићења се раније јавља код стања постигнутог мањом брзином загревања. Заједничке карактеристике за обе брзине су да прелом настаје непосредно и нагло после засићења и да вредност α_P у α_T опада у току циклирања веома мало, од 5° на 4° и на том нивоу остаје до прелома. Дек трајања у оба случаја је драстично смањен и износи приближно 34% од N_f за рани стадијум за v_1 односно 25% од N_f за v_2 .

У престарелом стању, легура загревана брзином v_1 поново интензивније ојачава цикличном деформацијом, док је за мању брзину загревања, v_2 , степен ојачавања престареле легуре и даље веома мали. Стадијум засићења се не успоставља. Омекшавање код v_1 почиње после $N=55\%$ N_f а код v_2 после

$N=15\% N_f$. Промена удела α_P у $\alpha_{T_{const}}$ је мало већа него за стање максималне тврдоће и знатно мања него код раног стадијума. Век трајања легуре са финијом структуром, насталом мањом брзином зегревања је 2,8 пута краћи.

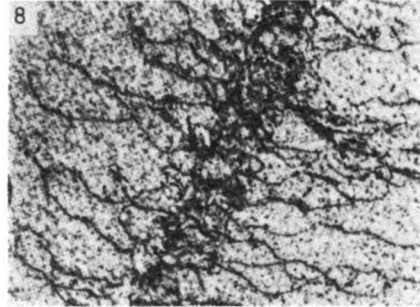
Понашање легуре у раном стадијуму термичког таложења под дејством цикличне деформације, за које је карактеристично знатно ојачавање до засићења, интервал засићења и опадање чврстоће до прелома утврдили су и други аутори, као Ryum⁵ код легуре алуминијум-магнезијум-цинк, Abel и Ham⁷ код легуре алуминијум-бакар. Према Ryum-у и неким другим истраживачима у легурама алуминијум-магнезијум-цинк код овог структурног стања се не ствара хелијска дислокациона структура него само дугачке дислокације и њихови сплетови. Међутим, неке структуре добивене у нашем експерименту показују да се поред издужених дипола и дислокационих петљи јавља и хелијска структура, при чему зидове хелија не чине густо нагомилане дислокације. Оваква структура у раном стадијуму таложења утврђена је и у ранијим, опсежним испитивањима дислокационе структуре легуре Al—3,89% Zn—1,6% Mg настале под дејством цикличне деформације савијањем¹⁶.



Слика 7 Figure

Дислокационе траке у легури са максималном чврстоћом (52000 ×)

Dislocation bands in alloy with maximal strength (52000 ×)



Слика 8 Figure

Дислокациона структура престареле легуре (52000 ×)

Dislocation structure in overaged alloy, (52000 ×)

За структурно стање максималне чврстоће постигнуте таложењем, које карактерише врло мало ојачавање цикличном деформацијом до засићења и изразито смањење издржљивости на замор структура циклично деформисане легуре се битно разликује од оне у раном стадијуму. Типичан изглед микроструктуре узорка са GP зонама после цикличне деформације до прелома приказан је на слици 7. Распоред дислокација у траке, који се види на слици запажен је доста давно². Shriver, Wallace и др.⁴ систематизујући структурне промене везане за три стадијума замарања говоре о распоређивању дислокације у траке истовременом стварању трака без дислокација. У раду Ryum-а⁵, који је испитивао понашање легуре алуминијум-магнезијум-цинк са структуром GP зона наводи се да се као последица цикличне деформације дислокације концентришу у $\{111\}$ равнима.

У новијим радовима^{9,13}, поред тога што је потврђен раније предложени модел стварања дислокационих трака, ове се доводе у везу и са појавом да

гранична површина основа/талог, кохерентан и некохерентан, за време цикличне деформације може да емитује дислокације.

Са порастом броја циклуса повећава се густина дислокација, а тиме се повећавају и напрезања на граничној површини, фаворизујући настајање напрелина. Ако се узме у обзир и чињеница да је век трајања одређен интензитетом пластичне деформације по циклусу¹¹ може се очекивати да структура са великом укупном додирном површином (великом густином талоба) и са великом амплитудом пластичне деформације по циклусу треба да показује минимални век трајања. То је и показано нашим експериментом где структуре са већом густином талоба, слике 3 и 4, имају најмањи век трајања.

Структуре престарелог стања у односу на понашање при замору показују различите карактеристике иако за обе брзине таложења пад вредности чврстоће и тврдоће указују на близак степен престаревања и вероватну промену механизма међудејства дислокација/талог због огрубљавања талоба.

Код ових структура сматрамо да је потребно истаћи појаву специфичне дислокационе структуре, слика 8. Структура на слици 8 није до сада запажена и вероватно се може повезати са појавом омекшавања у присуству нексхерентног талоба. Feltner и Laird⁸ наводе да је појава омекшавања после периода засићења везана са својствима метала са планарним клизањем (алуминијум, бакар) и да се омекшавање јавља без обзира на амплитуду деформације. Исти аутори даље наводе да се делимично омекшавање јавља због тога што реверзибилна пластична деформације ствара извесне могућности да се дислокације анихилирају или поставе у положаје ниже енергије. Без намере да се детаљније упушта у механизам омекшавања, желимо да укажемо на могући значај структуре на слици 8. Ако се за моменат вратимо на структуре са GP зонама видеће се на сликама 5 и 6 да се век трајања завршава наглим преломом. Код престарелог стања поново се јавља омекшавање после засићења, посебно код веће брзине загревања, код 240°, када се и број циклуса до прелома повећава од 400 на 630. Слика 8 показује да из дислокационе траке „крсћу“ дугачке дислокације под углом у односу на траку. Оваква, условно названа „разуђена дислокациона структура“ указује да се у структури са некохерентним талобом поново стварају услови за настајање дислокација које су мобилније у односу на дислокације у тракама, чије је кретање ограничено. Може се претпоставити да смањење напрезања у решетки после губитка кохерентности, као и огрубљавање талоба доводе до промене интеракције са дислокацијама.

Резултати испитивања понашања легуре Al—3,89% Zn—1,6% Mg изложене наизменично променљивој пластичној деформацији савијањем, при описаним условима експеримента, показују следеће:

- Стање структуре, зависно од стадијума термичког таложења, одређује карактер деформационог понашања и утиче на век трајања замаране легуре, при чему је век трајања најмањи за структуру GP зона, односно стање максималне чврстоће.
- Повећање дисперзности структуре не мења општи карактер понашања, условљен природом талоба, али битно смањује век трајања легуре при истим осталим условима замарања. Ово говори у прилог претпоставци да је величина специфичне граничне површине талог/основа значајна за издржљивост легуре.

- Горњи закључци указују да се погодним избором режима термичко таложeња могу постићи такве карактеристике структуре, које обезбеђују добру комбинацију издржљивости на замор и чврстоће у односу на специфичну примену.

Захваљујемо Фонду за научна истраживања САНУ, који је омогућио реализацију овог рада (уговор бр. 145/1 од 30. сеп. 1975. године).

S U M M A R Y

INFLUENCE OF THE STRUCTURAL DISPERSITY OF PRECIPITATION ON THE BEHAVIOUR OF AN AlMgZn ALLOY AT LOW CYCLING FATIGUE

BRANKO I. BOŽIĆ, DRAGINJA V. MIHAJLOVIĆ nad ALEKSANDAR Z. MIHAJLOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, 11001 Belgrade

The behaviour of an aluminium alloy with 3.89 wt. % Zn and 1.6 wt. % Mg was examined after a low cycling bending fatigue in terms of the precipitation structure. Different structural states of thermal precipitation, i. e. the early stage, the GP zones and the noncoherent precipitates of differing sizes and distribution, were achieved by a continuous precipitation at different heating rates. It was established that the structural state, which depends on the stage of thermal precipitation, controls the cyclic deformation behaviour: the strengthening, the saturation and softening and affects the endurance limit. Alloys with the highest strength after precipitation show the lowest endurance limits. An increase in the precipitate dispersity does not change the general behaviour, but it substantially affects the endurance limit. The finer the precipitate, the endurance limit becomes lower for the same precipitate stage. This fact supports the concept of the influence of the precipitate/matrix interface in the process of alloy fatigue.

(Received 20 November 1976)

ЛИТЕРАТУРА

1. D. H. Avery, W. A. Backhofen, *Acta Met.*, **11**, 653 (1963)
2. K. U. Snowden, *Ibid.*, **11**, 675 (1963)
3. J. C. Cosskreutz, P. Waldow, *Ibid.*, **11**, 717 (1963)
4. A. Shrier, J. P. Wallace, *Ibid.*, **11**, 779 (1963)
5. N. Ryum, *Ibid.*, **17**, 821 (1969)
6. R. Roberge, K. Krishna, H. Herman, *J. Inst. Metals*, **97**, 2503 (1969)
7. A. Abel, R. K. Ham, *Acta Met.*, **14**, 1495 (1966)
8. C. E. Feltner, C. Laird, *Ibid.*, **15**, 1621 (1967)
9. G. K. Park, G. Lutjering, *Z. Metallk.*, **62**, 721 (1971)
10. S. Lynch, D. A. Ryder, *Scripta Met.*, **6**, 181 (1972)
11. A. J. McEvily, Proceedings of the Third Internat. Conf. on the Strength of Metals and Alloys Vol. 2, Cambridge, England, August 1973, p. 204
12. P. O. Kettunen, *Ibid.* (11); Vol. 1, p. 422
13. G. Lutjering, H. Döcker, *Ibid.* (11); Vol. 1, p. 427
14. Д. Михајловић, М. Рогулић, А. Михајловић, Утицај структуре настале таложeњeм на деформационо ојачавање при наизменично променљивој пластичној деформацији Саопштење на XVIII Саветовању хемичара Србије, Нови Сад, 1974. *Гласник Хем. друштва Београд*, **39**, 117 (1974)
15. В. Радмиловић, Д. Михајловић, Промена односа еластичне и пластичне деформације константној укупној деформацији при NCZ легуре Al Mg Zn. Саопштење на XIX Саветовању хемичара, Београд, 1975. *Гласник Хем. друштва Београд*, **40**, 104 (1975)

16. Д. Михајловић, М. Роголић, А. Михајловић, В. Радмиловић, Структура циклично деформисане легуре Al-5 Zn-1,6 Mg. Саопштење на II Југословенском конгресу за индустријску хемију, Скопље 1976, *Синојсиси*, VI-41
17. Г. Аврамовић, А. Михајловић, Испитивање кинетике термичког таложења у легури алуминијум -5% Zn-2% Mg при континуираном загревању. Саопштење на XVIII Саветовању хемичара СР Србије, Нови Сад 1974, *Гласник Хем. друштва Београд*, 39, 117 (1974)
18. Д. Михајловић, А. Михајловић, Уређај за мерење промене чврстоће метала у току периодично-променљиве пластичне деформације. Материјали VII Саветовања производног машинства, Нови Сад, 1971, п. М 36 01.

УТИЦАЈ ПЛАСТИЧНЕ ДЕФОРМАЦИЈЕ НА ОТПУШТАЊЕ НЕХРЂАЈУЋЕГ ХРОМНОГ ЧЕЛИКА

БРАНКО И. БОЖИЋ, НАДА П. ВИДОЈЕВИЋ и НАДА М. НОВОВИЋ-СИМОВИЋ

Технолошко-механички факултет Универзитета у Београду

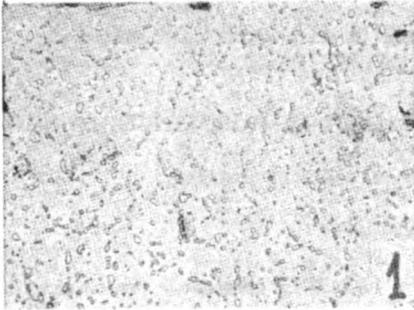
(Примљено 20. новембра 1976)

У нискоотпуштеном хромном челику са 0,22% и 14,24% Сг испитан је утицај хладне пластичне деформације на процес даљег отпуштања. При томе је изведено изохроно отпуштање у целокупном подручју температура отпуштања и изотермално отпуштање у температурном подручју појаве секундарног отврђавања. За праћење процеса отпуштања коришћено је мерење тврдоће и светлосна и електронска микроскопија. Утврђено је да примењени вид термомеханичке обраде доводи до ојачавања испитиваног челика у поређењу са стандардним отпуштањем захваљујући пластичној деформацији основе и повећаној густини издвајања карбида. Одређена је кинетика процеса отпуштања у температурном подручју издвајања специјалних карбида и израчуната активациона енергија процеса.

Већ више година у истраживањима се придаје велики значај комбинацији термичке обраде и пластичне деформације, као начину за даље побољшање особина челика. У овом настојању посебну пажњу привлачи обједињавање каљења, пластичне деформације и отпуштања у јединствени технолошки циклус¹⁻⁸. При томе треба подвући да сложени процес разлагања мартензита (или нискоотпуштеног мартензита) при отпуштању после претходне пластичне деформације није још увек у потпуности дефинисан. Тако се у погледу кинетике процеса отпуштања са једне стране заступа мишљење да претходна пластична деформација убрзава разлагање мартензита, а са друге стране потпуно супротно мишљење. Мада постоји добро слагање да механизам ојачавања челика у овом случају представља комбинацију механизма који су активни при мартензитној трансформацији, хладној пластичној деформацији и термичком таложењу, још увек се не може рачунати на потпуно разумевање свих збивања и постојање одговарајуће квантитативне представе. Даље треба истаћи да, упркос чињеници што је истраживањима везаним за комбиновано дејство отпуштања и пластичне деформације обухваћен велики број челика, у литератури има мало података о праћењу утицаја пластичне деформације мартензита, односно нискоотпуштеног мартензита, на отпуштање челика у којима током отпуштања долази до појаве секундарног отврђавања.

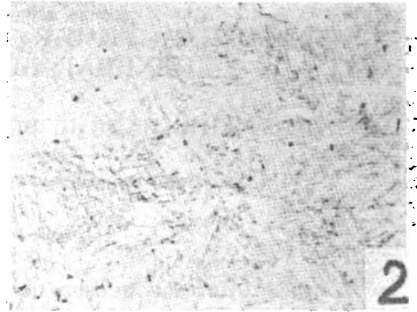
За истраживања предвиђена овим радом одабран је нехрђајући хромни челик мартензитног типа, у коме се при отпуштању издвајају специјални карбиди. Овакав избор је уследио из следећих разлога: секвенција трансформација карбида у хромним челицима у потпуности је доказана, што у многоме олакшава приступ даљем истраживању; са друге стране, примена нехрђајућих хромних челика је веома распрострањена, тако да свако побољшање њихових својстава може да има шири практични значај.

Циљ овога рада био је да се испита утицај хладне пластичне деформације на ток отпуштања хромног челика и степен његовог ојачавања, с тим да се уз помоћ структурних испитивања покушају повезати уочене промене особина са променама у структури до којих долази при наведеном виду термомеханичке обраде.



Слика 1 Figure

Мекожарено полазно стање, 1000×
Spheroidized initial state



Слика 2 Figure

Закаљено са 1100°/1 h у води, 1000×
Quenched from 1100°/1 h in water

Материјал, термичка и термомеханичка обрада и методе испитивања

За испитивања је коришћен високохромни челик Č.4171 следећег хемијског састава

% C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P
0,22	1,22	0,91	14,24	0,11	0,005	0,020

Полазно стање челика представљало је мекожарено стање са тврдоћом од 214 HV и карактеристичном структуром која је приказана на сл. 1.

Да би се реализовао постављени циљ испитивања варирани су параметри отпуштања и хладне пластичне деформације. Тако је изведена следећа термичка и термомеханичка обрада:

1. изохроно отпуштање у подручју температура од 100–650°, у трајању од 30 минута;
2. изотермално отпуштање у подручју температура од 400 до 600°, у току времена које се кретало од 5 минута до 192 часа;
3. изохроно отпуштање у подручју температура од 100 до 650° у току 30 минута и то после каљења, нискотемпературног отпуштања (300°, 30 минута) и хладне пластичне деформације уз степен сажимања од 10, 20 и 40%;
4. изотермално отпуштања на температурама 450 и 500°, у току времена које се кретало од 5 минута до 192 часа и то после каљења, нискотемпературног отпуштања (300°, 30 минута) и хладне пластичне деформације уз степен сажимања од 10, 20 и 40%.

При томе је изохроно отпуштање требало да пружи увид у процес отпуштања испитиваног челика уопште, а изотермално отпуштање имало је за циљ омогућавање праћења кинетике отпуштања у температурном подручју у коме долази до издвајања специјалних карбида.

Температуру каљења испитиваног челика одређена је пробним каљењем са 7 различитих температура, при чему су постигнуте следеће вредности тврдоће:

Температура каљења, °C	950	1 000	1 020	1 050	1 100	1 150	1 200
Тврдоћа, HV	60 399	504	561	599	605	608	588

... је да је овакав ток промене тврдоће са порастом температуре каљења условно преображаја и растварања специјалних карбида хрома, односно расту... количине заосталог аустенита у структури закаљеног челика.

За даљи рад одабрана је температура каљења од $1\ 100^{\circ}$, као средња температура подручја са максималном тврдоћом; време држања на температури каљења износило је 60 минута. Микроструктура испитиваног челика после каљења, која је приказана на сл. 2, показује да је при датим условима растварање карбида скоро потпуно. Количина заосталог аустенита у структури закаљеног челика одређена је рендгенским путем и износила је 11%.

Ради заштите од декарбурације и оксидације уопште узорци су на температуру каљења загревани у вакуумираним кварциним ампулама, а отпуштани су у уљу или одговарајућем растопу соли.

Пластична деформација узорка испитиваног челика изведена је сабијањем на универзалној машини за испитивање. Полазећи од тврдоће постигнуте отпуштањем на $300^{\circ}/30$ мин. која је износила 525 HV, после хладне пластичне деформације уз степен сажимања од 10, 20 и 40% тврдоћа испитиваног челика износила је 542, 560, односно 583 HV репективно.

За праћење процеса отпуштања испитиваног челика коришћено је мерење тврдоће и светлосна и електронска микроскопија. Тврдоћа је одређивана Vickers-овом методом уз оптерећење од 60 кр. Меродавном се сматрала средња вредност тврдоће добијена на бази 10 отисака.

За испитивање микроструктуре узорци су нагризани у Vilella — реагенсу: 30 ml HCl ¹¹⁹, 15 ml HNO₃ ¹¹⁴, 45 ml глицерина. Испитивања структуре помоћу електронског микроскопа обухватају су методу фолије и методу реплике.

Танке фолије припремане су на следећи начин: Из узорка су исечене плочице дебљине 0,7 mm које су механичким путем стањене на дебљину од 0,2 mm. Електролитичко полирање изведено је у два ступња:

1. у раствору састава: 40% H₂ SO₄ и 60% H₃ PO₄, при температури од 20° и напону до 10 V;
2. у раствору састава: 135 ml CH₃ COOH, 25 g CrO₃, 7 ml H₂O, при температури од 10° и напону 18—20 V.

Техника припреме реплике била је следећа: Узорци су нагризани у Vilella — реагенсу, а затим је на нагризену површину нанет триафол растворен у метил-ацетату. Настали филм триафола пажљиво се скидао и на њега се у свим правцима напаравоо угљеник.

ПОСТИГНУТИ РЕЗУЛТАТИ И ЊИХОВА ДИСКУСИЈА

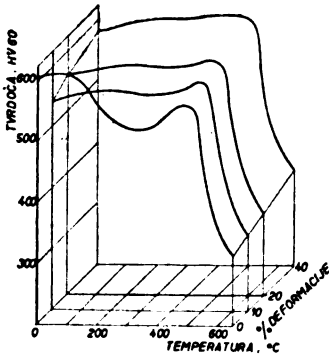
а) *Изохроно ошћушање*

Промена тврдоће испитиваног челика у зависности од температуре отпуштања, а за време од 30 минута, може се пратити из резултата приказаних дијаграмом 1. Уочава се да се при стандардном отпуштању на 100° тврдоћа благо повећава у односу на закаљено стање, што је последица дисперзног издвајања ϵ — карбида (I максимум); у температурном интервалу отпуштања од 100 — 350° тврдоћа опада због даљег издвајања угљеника из мартензитне решетке и раста карбидних честица, при чему треба рачунати и са појавом нових карбидних фаза, прелазног карбида и M₃ C — карбида. Отпуштање на вишим температурама закључно са 500° доводи до појаве секундарног отврђавања услед издвајања специјалних карбида хрома (II максимум), док је отпуштање на температурама које леже изнад овога подручја праћено омекшавањем услед коагулације специјалних карбида.

Изохроно отпуштање после каљења, нискотемпературног отпуштања и хладне пластичне деформације показује да је при термомеханичкој обради (ТМО) тенденција промене тврдоће у зависности од температуре у основи слична промени при стандардном отпуштању, дијаграм 1. Разлика у току кривих отпуштања у подручју до 300° потиче пре свега од претходног отпуштања узорка који су обрађени по термомеханичком поступку. Специфичност утицаја пластичне деформације огледа се у следећем:

- При поређењу тврдоће постигнуте стандардним отпуштањем и термомеханичком обрадом пада у очи чињеница да ТМО, са изузетком

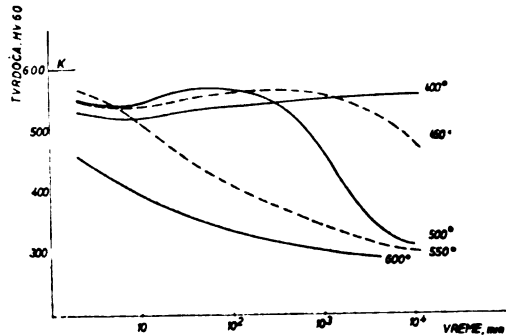
отпуштања на 100° обезбеђује виши ниво тврдоће. Највећа измерена разлика износи 83 HV-јединице, а постигнута је отпуштањем на 350° после претходне хладне пластичне деформације од 40%. Разлика тврдоће која одговара максимуму секундарног отврдњавања при ТМО и стандардном отпуштању износи 12, 21, односно 46 HV, зависно од степена примењене пластичне деформације (10, 20, одн. 40%). Ако се разлика постигнута при степену пластичне деформације од 10% узме за јединицу лако се уочава да повећање разлике са порастом степена пластичне деформације стоји приближно у односу 1 : 2 : 4. Иста вредност апсолутних разлика и њиховог односа задржава се и после отпуштања на највишој коришћеној температури.



Дијаграм 1 Diagram

Зависност тврдоће челика Č.4171 од температуре и % хладне пластичне деформације

Change of hardness of chromium steel Č.4171 with temperature and degree of cold work



Дијаграм 2 Diagram

Зависност тврдоће челика Č.4171 од времена држања на различитим температурама отпуштања

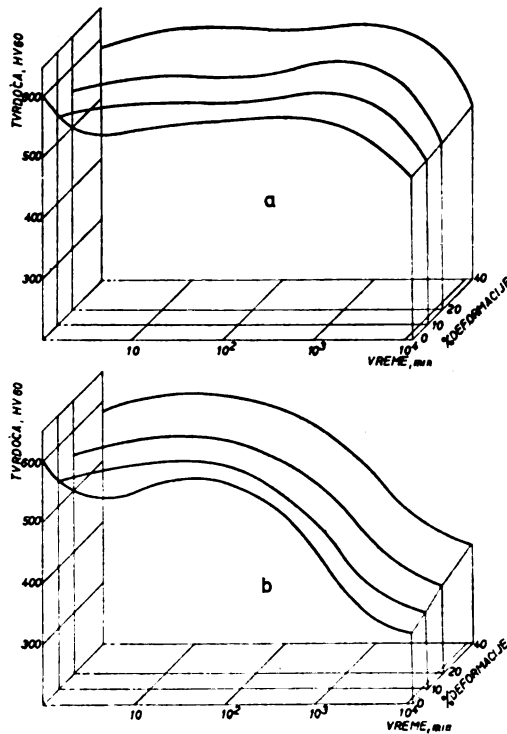
Change of hardness of chromium steel Č.4171 with time at different tempering temperatures

- Пластична деформација доводи до појаве I максимума тврдоће, упркос претходном нискотемпературном отпуштању испитиваног челика. При томе се, у односу на стандардно отпуштање, I максимум тврдоће помера са 100 на 200° , а постигнути ефекат отврдњавања се повећава. Пад тврдоће који иза овога следи много је слабије изражен и ограничава се на уже температурно подручје.
- Максимална тврдоћа која одговара секундарном отврдњавању (II максимум) постиже се после отпуштања на 500° као и при стандардном отпуштању. Чињеница је, међутим, да се плато повећане тврдоће достиже раније када су у питању већи степени примењене пластичне деформације.
- Промена тврдоће изазвана отпуштањем на температурама којима одговарају I и II максимум тврдоће практично не зависи од степена претходне пластичне деформације. Насупрот овоме, на температурама отпуштања вишим од 500° јавља се тенденција повећања негативне разлике тврдоће у односу на полазно стање са порастом степена

пластичне деформације. Ако се омекшавање изрази као разлика тврдоће постигнуте отпуштањем на 500 и 650°, оно је исто за све коришћене варијанте обраде испитиваног челика.

б) *Изојермално отпуштање*

Резултати постигнути при праћењу промене тврдоће испитиваног челика у зависности од времена отпуштања на различитим температурама, подручја у коме долази до издвајања специјалних карбида дати су у виду дијаграмских приказа 2 и 3. Из анализе изотерми које одговарају стандардним условима отпуштања, дијаграм 2, проистиче да температура отпуштања одређује појаву и међусобну већу или мању раздвојеност специфичних процеса везаних за издвајање специјалних карбида. Тако, при отпуштању на 450 и 500° промену



Дијаграм 3 Diagram

Зависност тврдоће челика Č.4171 од времена држања при стандардном отпуштању и ТМО:
а) 450°; б) 500°

Change of hardness of chromium steel Č.4171 with time after normal tempering and after thermo-mechanical treatment: a) 450°; b) 500°

тврдоће са временом карактерише крива са максимумом: после почетног омекшавања издвајање специјалних карбида доводи до пораста тврдоће, да би у одређеном моменту наступио процес омекшавања услед коагулације

присутних карбида. Максимум тврдоће се при томе помера са повишењем температуре ка краћим временима отпуштања. При отпуштању на 400° , тек после 48 часова отпуштања достиже се ниво тврдоће који је близак очекиваној максималној вредности. Када је реч о температури отпуштања од 550° максимум тврдоће постиже се у првим минутима отпуштања, а у случају отпуштања на 600° најкраћем коришћеном времену отпуштања одговара процес коагулације специјалних карбида, праћен одговарајућем омекшавањем.

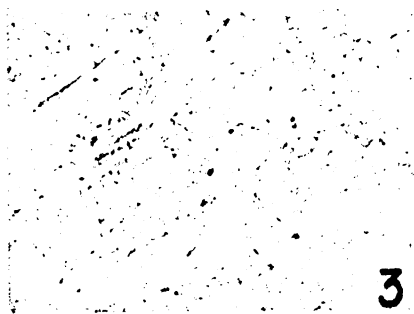
Да би се ближе окарактерисао процес који лежи у основи секундарног отврдњавања испитиваног челика, одређена је вредност активационе енергије процеса наношењем, сагласно Arrhenius-овој једначини, логаритма времена које одговара достизању максималне тврдоће у зависности од реципрочне вредности апсолутне температуре отпуштања. Добијена вредност од 247 kJ/mol у доброј је сагласности са активационом енергијом за дифузију хрома у α — железу^{9,10}, па се може сматрати да је овим потврђена одлучујућа улога дифузије атома хрома у процесу секундарног отврдњавања испитиваног челика.

Ако се из разматрања искључи одсуство почетног омекшавања (условљено претходним нискотемпературним отпуштањем), из дијаграма 2 и 3 се уочава да изотермално отпуштање на 450° и 500° после каљења, нискотемпературног отпуштања и хладне пластичне деформације показује следеће особности:

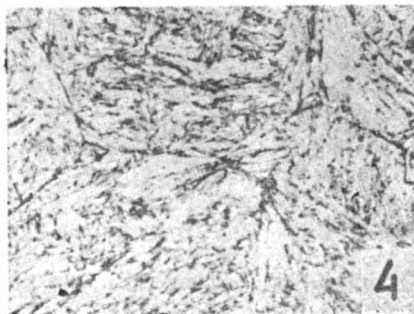
- Постигнута тврдоћа, као и при изохроном отпуштању, већа је него при одговарајућем стандардном отпуштању, при чему се разлика повећава са порастом степена претходне пластичне деформације. Строга заисност у односу на стандардно отпуштање када се ради о температури отпуштања од 500° задржава се до 3 часа. (При дужим временима отпуштања местимично долази до преплитања вредности тврдоће постигнуте стандардним отпуштањем и ТМО уз степен пластичне деформације од 10%.) Највећа остварена разлика у односу на стандардно отпуштање износи за обе температуре отпуштања око 70 HV — јединица.
- Разлика у тврдоћи измереној после отпуштања и тврдоћи која је остварена хладном пластичном деформацијом (полазно стање) у моменту достизања максималне тврдоће практично не зависи од степена претходне пластичне деформације, а опада са повишењем температуре отпуштања.
- При отпуштању на 450° тврдоћа расте степенасто до момента достизања максималне вредности, а при отпуштању на 500° монотono, као и при стандардном отпуштању ако се из разматрања искључи почетно омекшавање.
- Време достизања максималне тврдоће при отпуштању на 500° скраћује се под утицајем претходне пластичне деформације; при отпуштању на 450° плато повећане тврдоће при ТМО и стандардном отпуштању постиже се практично истовремено.
- Ако се омекшавање изрази као разлика максималне тврдоће и тврдоће која одговара најдужем коришћеном времену отпуштања, оно је независно од степена претходне пластичне деформације и одговара омекшавању при стандардном отпуштању. При преласку са температуре отпуштања 450° на 500° омекшавање расте, а време у току кога се

тврдоћа задржава на нивоу вишем од полазног опада (1—3 часа на 500° , 72—96 часова на 450°). У случају отпуштања на 500° пад тврдоће се успорава при најдужим коришћеним временима отпуштања, што би могла да буде индикација за појаву нове карбидне фазе ¹¹.

Преглед микроструктуре испитиваног челика уз помоћ светлосне микроскопије показао је да се са порастом температуре отпуштања скраћује време при коме се уочава промена структуре у односу на закаљено стање. Ова промена се пре свега манифестује у местимичном појачаном нагривању граница полазних мартензитних плочица. Тако до појачаног нагривања при отпуштању на 500° долази после једног часа отпуштања, сл. 3—8. Ако се доведу у везу структурне промене са променом тврдоће лако се уочава да се моменат појачаног нагривања поклапа са започињањем омекшавања испитиваног челика.

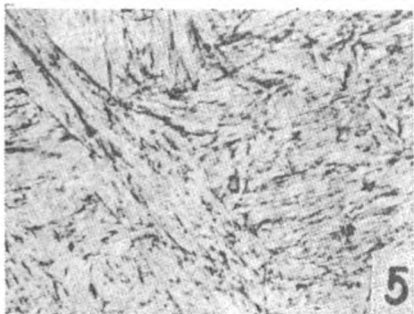


Слика 3 Figure
Отпуштено на $500^{\circ}/1$ h
Tempered at $500^{\circ}/1$ h

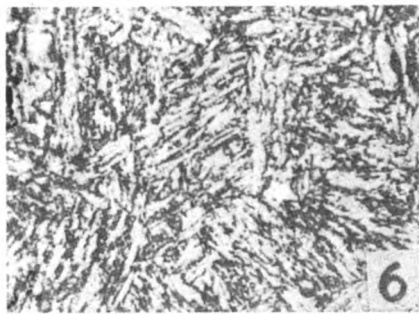


Слика 4 Figure
Отпуштено на $500^{\circ}/10$ h
Tempered at $500^{\circ}/10$ h

Хладна пластична деформација која претходи отпуштању не доводи до битнијих промена структуре које се могу уочити на скали повећања светлосне микроскопије. Тако се при отпуштању на 450° практично не запажају никакве разлике у структури насталој стандардним отпуштањем и ТМО. При отпу-



Слика 5 Figure
Отпуштено на $500^{\circ}/24$ h
Tempered at $500^{\circ}/24$ h

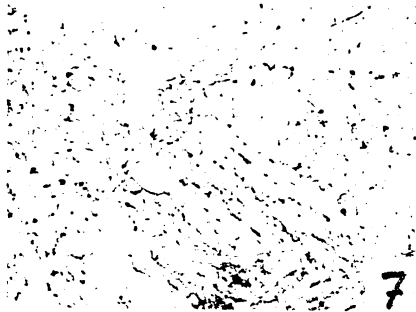


Слика 6 Figure
Отпуштено на $500^{\circ}/192$ h
Tempered at $500^{\circ}/192$ h

штању на 500° , јаче нагривање узорка који су пре отпуштања пластично деформисани долази јасније до изражаја при краћим временима отпуштања,

(поређење сл. 3 и 5 са 7 и 8). При томе се стиче утисак да већи степен претходне хладне пластичне деформације има за последицу нешто јаче нагризње.

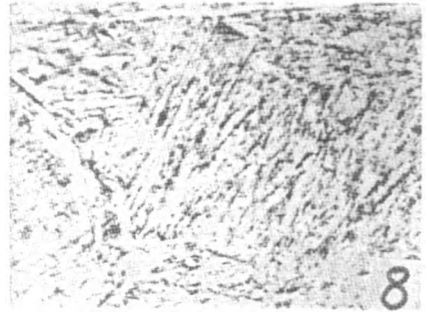
Финоструктурним испитивањем уз помоћ електронске микроскопије утврђено је да процес отпуштања прати издвајање карбида како по границама мартензитних плочица, тако и на унутрашњим двојницима. Унутар мартензитних плочица запажа се и присуство дислокација, као и талог везан за дислокације. При томе са порастом температуре и продужавањем времена отпуштања издвајање карбида постаје интензивније.



Слика 7 Figure

Деформисано 20% и отпуштено на
500°/1 h

Deformed 20% and tempered at 500°/1 h



Слика 8 Figure

Деформисано 20% и отпуштено на
500°/25 h

Deformed 20% and tempered at 500°/24 h

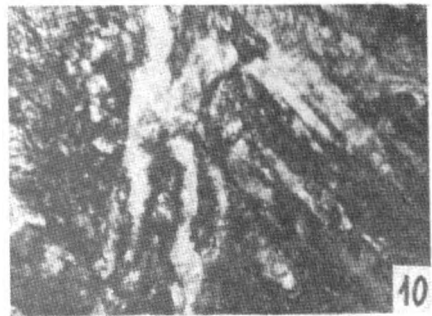
Хладна пластична деформација која претходи отпуштању повећава густину издвојеног талога; са порастом степена хладне пластичне деформације при отпуштању се све више губи јасно дефинисана плочаста структура полазног мартензита, мада су још увек присутна и подручја у којима су ове промене слабије изражене, сл. 9—12. Триафол-угљенична реплика структуре испитиваног челика после отпуштања на 500°/48 часова, сл. 13, односно под истим условима, али после претходне хладне пластичне деформације, сл. 14, потврђује закључак о повећаној густини издвајања карбида у другом случају.



Слика 9 Figure

Отпуштено: 500°/24 h, 9500 × 2

Tempered: 500°/24 h, 9500 × 2



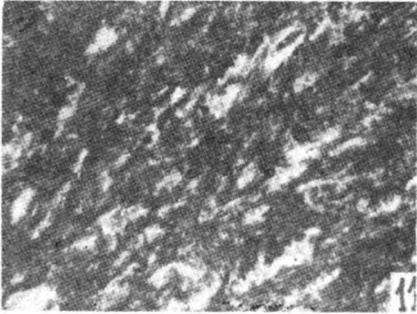
Слика 10 Figure

Деформисано: 10%; отпуштено:
500°/24 h, 11 000 × 2

Deformed: 10%; tempered: 500°/24 h,
11000 × 2

в) Завршна размајрања

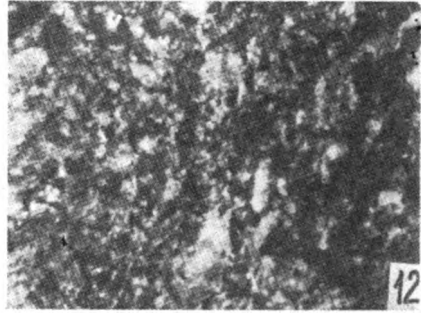
Постигнути резултати потврђују претпоставку о могућем ојачавању испитиваног челика применом термомеханичке обраде по схеми: каљење — нискотемпературно отпуштање — претходна пластична деформација — отпу-



Слика 11 Figure

Деформисано: 20%; отпуштено:
500°/24 h, 11 000×2

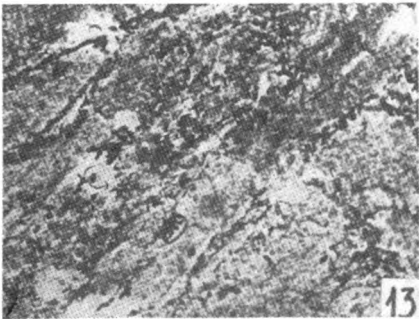
Deformed: 20%; tempered: 500°/24 h,
11000×2



Слика 12 Figure

Деформисано: 40%; отпуштено:
500°/24 h, 22 500×2

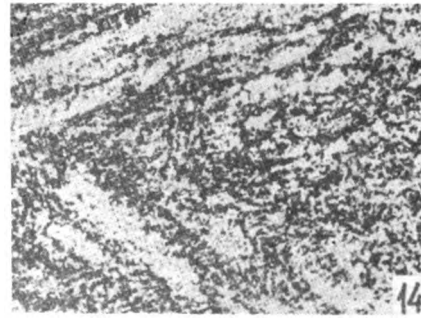
Deformed: 40%; tempered: 500°/24 h,
2500×2



Слика 13 Figure

Отпуштено: 500°/48 h, 2 500×3

Tempered: 500°/48 h, 2500×3



Слика 14 Figure

Деформисано: 20%; отпуштено:
500°/48 h, 2 500×3

Deformed: 20%; tempered: 500°/48 h,
2500×3

штање. Анализа резултата показује да се у зависности од примењених параметара отпуштања и хладне пластичне деформације може рачунати са повећањем тврдоће до 80 HV у односу на стандардно отпуштање, када се ради о завршном нискотемпературном отпуштању, односно до 60—70 HV, када се ради о завршном отпуштању у подручју температура у коме долази до секундарног отврдњавања. Иако апсолутно повећање тврдоће није велико, оно је обзиром на ниво тврдоће о коме је реч веома значајно. Постојеће I максимума тврдоће на изохроним кривама отпуштања, упркос претходном отпуштању испитиваног челика на 300°, говори о битној улози пластичне деформације у његовој појави. Карбиди издвојени при отпуштању на 300°, при завршном

нискотемпературном отпуштању почеће да се растварају, јер хладна пластична деформација која се изводи између два отпуштања доводи, као што је познато, до појаве нових интерстицијских места, смањене енергије за смештај атома угљеника и преласка атома угљеника из нормалних положаја у кристалној решетки у подручја око дислокација¹²⁻¹⁴. На тај начин, после завршног нискотемпературног отпуштања челик ојачава, јер дислокације створене при пластичној деформацији и блокиране захваљујући прерасподели атома угљеника представљају ефективније препреке клизању ол честица карбида. Наравно да са повишењем температуре завршног отпуштања долази до поновног издвајања карбида због њихове веће стабилности у датим температурним условима. Сигурно је да и у појави платоа повећане тврдоће после кратко-трајног изотермалног отпуштања на 450°, деформационо старење мартензита игра одређену улогу. Чињеница проистекла из постигнутих експерименталних резултата да прираштај тврдоће изазван отпуштањем, у моменту достизања I максимума тврдоће практично не зависи од степена претходне пластичне деформације, вероватно је условљена малом разликом у густини присутних дислокација¹².

Повећање нивоа постигнуте тврдоће при отпуштању у температурном подручју секундарног отврђавања резултат је утицаја три основна фактора: деформационог ојачавања основе, веће густине дисперзно издвојених карбида и протицања процеса опорављања и рекристализације. Како је утврђено да прираштај тврдоће у моменту достизања II максимума не зависи од примењеног степена пластичне деформације и да опада са порастом температуре отпуштања, може се закључити:

- а) да се позитиван утицај повећања густине талоба са порастом степена хладне пластичне деформације компензује омењавањем услед једновремено олакшаног протицања опорављања и рекристализације и
- б) да са порастом температуре отпуштања треба рачунати са значејнијом улогом опорављања и рекристализације у резултујућој промени тврдоће.

Разлике у одвијању процеса отпуштања на двема коришћеним температурама имају за последицу и различит утицај хладне пластичне деформације на кинетику процеса одговорних за појаву секундарног отврђавања. Тако се благо изражена тенденција убрзавања издвајања специјалних карбида запажа само на вишој коришћеној температури отпуштања, на којој због повољнијих услова за дифузију издвајање специјалних карбида представља доминантан процес на самом почетку отпуштања. Појаву деформационог старења мартензита, која при изотермалном отпуштању на 450° претходи секундарном отврђавању, преко ометања издвајања карбида цементитног типа^{12,13}, утиче и на издвајање специјалних карбида; на тај начин позитиван утицај присутних дислокација на издвајање специјалних карбида не може да се испољи.

Ако се има у виду чињеница да се мартензит због велике густине грешака може посматрати као хладно деформисана структура, не може се ни очекивати да ће преображајати, који се одигравају при његовом отпуштању, бити битно убрзани применом хладне деформације³.

На крају треба истаћи да у склопу различитих варијанти ТМО, које су већ испитане на челицима сличног састава¹⁵⁻¹⁷, постигнути резултати доприносе бољем упознавању понашања испитиваног челика при комбинованом

утицају пластичне деформације и термичке обраде уопште. Како постигнути резултати истовремено указују на могућност ојачавања испитиваног челика, то могу имати и одређени практични значај.

Захваљујемо Фонду за научна истраживања САНУ који је омогућио реализацију овога рада (уговор бр. 145/1 од 30. септембра 1975. године).

S U M M A R Y

THE INFLUENCE OF COLD WORK ON THE TEMPERING OF STAINLESS CHROMIUM STEEL

BRANKO I. BOŽIĆ, NADA P. VIDOJEVIĆ and NADA M. NOVOVIĆ-SIMOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, 11001 Belgrade

The effect of cold work on the further tempering process in low tempered chromium steel with 0.22% C and 14.24% Cr was investigated. The investigated steel was tempered in two ways: isochronally, in the range of 100–650°C and isothermally in the temperature range of the appearance of secondary hardening. The tempering process was controlled by hardness measurements and by optical and electron microscopy. The obtained results indicated that the used thermo-mechanical treatment led to a strengthening of the investigated steel in comparison with the normal tempering process. This increase in the strengthening effect is a result of the plastic deformation of the matrix and the increased density of carbide precipitate. The kinetics of the tempering process in the temperature range of the alloy carbide precipitation was determined as well as the activation energy of the tempering process.

(Received 20 November 1976)

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Kula, V. Radcliffe, *J. Metals*, **15**, 755 (1963)
2. A. Mallik, *Trans. Indian Inst. Metals*, 122 (1966)
3. J. Nutting, *Met. Trans.*, **2**, 45 (1971)
4. А. Г. Васильева, Д. А. Прокошкин, Г. И. Ашмарина, В. Я. Калехсаев, *Сталь*, No. 6, 542 (1970)
5. А. Г. Васильева, Д. А. Прокошкин, *Металловед. терм. обраб. мет.*, No. 1, 2 (1971)
6. С. Ш. Шамиев, *Ibid.*, No. 4, 15 (1966)
7. Л. Б. Житницкая, М. Л. Бернштейн, М. М. Кантор, В. А. Ланда, *Ibid.*, No. 1, 7 (1968):
8. М. Л. Бернштейн, Р. И. Энтин, *Ibid.*, No. 11, 38 (1967)
9. H. J. Eckstein, „*Wärmebehandlung von Stahl*“, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971
10. A. Hede, B. Aronsson, *J. Iron Steel Inst. (London)*, **207**, 1241 (1969)
11. J. Koutsky, Z. Bračková, J. Ježek, *Arch. Eisenhüttenw.*, **45**, 155 (1974)
12. D. Kalish, M. Cohen, *Mater. Sci. Eng.*, **6**, 156 (1970)
13. D. V. Wilson, *Acta Met.*, **5**, 293 (1957)
14. Д. А. Прокошкин, А. Г. Васильева, Н. М. Склярлов, Г. И. Ашмарина, В. Я. Калехсаев, *Сб. оптимиз. металлур. процессов*, **5**, 280 (1971)
15. J. Z. Casagne, J. Gal, A. Pineau i dr., *Mem. Sci. Rev. Met.*, **64**, 319 (1967)
16. D. A. Woodford, *Metallurgia*, **75**, 3 (1967)
17. H. Hubert, *Rev. Roumaine Sci. Tech., ser. Metallurgie*, **16**, 141 (1971)

УТИЦАЈ БАКРА НА ЕЛИМИНАЦИЈУ ПРАЗНИНА ИЗ ЛЕГУРА AlMgSi

МИЛЕВА ВУКСАНОВИЋ и МИЛЕВА РОГУЛИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду

(Примљено 20. новембра 1976)

Испитиван је утицај 0,6% бакра на начин елиминације празнина у легури Al Mg Si са 0,68% Mg₂ Si. Запажања на електронском микроскопу као и испитивања тврдоће омогућила су да се утврди да се у овом систему празнине при одређеним термичким условима издвајају и на завојним дислокацијама дајући хеликоидалне дислокације.

УВОД

Када се легуре алуминијума кале са температуре растварајућег жарења тада се на собној температури задржи већа концентрација празнина од равнотежне за ту температуру. Задржана неравнотежна концентрација празнина ће зависити како од температуре растварајућег жарења и брзине каљења тако и од природе легирајућих елемената. После каљења чистог алуминијума са температуре од 550° задржава се 10⁻⁴ празнина. Thomas¹ је проценио да се у легури са 1,53% Mg₂ Si издваја 3 · 10⁻⁶ празнина у облику дислокационих петљи док остатак до 10⁻⁴ остаје задржан у чврстом раствору.

Празнине које се у почетном стадијуму таложења налазе у зонама, током времена таложења издвајају се из њих^{2,3}. Са променом брзине хлађења при каљењу са температуре растварања Brichet и сар.³ су варирали концентрацију празнина у легури Al Mg Si са 0,8% Mg₂ Si и дошли до закључка да се празнине које се издвајају из зона везују у мале дислокационе петље при нижим температурама таложења док при каљењу великом брзином могућност образовања ових петљи је врло мала јер се највећи део празнина већ елиминисао у току каљења. Међутим, запажено је да легура Al Cu Mg са 2,5% Cu⁴ после каљења садржи велику густину дислокација при чему се после таложења на 200° и 250° појављују хеликоидалне дислокације и дислокационе петље чија концентрација зависи од температуре растварања одн. концентрације задржаних празнина по каљењу. Miraille и др.⁵ указују да док се хеликоидалне дислокације појављују код легура Al Cu, оне се не појављују код легура Al Mg Si са 0,8% Mg₂ Si. Они сматрају да је ово понашање резултат разлике грешке у редоследу код ове две легуре као и разлике у енергији везе између легирајућих елемената и празнина и енергије кретања тога комплекса. Међутим, код легура Al Mg Si са 1,5% Mg₂ Si се такође не појављују хеликоидалне дислокације али ако се легури дода 0,6% Cu онда се запажа образовање хеликоидалних дислокација⁶.

Да би се испитао утицај бакра на елиминацију празнина у систему AlMgSi испитивана је легура Al Mg Si Cu где је варирана концентрација празнина избором различитих температура термичког растварања а таложење је изведено по директном и изотермалном начину.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ТЕХНИКА

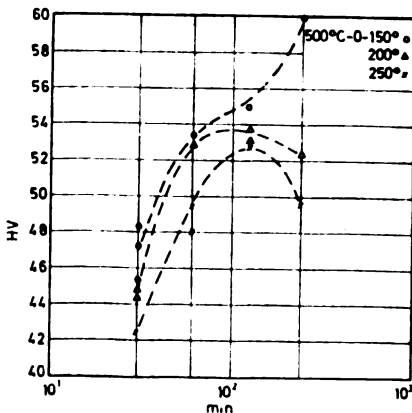
Изливена је легура Al Mg Si, састава 0,68% Mg, Si са 0,6% Cu, оджарена на температури 540° и изваљана на траке од 200 μm .

Легура је термички третирана на два начина: 1) растварајуће жарена на одређеној температури, затим каљена и термички таложена изотермално на одређеној температури и 2) растварајуће жарена и затим одмах пребачена на температуру таложења где је изотермално третирана.

Растварајуће жарење извођено је на температурама 500, 520 и 540° у току 0,9 ks. Узорци третирани по првом начину су каљени у воду на 0°. Термичко таложење је извођено на температурама 150, 200 и 250° у времену од 1,8, 3,6, 7,2, 14,4 и 28,8 ks. Промене настале после термичке обраде праћене су мерењем тврдоће и посматрањем на електронском микроскопу. Тврдоћа је мерена на Vickers апарату са оптерећењем од 0,05 kg. Танке фолије за електронски микроскоп припремане су по класичној методи рама у електролиту: етилалкохол 0,70 dm³, перхлорна киселина 0,20 dm³ и глицерин 0,10 dm³, при напону од 12 V на 0°.

РЕЗУЛТАТИ ИСПИТИВАЊА

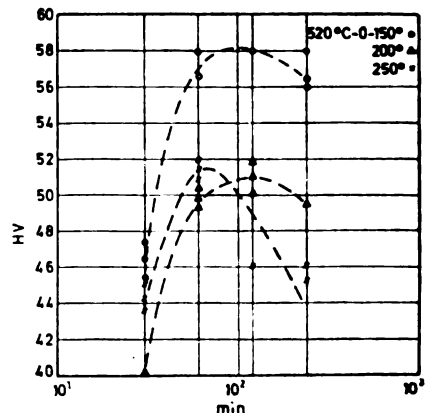
Дијаграми 1, 2 и 3 односе се на први начин третирања и приказују промену тврдоће са температуром растварајућег жарења, температуром термичког таложења и временом таложења. Из дијаграма се јасно запажа да се са порастом температуре растварајућег жарења повећава концентрација празнина, те се сходно томе и процес термичког таложења потпуније одвија.



Дијаграм 1 Diagram

Узорци растварајуће жарени на 520°/0,9 ks. каљени у воду са ледом и таложени на 150, 200 и 250° са временом

Specimens solution-treated at 500°C for 0.9 ks quenched and aged at 150°, 200° and 250° with time

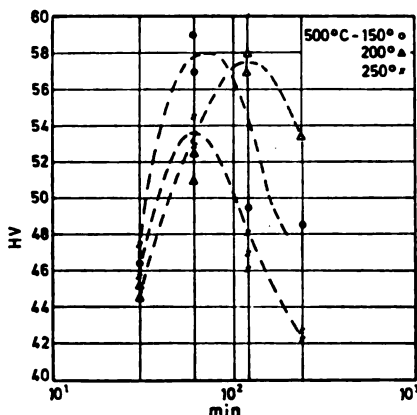


Дијаграм 2 Diagram

Узорци растварајуће жарени на 500°/0,9 ks. каљени у воду са ледом и таложени на 150, 200 и 250° са временом

Specimens solution-treated at 520° for 0.9 ks quenched and aged at 150°, 200° and 250° with time.

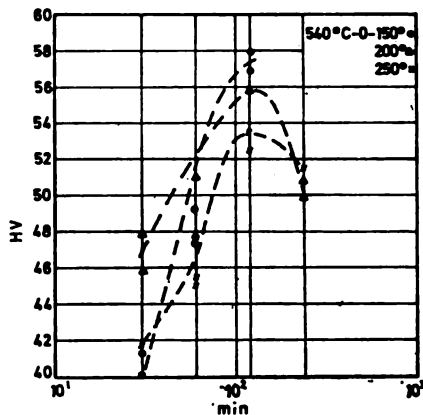
Дијаграми 4, 5 и 6 показују промену тврдоће за други начин третирања, тј. узорци су растварајуће жарени и одмах термички таложени без међуфазе каљења. За све температуре растварајућег жарења као и за све температуре талочења процес термичког талочења се на почетку интензивно одвија као



Дијаграм 3 Diagram

Узорци растварајуће жарени на $540^{\circ}/0.9$ ks. каљени у воду са ледом и таложени на $150, 200$ и 250° са временом

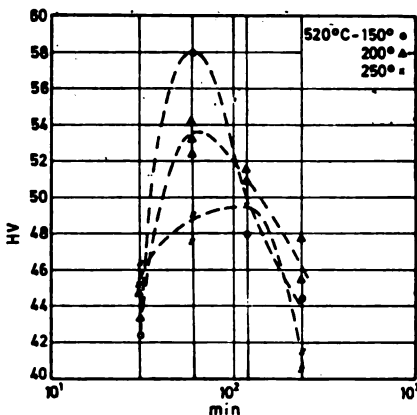
Specimens solution-treated at 540° for 0.9 ks quenched and aged at $150^{\circ}, 200^{\circ}$ and 250° with time.



Дијаграм 4 Diagram

Узорци растварајуће жарени на $500^{\circ}/0.9$ ks, и директно изотермално раложени на $150, 200$ и 250° са временом

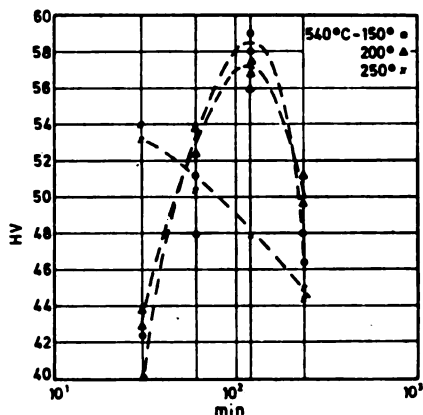
Specimens solution-treated at 500° for 0.9 ks and directly isothermally aged at $150^{\circ}, 200^{\circ}$ and 250° with time.



Дијаграм 5 Diagram

Узорци растварајуће жарени на $520^{\circ}/0.9$ ks, и директно изотермално таложени на $150, 200$ и 250° са временом

Specimens solution-treated at 520° for 0.9 ks and directly isothermally aged at $150^{\circ}, 200^{\circ}$ and 250° with time.



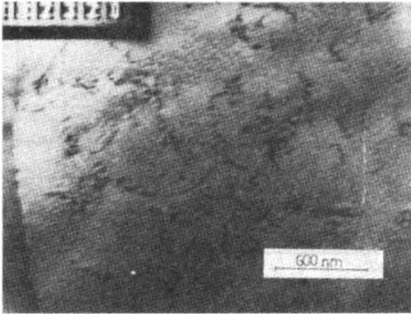
Дијаграм 6 Diagram

Узорци растварајуће жарени на $540^{\circ}/0.9$ ks, и директно изотермално таложени на $150, 200$ и 250° са временом

Specimens solution-treated at 540° for 0.9 ks and directly isothermally aged at $150^{\circ}, 200^{\circ}$ and 250° with time.

у првом случају, а по карактеру кривих за дужа времена се да закључити да изотермално таложење другог типа доводи пре до опадања осбина него третирање по првом начину.

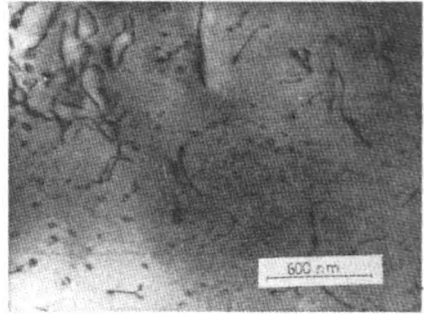
Утицај режима термичке обраде се огледа у количини присутних грешака у закаљеном и таложеном материјалу и то уколико је виша температура растварајућег жарења већа је концентрација пристних дислокационих петљи, а хеликоидалне дислокације се појављују на нижим температурама таложења и при краћим временима. Слика 1 показује присутне дислокационе петље и хеликоидалне дислокације за узорак третиран на 540° — каљен — таложен



Слика 1 Figure

Узорак растварајуће жарен на 540° , каљен и таложен на $150^{\circ}/1.8$ ks. Дислокационе петље и хеликоидалне дислокације

Specimen solution-treated at 540° , quenched and aged at 150° for 1.8 ks. Present helicoidal dislocations

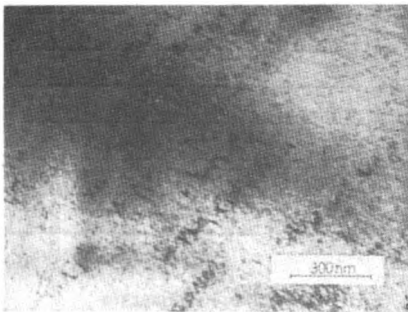


Слика 2 Figure

Узорак растварајуће жарен на 520° , каљен и таложен на $150^{\circ}/7.2$ ks. Хеликоидалне дислокације

Specimen solution-treated at 520° , quenched and aged at 150° for 7.2 ks. Present helicoidal dislocations and silocation loops.

на $150^{\circ}/30$ сек. Са снижењем температуре растварајућег жарсња потребна је виша температура таложења, односно дуже време да би се појавиле хеликоидалне дислокације, слика 2. При дужем времену термичког таложења хеликоидалне дислокације декорише талог, слика 3.



Слика 3 Figure

Узорак растварајуће жарен на 520° , каљен и таложен на $200^{\circ}/14.4$ ks. Талог на хеликоидалним дислокацијама.

Specimen solution-treated at 520° quenched and aged at 200° for 14.4 ks. Present precipitate and helicoidal dislocation.

Код узорака третираних на други начин је запажена врло мала концентрација грешака, односно дислокација; хеликоидалне дислокације нису запажене.

И код једног и код другог начина термичке обраде запажено је хомогено и хетерогено стварање клица талога.

ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

Свака легура на одређеној температури има одговарајућу концентрацију празнина која је равнотежна за дато стање. Ако се са високе температуре узорак нагло охлади задржава се приближно она концентрација празнина која је равнотежна за високу температуру те је легура на ниској температури пресићена на празнинама. Утицај овог пресићења на празнинама огледа се у брзини дифузије на нижој температури на којој се одиграва процес термичког таложења у овом случају. Нормално би се очекивало да ће у легури у којој је концентрација пресићених празнина већа, процес таложења да се брже одвија, јер у легури постоји више празнина које учествују у дифузији, што је и случај код неких челика⁷. Међутим, код легура Al Mg Si смо запазили да већа концентрација празнина не доводи до бржег одвијања процеса таложења.

Концентрација празнина може да се мења и брзином каљења, тј. ако се легура директно са температуре растварајућег жарења кали на температуру таложења концентрација празнина ће бити мања него у случају када се прво кали у воду па затим таложи на истој температури као и у првом случају. Из дијаграма 1—6 се види да се први део таложења до постизања максимума одвија истом брзином, међутим после достизања максимума процес таложења тече спорије у легури која је каљена па изотермално старена где би се услед веће задржане концентрације очекивао и бржи наставак таложења, од легуре која је директно изотермално старена. За овакво понашање легуре објашњење могу да дају запажања на електронском микроскопу. Наиме, легура која је каљена па изотермално третирана садржи много већу густину дислокација од легуре изотермално третиране. Такође каљена легура садржи и већи број дислокационих петљи које нису запажене код директно изотермално третиране легуре. Појава дислокационих петљи указује да све закаљене празнине не учествују у процесу дифузије, већ да је знатан део празнина заробљен у дислокационе петље и на тај начин спречен да учествује у дифузији, као монопразнина или дипразнина. Према томе код легура где долази до образовања дислокационих петљи, од концентрације преосталих празнина, тј. слободних празнина ће зависити брзина дифузије у току првог стадијума таложења.

При даљем таложењу празнине се издвајају из зоне^{2,3} и код легуре са 0,8% Mg_2Si везују у мале дислокационе петље ако је брзина каљења била велика или ако је брзина каљења мала онда је највећи део празнина елиминисан већ у току самог каљења. Код наше легуре са 0,68% Mg_2Si и 0,6% Cu у следећем стадијуму таложења када се празнине издвајају из зона у легури каљеној и изотермално таложеној долази до издвајања празнина на завојним дислокацијама при чему се образују хеликоидалне дислокације (сл. 2). Како је пут празнина до понора код легуре са већом концентрацијом дислокација краћи, то је у овом случају и време за које оне учествују у дифузији краће, па се као резултат појављује смањење брзине дифузије. Уколико је почетна концентрација празнина била већа, тј. уколико је температура растварајућег жарења била виша, утолико је потребно краће време таложења да дође до образовања хеликоидалних дислокација, односно нижа температура таложења. Како хеликоидалне дислокације нису запажене код узорака директно изотермално третираних то се може претпоставити да је почетна концентрација празнина била мања од оне потребне да се образују хеликоидалне дислокације. Из овог разматрања произилази да се код легура код којих долази до образовања

дислокационих петљи и хеликоидалних дислокација може очекивати да се процес таложења успорава услед смањења концентрације празнина које се издвајају на присутним понорима (петље, завојне дислокације). Наши резултати су у сагласности са овако постављеном теоријом, процес термичког таложења за каљену легуру се успорава после преласка максимума у односу на легуру директно изотермално таложену. Са временом третирања, тј. таложења, настају дислокационе петље и хеликоидалне дислокације што указује да је сав вишак празнина елиминисан из легура.

Други проблем који се сада поставља је како додаток бакра у односу на Al Mg Si легуру без бакра утиче на елиминацију празнина. Легура Al Mg Si са 0,8% Mg₂ Si ^{5,8} као и легура са 1,56% Mg₂ Si ⁶ без бакра не показују појаву хеликоидалних дислокација. Међутим, код легура Al Cu ⁵ и AlMgSiCu са 1,56% Mg₂ Si ⁶ се после одређеног вида термичке обраде појављују хеликоидалне дислокације. При испитивању легуре са 0,68% Mg₂ Si и 0,6% Cu установљено је да се хеликоидалне дислокације појављују само после каљења са температуре растварања и изотермалног таложења, а да оне изостају када се легура са температуре растварања директно изотермално таложи.

Енергија везе бакар-празнина је мала, око $0,24 \cdot 10^{-19} \text{ J}^5$, а енергија грешке у редоследу је око $6 \cdot 10^{-2} \text{ Jm}^{-2}$ у односу на алуминијум за кога је она $13,5 \cdot 10^{-2} \text{ Jm}^{-2}$ ⁵. Додатак бакра у алуминијум мора да смањује енергију грешке у редоследу легуре, међутим сматра се ⁵ да је енергија грешке у редоследу легуре Al Mg Si још много мања. Са друге стране енергија везе магнезијум и силицијум атома са празнинама је велика $0,41 \cdot 10^{-19}$ па до $0,86 \cdot 10^{-19} \text{ J}^{9,10}$ а сама покретљивост комплекса Mg₂ Si мала. Miraille и др. ⁵ из овог, закључују да мала енергија везе бакра — празнина код легура Al Cu и средња енергија грешке у редоследу утичу да долази до образовања хеликоидалних дислокација. Међутим, код чистог система Al Mg Si велика енергија везе атома магнезијума и силицијума са празнинама као и ниска енергија грешке у редоследу онемогућавају издвајање празнина на завојним дислокацијама, већ изазивају издвајање празнина на ивичним дислокацијама за које је потребна већа енергија.

Сада се поставља питање до које мере треба повећати енергију грешке у редоследу Al Mg Si легуре додатком бакра и смањити енергију везе комплекса да би дошло до елиминације празнина на хеликоидалним дислокацијама као и одредити како при задовољавајућим горњим условима утиче концентрација вишка празнина у легури. Из наших испитивања проистиче да када су горњи услови критично задовољени онда у појави хеликоидалних дислокација игра улогу концентрација вишка празнина. Ми бисмо могли за сада закључити да ако је вишак празнина задржан после каљења мали, а са приближавањем ове величине равнотежној концентрацији празнина, неће доћи до образовања хеликоидалних дислокација и ако су сви остали услови задовољени.

ЗАКЉУЧАК

Запажена разлика у брзини таложења код легуре Al Mg Si са 0,68% Mg₂ Si и 0,6% Cu при директном изотермалном таложењу у поређењу са каљеном па изотермално таложеном легуром објашњава се разликом у концентрацији слободних празнина и празнина које су везане у дислокационе петље и хеликоидалне дислокације.

Утицај бакра на начин елиминације празнина у Al Mg Si легури доводи се у везу како са променом енергије везе растворени атом - празнина, променом енергије грешке у редоследу, тако и са присутном концентрацијом празнина у термички третираној легури.

Аутори желе да се захвале Фонду за научна истраживања САНУ који је финансирао овај рад уговором бр. 146/1 од 30. септ. 1975. године, преко Др Бранка Божића, дописног члана САНУ.

S U M M A R Y

THE INFLUENCE OF COPPER ON THE ELIMINATION OF VACANCIES
IN AN Al Mg Si ALLOY

MILEVA VUKSANOVIĆ and MILEVA ROGULIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, 11001 Belgrade

An Al Mg Si alloy with 0.68% Mg₂Si and 0.6% Cu has been investigated. The alloy has been thermally treated in two ways: first by direct isothermal precipitation and second the isothermal precipitation has been preceded by quenching. Different solution treated temperatures and ageing temperatures have been used. During the direct isothermal treatment the precipitation process is faster than in the quenched and isothermally treated alloy, diagrams 1-6. This difference in behaviour is the result of the difference in vacancy concentration in the two alloys. In the first case vacancies have been eliminated already in the first stage of isothermal precipitation but in the second dislocation loops and helicoidal dislocations have been formed which retard the ageing process. The difference in the mode of elimination of vacancies is the result of the change in binding energy between the solvent atom and the vacancy, the change in stacking fault energy and the change in concentration of free vacancies in relation to the bound ones.

(Received 20 November 1976)

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Thomas, *J. Inst. Metals*, **90**, 57 (1961/62)
2. A. Lutts, *Acta Met.*, **9**, 577 (1961)
3. C. Brichet, G. Wyon, P. Lacombe, *Mem. Sci. Rev. Met.*, **67**, 691 (1970)
4. J. T. Vietz, I. J. Polmear, *J. Inst. Metals*, **94**, 410 (1966)
5. J. P. Miraille, C. Brichet, G. Frade, G. Wyon, *Scripta Met.*, **6**, 891 (1972)
6. Р. Глигоријевић, Магистарски рад, Београд 1974
7. Б. Божић, Н. Видојевић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **34**, 29 (1969)
8. А. Генев, Магистарски рад (у припреми)
9. А. Kelly, R. B. Nicholson, "Precipitation Hardening" *Progress in Material Science*, **10** (3), Pergamon Press, London 1963
10. S. Panseri, T. Federighi, *J. Inst. Metals*, **94**, 99 (1966)

УТИЦАЈ ПОЧЕТНЕ ТЕКСТУРЕ НА ТЕКСТУРУ ВАЉАЊА И ТЕКСТУРУ РЕКРИСТАЛИЗАЦИЈЕ УМИРЕНОГ ЧЕЛИКА

БОРЂЕ В. ДРОБЊАК

Технолошко-механурски факултет Универзитета у Београду, П. бр. 494, 11001 Београд

и

СТЈЕПАН С. МАЛЧИЋ

Институт за нуклеарне науке "Борис Кидрич", П. бр. 522, 11001 Београд

(Примљено 11. новембра 1976)

Утицај $\{111\}$ текстуре различитог интензитета на текстуру ваљања умиреног челика је одређен техником инверзних поларних слика. Резултати показују да деформација изазива повећање удела $\{111\}$ и $\{100\}$ компоненти. Повећање $\{111\}$ компоненте је утолико мање уколико је њен удео у почетној текстури већи. Компонента $\{100\}$ се под одређеним условима може смањити. При рекристализацији деформисаног материјала удео $\{111\}$ и $\{100\}$ компоненти се смањује. Однос између удела $\{100\}$ компоненти у текстури рекристализације и текстури деформације је утолико мањи уколико је степен деформације већи. Закључено је да се при деформацији материјала који поседује изражену почетну $\{111\}$ текстуру акумулише мање еластичне енергије у зрнима $\{111\}$ оријентације но при деформацији материјала који не поседује почетну текстуру. Такође, је закључено да се при рекристализацији број клица са $\{100\}$ оријентацијом смањује са степеном деформације.

УВОД

Испитивања текстуре деформације нискоугљеничног челика који не поседује почетну текстуру су показала да се удео $\{111\}$ и $\{100\}$ компоненти изразито повећава са повећањем степена деформације¹. Удео ових компоненти је од посебног значаја јер оне највише утичу на способност лимова да се обликују дубоким извлачењем^{2,5}. Међутим, понашање материјала који поседује изражену почетну текстуру није добро изучено. Извршена су извесна испитивања која показују да се при деформацији челика који поседује слабу почетну $\{110\}$ текстуру удео $\{100\}$ компоненте повећава^{2,3}. За разлику од текстуре деформације, утицај изражене $\{111\}$ текстуре различитог интензитета на текстуру рекристализације је детаљно испитан од стране аутора овога рада⁴. Утврђено је да удео $\{111\}$ и $\{100\}$ компоненти у текстури зависи од интензитета почетне текстуре. Међутим, потпуна слика о понашању материјала који поседује почетну $\{111\}$ текстуру може се добити само када се одреди и њен утицај на текстуру деформације. Сходно томе, циљ овога рада је био да се испита утицај $\{111\}$ текстуре различитог интензитета на текстуру деформације и одреди зависност између почетне текстуре, текстуре деформације и текстуре рекристализације.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Састав челика и термомеханички режим прераде који омогућује добијање материјала са различитом почетном текстуром у меко жареном стању (ваљање и рекристализационо жарење — прва фаза) су описани у ранијем раду⁴.

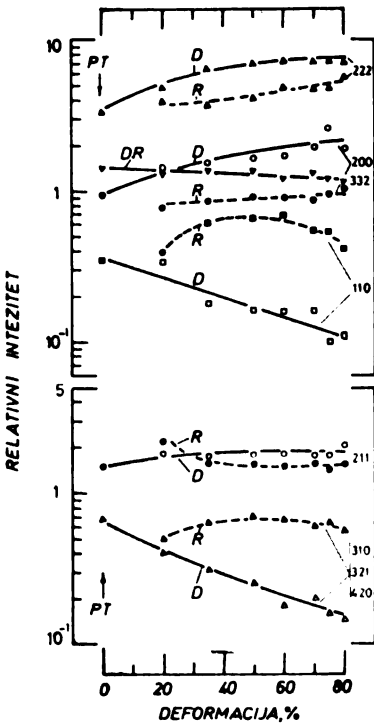
Материјали са различитом почетном текстуром су затим хладно ваљани (20 до 80%) и рекристализационо жарени (друга фаза). Термомеханички режим прераде је био исти као у претходном случају.

Удео појединих компоненти у текстури је одређен техником инверзних поларних слика⁴.

РЕЗУЛТАТИ

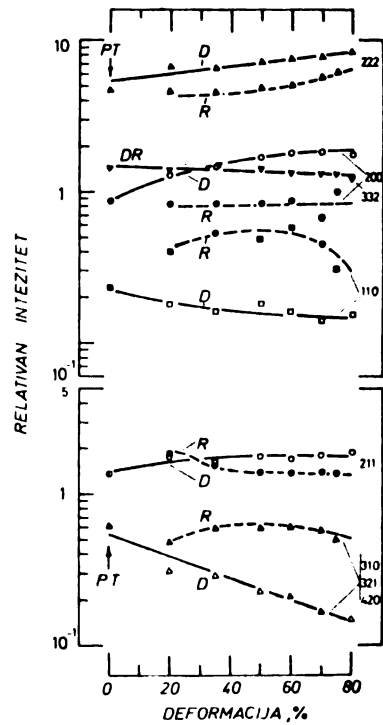
Релативан интензитет појединих рефлексација који је пропорционалан уделу одговарајућих компоненти у текстури је приказан на сл. 1 до 5. Са *PT* је означен релативан интензитет различитих рефлексација у почетној текстури, са *D* у текстури деформације и са *R* у текстури рекристализације.

Почетна текстура свих материјала садржи изражену {222} компоненту која представља главну компоненту. Међутим, {222} компонента није појединачно изражена у свим материјалима већ њен релативан интензитет варира између 3,3 и 7,5 (Сл. 1—5). Поред {222} компоненте, у свим материјалима у



Слика 1. Figure

Утицај {111} текстуре (релативан интензитет 3,3) и степена деформације на текстуру ваљања и рекристализације. Effect of {111} texture (relative intensity 3.3) and per cent deformation on rolling and recrystallization textures.

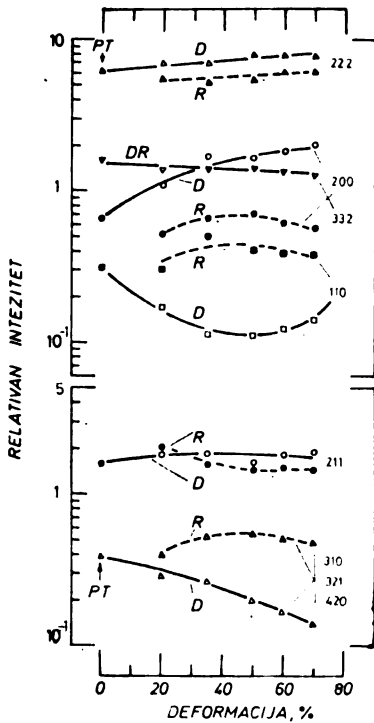


Слика 2. Figure

Утицај {111} текстуре (релативан интензитет 4,7) и степена деформације на текстуру ваљања и рекристализације. Effect of {111} texture (relative intensity 4.7) and per cent deformation on rolling and recrystallization textures.

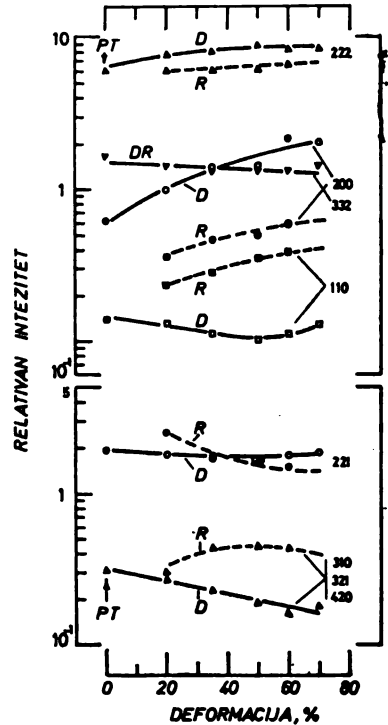
приближно истом износу се јављају две споредне компоненте {211} и {332} (Сл. 1—5), а само у једном {200} компонента (Сл. 5). Све остале компоненте {110}, {310}, {321} и {420} су заступљене у мањем износу (релативни интензитет мањи од јединице).

Утицај степена деформације на удео појединих компоненти у текстури деформације се може сумирати на следећи начин. У свим материјалима {200} се повећава са повећањем степена деформације изузев када је у почетној текстури поред {222}—{221}, {332} присутна и {200} компонента. У овом случају {200} се прво смањује и затим повећава. Удео {222} компоненте се повећава са повећањем степена деформације, али је повећање утолико мање изражено уколико је удео ове компоненте у почетној текстури већи. Удео {211} и {332} компоненти се веома мало мења са степеном деформације, док се удео {110}, {310}, {321} и {420} смањује. Последње три компоненте су приказане збирном кривом.



Слика 3. Figure

Утицај {111} текстуре (релативан интензитет 6) и степен деформације на текстуру ваљања и рекристализације. Effect of {111} texture (relative intensity 6) and per cent deformation on rolling and recrystallization textures.

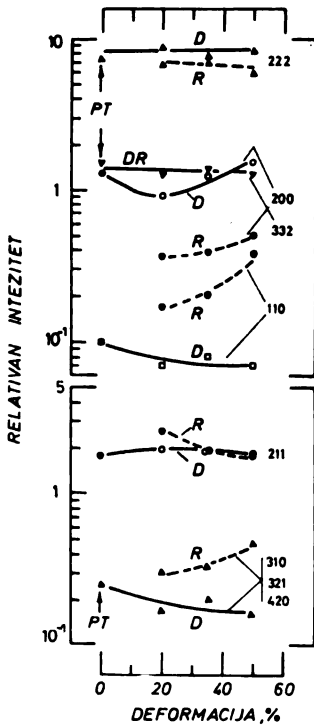


Слика 4. Figure

Утицај {111} текстуре (релативан интензитет 6,3) и степен деформације на текстуру ваљања и рекристализације. Effect of {111} texture (relative intensity 6.3) and per cent deformation on rolling and recrystallization textures.

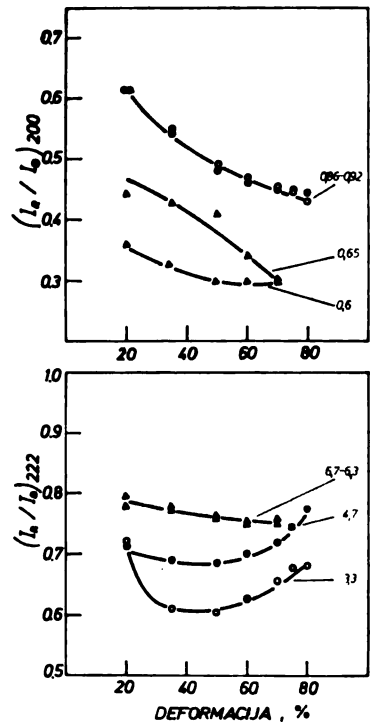
Утицај жарења на удео појединих компоненти у текстури рекристализације може се сумирати на следећи начин. Удео {200} компоненте се изразито смањује при рекристализацији (Сл. 1—5). Међутим, смањење зависи од сте-

пена деформације. Утицај степена деформације на однос између удела {200} компоненте у текстури рекристализације и текстури деформације је приказан на сл. 6 а. Може се видети да се однос $(I_R/I_D)_{200}$ смањује са повећањем степена деформације. Однос, такође, је утолико мањи уколико је удео {200} компоненти у почетној текстури мањи (релативан интензитет {200} компоненте у почетној текстури је назначен поред сваке криве). Компонента {222} се приметно смањује у односу на њен удео у текстури деформације. На сл. 6 б је приказан утицај степена деформације на однос између удела {222} компо-



Слика 5. Figure

Утицај {111} текстуре (релативан интензитет 7,5) и степен деформације на текстуру ваљања и рекристализације. Effect of {111} texture (relative intensity 7.5) and per cent deformation on rolling and recrystallization textures.



Слика 6. Figure

Зависност између односа интензитета (интензитет у текстури рекристализације према интензитета у текстури деформације) и степена деформације: а. (200) компонента; б. (222) компонента.

Relationship between intensity ratio (recrystallization to deformation intensity) and per cent deformation:

а. (200) component; б. (222) component.

ненте у текстури рекристализације и текстури деформације. Може се видети да је однос $(I_R/I_D)_{222}$ утолико мањи уколико је удео {222} компоненте у почетној текстури мањи. Међутим, утицај степена деформације се не може једнозначно дефинисати. Када је удео {222} у почетној текстури велики (релативан интензитет {222} компоненте у почетној текстури је назначен

поред сваке криве) онда се однос $(I_R/I_D)_{222}$ смањује са повећањем степена деформације. Међутим, када је удео $\{222\}$ у почетној текстури мали однос се прво смањује а затим повећава. Компонента $\{211\}$ се мења сасвим мало при рекристализацији а компонента $\{332\}$ се практично не мења (удео ове компоненте у текстури деформације и текстури рекристализације је приказан истом кривом). Удео $\{110\}$, $\{310\}$, $\{321\}$ и $\{420\}$ се повећава у односу на њихов удео у текстури деформације.

ДИСКУСИЈА

Резултати који показују утицај деформације на текстуру омогућују да се закључи да почетна текстура јако утиче на удео $\{111\}$ компоненте у текстури деформације. Деформација изазива утолико мање повећање $\{111\}$ компоненте уколико је њен удео у почетној текстури више изражен. На основу овога се може претпоставити да се у односу на $\{111\}$ компоненту постиже извесно засићење и да додатна деформација не може значајније повећати њен удео. Међутим, почетна текстура много мање утиче на удео $\{100\}$ компоненте. Само у случају када је удео $\{100\}$ компоненте у почетној текстури већи, она се може смањити применом мањег степена пластичне деформације (Сл. 5). Овај резултат је од велике практичне важности јер $\{100\}$ компонента веома неповољно утиче на способност лимова да се обликују дубоким извлачењем.

Резултати који показују зависност између текстуре деформације и текстуре рекристализације омогућују да се боље упозна механизам образовања текстуре при рекристализацији. Образовање текстуре рекристализације у нискоугљеничном челику се успешно може протумачити на основу теорије оријентационо зависног стварања клица⁵. Брзина којом се стварају клице нових рекристалисаних зрна је утолико већа уколико је енергија акумулисана при деформацији већа. Утврђено је да акумулисана енергија зависи од оријентације зрна и да се у четири најважније компоненте повећава следећим редом: $\{100\}$, $\{211\}$, $\{111\}$, $\{110\}$. Према томе, клице $\{110\}$ оријентације ће се створити прве а клице $\{100\}$ оријентације последње. Резултати приказани у овом раду показују да се $\{011\}$ компоненте повећава а $\{100\}$ смањује при рекристализацији, што потврђује горњу претпоставку. Међутим, у случају $\{111\}$ компоненте јављају се извесне разлике у односу на претходне резултате који показују да се при рекристализацији деформисаног материјала који није поседовао почетну текстуру ова компонента или повећава, или одржава на нивоу који је имала у текстури деформације^{2,3, 6-9}. Резултати приказани у овом раду показују да је удео компоненте $\{111\}$ мањи у текстури рекристализације но у текстури деформације. На основу овога би се могло претпоставити да се при деформацији материјала који поседује изражену почетну $\{111\}$ текстуру акумулише мање еластичне енергије у зрнима $\{111\}$ оријентације, но при деформацији материјала који не поседује почетну текстуру.

Теорија оријентационо зависног стварања клица претпоставља да се клице $\{100\}$ оријентације тешко могу створити унутар зрна, јер је време потребно да се клице $\{110\}$, $\{111\}$ и $\{211\}$ оријентација створе и развију у нова рекристалисана зрна краће од инкубационог периода за стварање клица $\{100\}$ оријентације. Међутим, клице $\{100\}$ оријентације се могу створити на границама зрна. Стварање клица на границама зрна преовлађује при мањем а унутар

зрна при већем степену деформације. Ова претпоставка је веома јасно потврђена у овом раду. Однос између удела $\{100\}$ компоненте у текстури рекристализације и текстури деформације се изразито смањује са повећањем степена деформације (Сл. 6 а). На сличан начин може се закључити да се у случајевима у којима се однос $(I_R/I_D)_{222}$ повећава (Сл. 6 б) повећава тенденција ка стварању клица $\{111\}$ оријентације. Резултати који су приказани на сл. 6. такође омогућују да се претпостави да је број клица са $\{100\}$ и $\{111\}$ оријентацијом утолико мањи уколико је удео ових компоненти у почетној текстури мањи.

ЗАКЉУЧАК

Испитан је утицај $\{111\}$ текстуре различитог интензитета на текстуру деформације и рекристализације умиреног челика. Добијени резултати омогућују извођење следећих закључака:

1. Удео $\{111\}$ и $\{100\}$ компоненти у текстури деформације се повећава са повећањем степена деформације. Повећање иде на рачун $\{110\}$, $\{310\}$, $\{321\}$, $\{420\}$ компоненти. Компоненте $\{211\}$ и $\{332\}$ се мало мењају. Повећање $\{111\}$ компоненте је утолико мање уколико је њен удео у почетној текстури већи. Почетна текстура утиче знатно мање на понашање $\{100\}$ компоненте.

2. Удео $\{111\}$ и $\{100\}$ компоненти се смањује при рекристализацији, док се удео $\{110\}$, $\{310\}$, $\{321\}$ и $\{210\}$ повећава. Компоненте $\{211\}$ и $\{332\}$ се практично не мењају.

3. Однос између удела $\{111\}$ компоненте у текстури рекристализације и текстури деформације је мањи од јединице. Полазећи од теорије оријентационо зависног стварања клица може се претпоставити да се при деформацији материјала који поседује изражењу почетну $\{111\}$ текстуру мање еластичне енергије акумулише у зрнима $\{111\}$ оријентације но при деформацији материјала који не поседује почетну текстуру.

4. Однос између удела $\{100\}$ компоненте у текстури рекристализације и текстури деформације је утолико мањи уколико је степен деформације већи. Ови резултати потврђују претпоставку да се са повећањем степена деформације смањује број клица $\{100\}$ оријентације.

S U M M A R Y

EFFECT OF PRIOR STRUCTURE ON ROLLING AND RECRYSTALLIZATION TEXTURES OF STABILIZED STEEL

DORDE V. DROBNJAK

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, 11001 Belgrade

and

STJEPAN S. MALČIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, 11001 Belgrade

The rolling textures developed in a stabilized steel previously treated to give $\{111\}$ annealing textures of various intensities have been studied by means of an inverse pole figure technique. These have been related to the recrystallization textures described earlier [Drobnjak *et al.*, *Metals Tech.*, **1**, 371, (1974)]. The general effect of cold rolling is to suppress the $\{110\}$, $\{310\}$, $\{321\}$ and $\{210\}$ components and to intensify the $\{111\}$ and $\{100\}$ ones, but in regard to the $\{111\}$

the effect is small if the starting material possesses a strong $\{111\}$ texture. There is also an indication that $\{100\}$ can be suppressed under the given conditions. The recrystallization textures have the same proportion of $\{211\}$ and $\{332\}$, and a higher proportion of $\{110\}$, $\{310\}$, $\{321\}$ and $\{210\}$ than the corresponding deformation textures, while the proportion of $\{111\}$ is lower. The latter fact is taken to indicate that the strain energy which is being introduced into the grain of the $\{111\}$ orientation by cold rolling is substantially lower if the starting material possesses a $\{111\}$ texture than if it has no prior texture. The recrystallization is also found to suppress the $\{100\}$ component. The intensity ratio $(I_R/I_D)_{100}$, where I_R and I_D represent the proportions of the $\{100\}$ component in the recrystallization and deformation textures respectively, is found to decrease with increasing strain. These results indicate that the number of recrystallization nuclei with the $\{100\}$ orientation decreases with increasing strain.

(Received 11 November 1976)

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Takechi, H. Kato, S. Nagashima, *Trans. AIME*, **242**, 56 (1968)
2. D. J. Blickwede, *Trans. Am. Soc. Metals*, **61**, 653 (1968)
3. W. E. Duckworth, J. D. Baird, *J. Iron Steel Inst. (London)*, **207**, 854 (1969)
4. Dj. Drobnyak, A. Filipović, S. Malčić, *Metals Tech.*, **1**, 371 (1974)
5. W. B. Hutchinson, *Metals Sci.*, **8**, 185 (1974)
6. P. C. Huncock, W. T. Roberts, *J. Iron Steel Inst. (London)*, **205**, 547 (1967)
7. T. Taoka, E. Furubayashi, S. Takeuchi, *Trans. Iron Steel Inst. Japan*, **6**, 290 (1966)
8. S. Teshima, M. Shimizu, "Mechanical Working of Steel II", Gordon and Breach, New York 1964, str. 279
9. M. Shimizu, S. Kawara, H. Shibata, Japanese Patent No. 12348 (1967)

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF PRIMARY PRODUCTS
IN DEOXIDATION OF STEEL BY ALUMINUM

NIKOLA S. GAKOVIĆ and LJUBOMIR B. NEDELJKOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, 11001 Belgrade

and

BRANKO LJ. ĐURIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, 11001 Belgrade

(Received 11 November 1976)

Non-metallic inclusions are studied in a sample of steel containing C—0.07, Mn—0.31, Al—0.110, and O—0.0093 mass%, taken 20 s after aluminum addition. The fraction of small, round or polygonal Al_2O_3 inclusions exceeded 80% of the total oxide inclusion content. The remainder consisted predominantly of spinel $(\text{Fe, Mn})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ inclusions. They were mostly round, with concentration maxima of iron and manganese in the center. Few of them were of irregular, elongated shape. Such one, sufficiently large to be analyzed, showed two concentration maxima of iron and manganese in the center. It was certainly formed by coalescence of two spinel inclusions, which necessarily were liquid at the deoxidation temperature. Since the inclusion containing >60% Al_2O_3 was already solid at the deoxidation temperature, the process of coalescence and the solidification by change of composition most probably occurred simultaneously. The observed ability of spinel inclusions to coalesce can be taken as a confirmation for the existence of liquid spinels as primary deoxidation products.

Formation of liquid primary non-metallic inclusions during aluminum deoxidation of low-carbon steels is a controversial topic. The thermodynamic investigations of the system Fe—Al—Mn—O^1 indicate, that for a given temperature and oxygen content in steel, spinels are formed as the primary oxide phase in case of lower aluminum concentrations, whereas Al_2O_3 non-metallic inclusions form at higher aluminum concentrations. Both kinds of non-metallic inclusions appear during the deoxidation of steel. Spinel usually found in solidified steel are, according to the phase diagrams, solid at the steel deoxidation temperature. However, both binary $\text{Fe O—Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mn O—Al}_2\text{O}_3$ and ternary $\text{Mn O—Fe O—Al}_2\text{O}_3$ oxide systems allow the possibility of liquid spinel formation at the steel deoxidation temperature. Thermodynamic considerations indicate that the nucleation of liquid deoxidation products can take place in regions in which concentration of oxygen is locally very high in respect to the aluminum concentration. This gave rise to various theoretical^{2,3} and experimental⁴⁻⁶ attempts to examine the possibility of formation of liquid deoxidation products. It was assumed that spinels would nucleate, and certain time exist in liquid state. The following mechanism of spinel formation and evolution to the final state, in which they are observed, is proposed⁴: liquid nuclei are initially formed in regions where concentration conditions are favorable and rapidly coalesce into larger inclusions. As soon as the aluminum concentration becomes uniform in the whole melt, aluminum reacts with iron and manganese in

the liquid spinel inclusions, causing them to solidify. In the further course of the reaction, solid Al_2O_3 is deposited on the solidified spinel surface, which explains the observed characteristic structure of non-metallic inclusions having an outer shell of Al_2O_3 . The spherical shape of spinel inclusions is taken as a support for the assumption that they initially were liquid. But this is not a conclusive proof because, for example, many pure Al_2O_3 non-metallic inclusions have in metallographic sections a spherical shape, although their formation in the liquid state is highly improbable.

The question whether, despite of the theoretical possibility, conditions could exist for liquid spinel formation during practical deoxidation of steel, is difficult to answer, firstly because aluminum is always added in sufficient quantities to give, if not Al_2O_3 , then at least solid spinels, and secondly — spinel inclusions which are by composition liquid at deoxidation temperatures, have never been observed in steel.

The aim of this investigation was to study the formation of primary non-metallic inclusions in the industrial deoxidation of low-carbon steel by aluminum.

Three tons of steel (Table I) were poured from a 40 ton open hearth heat into a 3 ton ladle, and deoxidized by 2 kg of aluminum per ton of steel. A sample

TABLE I
Chemical composition of the steel in mass per cent

C	Mn	Si	P	S	Al	Al sol.	O
0.07	0.31	0.015	0.010	0.026	0.110	0.095	0.0093

of steel is taken by a 8 mm bore quartz tube, immersed 20 cm beneath the blank metal surface, 20 s after the aluminum addition.

The size of different non-metallic inclusions, assessed by an optical microscope, ranges from 1 to 30 μm . The inclusions consist predominantly of Al_2O_3 (Table II). This was to be expected, because the high aluminum content indicates

TABLE II
The results of the spectrographic analysis of electrolytically isolated oxide inclusion residue

Total oxide content in mass %	Composition of the oxide residue in mass — %						
	Si O ₂	Fe O	Al ₂ O ₃	Ca O	Mg O	Cr ₂ O ₃	Mn O
0.0266	15.00	1.50	75.00	2.00	1.00	3.00	1.50

that the system lies in the field of the thermodynamic stability of Al_2O_3 . The type of non-metallic inclusions is determined by a SEM-2 (AEI) electron probe micro-analyzer.

Three types of inclusions are found:

- pure Al_2O_3 inclusions, round or polygonal;
- spinels; the larger ones, which could be quantitatively analyzed by the microanalyzer, show, by their content of Al_2O_3 (over 60%), that they were already in the solid state at the deoxidation temperature;
- exogeneous glassy silicates.

All this agrees well with the results of the extraction analysis in Table II.

The volume fraction of spinels is estimated to be 10 to 20%.

Two typical spherical non-metallic inclusions are shown in Fig. 1. The larger one is a spinel with a high concentration of Mn O and Fe O in the center, and a characteristic Al_2O_3 outer shell. The smaller one is a pure Al_2O_3 inclusion, which might also be a section through the Al_2O_3 outer shell of a spinel inclusion. The

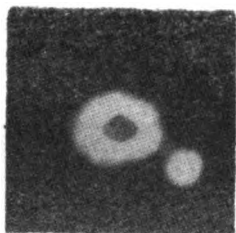


Fig. 1. Spinel inclusion.
Electron image. 1500 \times .

characteristic heterogeneous structure of the spinel inclusions is apparent from Figs. 2 a, 2 b and 2 c, where the distributions of Mn, Al and Fe, respectively, along the horizontal diameter of the larger inclusion are given at a somewhat larger magnification.

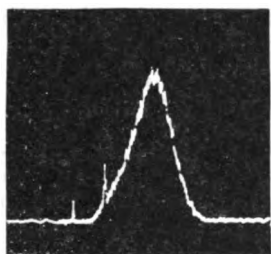


Fig. 2a. Distribution of manganese along the line.

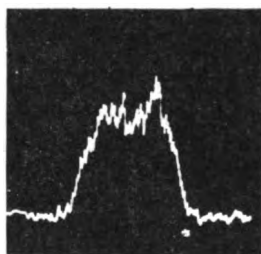


Fig. 2b. Distribution of aluminum along the line.

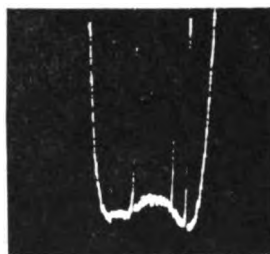


Fig. 2c. Distribution of iron along the line.

In Fig. 3 a spinel inclusion of a relatively elongated form is shown. It differs from spinels in Fig. 1 by two eccentric concentration maxima of iron and man-

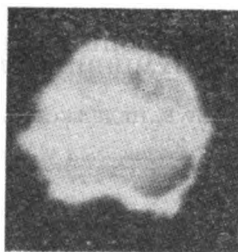


Fig. 3. Coalesced spinel inclusion. Electron image. 1500 \times .

ganese (Figs. 4 a and 4 b). Its composition is similar to that of other spinel inclusions ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 60\%$), and consequently it should also have been already solidified at the deoxidation temperature.

The existence of two eccentric concentration maxima of iron and manganese would suggest that the inclusion in Fig. 3 had been formed by coalescence of two liquid spinel inclusions, because only the liquid inclusions have the ability to

coalesce in liquid steel. However, this assumption is in apparent contradiction with the fact that the inclusion, according to its composition, was already solid at the deoxidation temperature. The most probable explanation is that it was formed by solidification of both or one liquid spinels just in the moment they were in the process of coalescence. The solidification should have been accomplished by the proposed mechanism⁴ of the gradual exchange of heavy metals (Fe, Mn) for aluminum in the primary liquid spinel inclusion. After the solidification the alumina shell continued to grow around the coalesced inclusions.

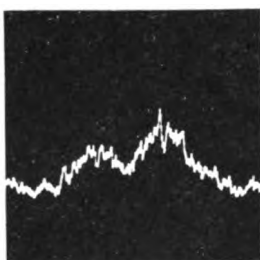


Fig. 4a. Distribution of manganese along the line.

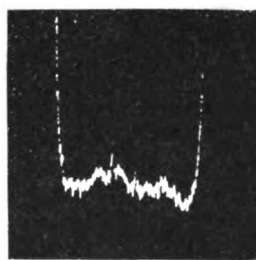


Fig. 4b. Distribution of iron along the line.

As the coalescence of liquid inclusions is a relatively fast phenomenon, which is accomplished in a fraction of a second, the simultaneous occurrence of the coalescence of two liquid inclusions and of their solidification is a very rare event. Consequently, the inclusions similar to that in Fig. 3, even in the very early phase of deoxidation, can be rarely directly observed, contrary to the round spinel inclusions, which appear regularly in quite a large number.

Through the ability of two spinels to coalesce at the deoxidation temperature a further confirmation is obtained for the possible formation of primary liquid spinel inclusions, in spite of the fact that the whole system lies deeply in the field of the thermodynamic stability of Al_2O_3 .

ИЗВОД

ПРИЛОГ ПРОУЧАВАЊУ ПРИМАРНИХ НЕМЕТАЛНИХ УКЉУЧАКА ПРИ ДЕЗОКСИДАЦИЈИ ЧЕЛИКА АЛУМИНИЈУМОМ

НИКОЛА С. ГАКОВИЋ и ЉУБОМИР Б. НЕДЕЉКОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду

и

БРАНКО Љ. ЂУРИЋ

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

Неметални укључци у узорку нискоугљеничног челика са 0,07% С, 0,31% Мп, 0,110% Аl и 0,0093% О, узетог 20 секунди после додавања алуминијума, испитивани су методом оптичке микроскопије, микросондом и спектрографском анализом оксидног изолата. Удео малих, округлих или полигоналних чистих Al_2O_3 укључака био је већи од 80% у односу на целокупни волумни садржај оксидних укључака у узорку. Остатак се претежно састојао од спинелних укључака типа (Fe, Mn) $O \cdot Al_2O_3$. Они су били већином округли, са максималним концентрацијама железа и мангана у центру. Неки од њих су били неправил-

ног, издуженог облика. Један такав издужени укључак, који је био довољно велики да би могао да се анализира, имао је два максимума концентрације железа и мангана у центру. Он је свакако настао од два укључка који су, да би могли да се слију у један, морали да буду течни на температури деоксидације. Пошто се по саставу, са преко 60% Al_2O_3 , овај укључак у тернерном систему $FeO-MnO-Al_2O_3$ већ налази у подручју солидуса, процеси спајања и преласка у чврсто стање, постепеном заменом тешких метала (Fe, Mn) алуминијумом у првобитно течним спинелима⁴, су се највероватније одиграли истовремено. Способност спинелних укључака да се међусобно спајају на посматрани начин може сама по себи да се узме као потврда настајања течних спинела као примарних продуката деоксидације у посматраном систему који се, као целина, налази дубоко у области термодинамичке стабилности Al_2O_3 .

REFERENCES

1. A. McLean, *J. Metals*, **20**, 96 (1968)
2. M. L. Turpin, J. F. Elliott, *J. Iron Steel Inst. (London)*, **204**, 217 (1966)
3. G. G. Mikhailov, D. Ya. Povolockii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. Metally*, No 6, 7 (1971)
4. H. Straube, G. Kühnelt, E. Plöckinger, *Arch. Eisenhüttenw.*, **38**, 509 (1967)
5. A. A. Vorob'ev, A. M. Levin, S. N. Eremenko, *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Chernaya Met.*, **10**, (11), 74 (1967)
6. T. Kawawa, M. Ohkubo, *Trans. Iron Steel Inst. Japan*, **8**, 203 (1968)

ТЕОРИЈСКИ ПРИЛАЗ ДЕФИНИСАЊА КРИВЕ ДЕФОРМАЦИОНОГ
ОЈАЧАВАЊА МЕСИНГАНОГ ЛЕМА

ЈАГОДА А. БОЖИЋ, ВОЈИН М. МИЛЕНКОВИЋ

Технолошко-механички факултет, П. бр. 494, 11001 Београд

РАДОСЛАВ М. СОФРЕНОВИЋ, МИЛУТИН З. НИКАЧЕВИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, П. бр. 522, 11001 Београд

и

НИКОЛА М. ДУЛИЋ,

Новосадска фабрика кабела, 21000 Нови Сад,

(Примљено 11. новембра 1976)

Крива деформационог ојачавања месингаоног лема добијена је мерењем затезне чврстоће. Ова крива је упоређена са одговарајућим кривама које су одређене коришћењем различитих емпиријских једначина које се односе на стандардне и специјалне месинге. Запажена су значајна одступања у области великих степена деформације који су од посебног значаја за процес хладног вучења. Дефинисане су нове емпиријске једначине:

$$\sigma_m = \sigma_{m0} + 0,779 \epsilon^{0,945} \quad \text{за } \epsilon < 65\%,$$

$$\sigma_m = \sigma_{m0} + 0,054 (\epsilon - \epsilon_0)^{1,829} \quad \text{за } \epsilon > 65\%,$$

које омогућују да се унапред одреде карактеристике деформационог ојачавања месингаоног лема у целој испитиваној области.

УВОД

При развоју нових квалитета легура специјалних месинга са додацима сребра један од проблема у дефинисању процеса пластичне прераде је непознавање њиховог пластичног понашања и способности за деформацију.

Литературни подаци о особинама и понашању специјалних месинга често нису довољни да би се могла дати оцена о њиховом понашању при пластичној преради. Из тог разлога је у литератури³ предложена формула (1) за свођење специјалних месинга на стандардне који су у литератури знатно боље обрађени.

$$A' = \frac{100 A}{100 + D (K + 1)} \quad (1)$$

где је:

A' — садржај Cu у стандардном месингу

A — садржај Cu у специјалном месингу

D — садржај трећег елемента

K — коефицијент еквивалентности (Si—12; Al—6; Cu—2; Pb—1; Fe—0,9; Mn—0,5; . . .)

С обзиром на прописане толеранције у хемијском саставу и чињеницу да је утицај Ag адекватан утицају Cu, легура L Ag 5 је еквивалентна стандардним месинзима Cu 59 Zn и Cu 62 Zn.

За израчунавање затезне чврстоће месинга Cu 59 Zn и Cu 62 Zn у литератури² су назначене следеће формуле:

$$\sigma_m - \sigma_{m \text{ pol.}} + 0,77 \epsilon^{0,91} \quad (2)$$

$$\sigma_m = 36 + 0,6 \epsilon^{0,94} \quad (3)$$

$$\sigma_m = 36 + 1,8 \epsilon^{0,89} \quad (4)$$

У склопу широк испитивања на овим системима део приказан у овом раду обухвата оцену могућности пројектовања криве деформационог ојачавања легуре L Ag 5 методом превођења специјалних месинга на стандардне. Користећи емпиријске формуле² за месинге Cu 59 Zn и Cu 62 Zn одређене су криве деформационог ојачавања.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Полазни материјал за експериментално одређивање криве $\sigma_m - \epsilon$ била је жица димензије $\varnothing 2,10 \text{ mm}$.

У табели I дат је хемијски састав, механичке и електричне особине легуре L Ag 5 према DIN 8513.

ТАБЕЛА I

Хемијски састав, теж. %				Затезна чврстоћа MN/m ²	Релативно издужење %	Тврдоћа HV MN/m ²	Електрична проводљивост m/ohm mm ²
Ag	Cu	Si	Z				
4—6	54—56	0—0,2	остатак	350	8	1250	15

Легура, коју смо користили у овом раду, је имала следећи хемијски састав: 55,2 теж. % Cu, 5,3 теж. % Ag и 39,5 теж. % Zn.

Полазни материјал за експериментална испитивања, жица пречника 2,10 mm, добијен је врућим ваљањем узорка одливеног у лабораторијској пећи и вишефазним хладним вучењем са редуцијама по фази $\approx 50\%$.

Жица, пречника 2,10 mm, је хладно вучена на димензију $\varnothing 0,80 \text{ mm}$ са укупним степеном деформације 85%. После одговарајућих провлака узети су узорци на којим је одређена затезна чврстоћа.

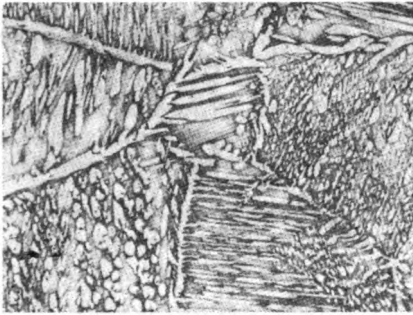
На сликама 1, 2 и 3 приказане су типичне микроструктуре ливеног, вруће ваљаног и хладно вученог стања. Присутне су две фазе. Металографска идентификација фаза је отежана услед присутног карактеристичног обојења цинком¹.

Пројекциони дијаграм стања система Cu—Ag—Zn је приказан на слици 4¹. Дијаграм спада у сложене тројне системе: састоји се из једног двојног еутектикума и седам перитектикума. Присутне фазе су:

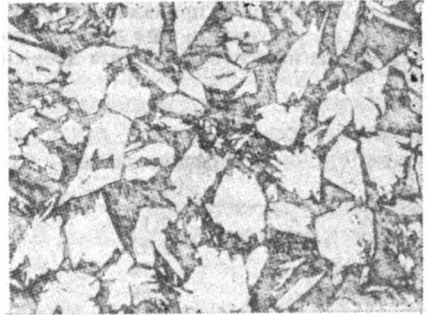
α, η' — чврсти раствори богати на бакру, сребру и цинку

$\beta, \gamma, \epsilon', \delta'$ — мешовити чврсти раствори.

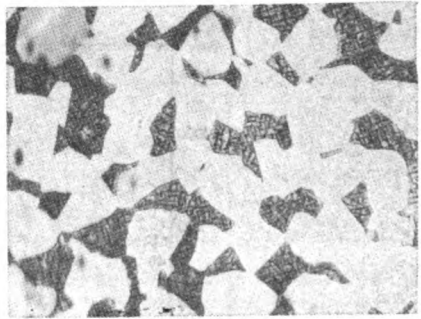
На основу приказаног дијаграма може се претпоставити да су у микроструктури легуре L Ag 5 присутне α и β фазе.



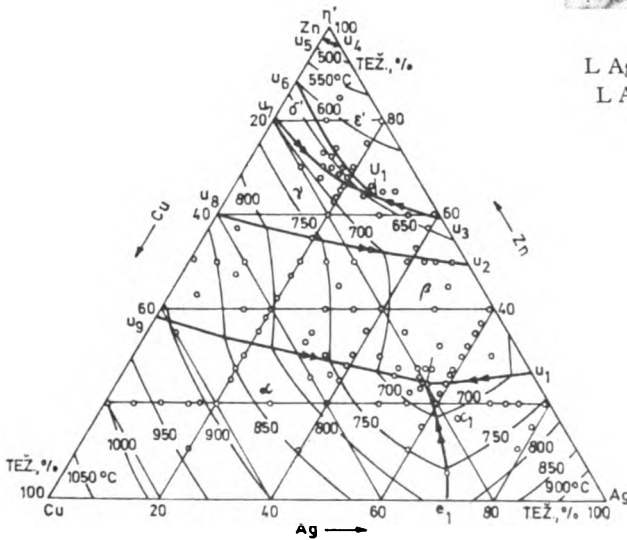
Слика 1 Figure
L Ag 5, ливено.
L Ag 5, as cast



Слика 2 Figure
L Ag 5, топло ваљано.
L Ag 5, hot rolled



Слика 3 Figure
L Ag 5, хладно вучено и жарено.
L Ag 5, cold drawn and annealed

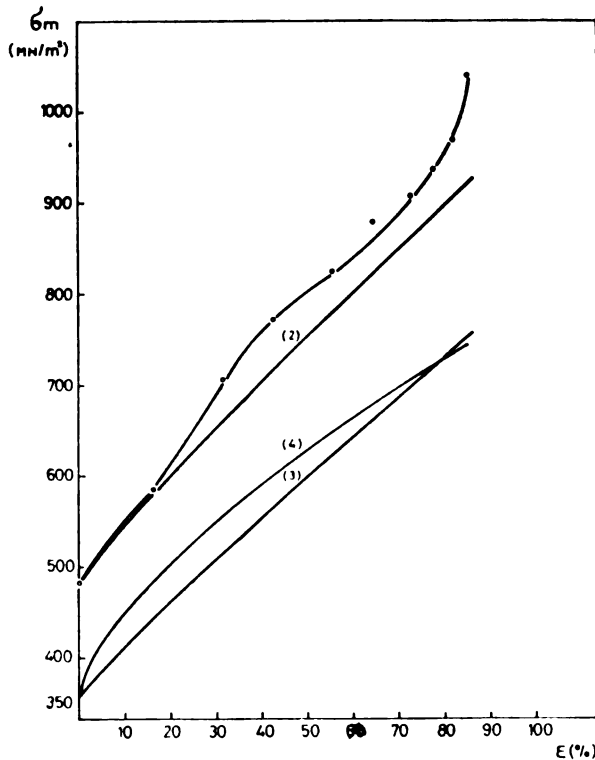


Слика 4 Figure
Дијаграм стања Cu-Ag-Zn.
Phase diagram of the Cu-Ag-Zn system

У табели II приказани су резултати мерења затезне чврстоће. На слици 5 дате су криве σ_m у функцији од ϵ добијене по једначицама (2), (3) и (4), као и крива која је конструисана на основу резултата добијених у овом раду.

ТАБЕЛА II

Пречник жице (mm)	Степен деформације (%)	Затезна чврстоћа (MN/m ²)
2,1	жарено	482
1,92	16,42	584
1,74	31,65	703
1,59	42,67	770
1,40	55,05	799
1,25	64,57	878
1,09	73,06	907
0,99	77,77	935
0,89	82,03	968
0,80	85,48	1040



Слика 5 Figure
Зависност затезне чврстоће од релативне деформације за легуру L Ag 5.
Dependence of the tensile strength on the relative deformation for the L Ag 5 alloy. Figures in parentheses denote equations in the text

ДИСКУСИЈА

Са слике 5, на којој су приказане криве $\sigma_m - \epsilon$ добијене према једначинама (2), (3) и (4), као и експериментално одређена крива се уочавају разлике између израчунатих и експериментално одређених вредности σ_m . Са порастом степена деформације те разлике постају све знатније. Област великих степена деформација је од посебног интереса за пројектовање процеса хладног вучења.

Анализа експерименталних резултата, слика 5, показује да се крива $\sigma_m - \epsilon$ може поделити на две области. Прву, 0 до 65% деформације и другу изнад 65% деформације.

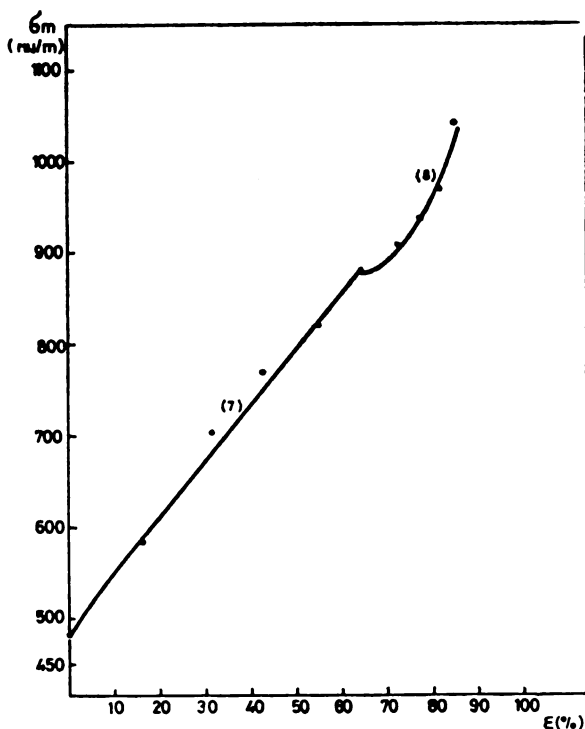
За прву област зависност $\sigma_m - \epsilon$ има следећи општи облик:

$$\sigma_m = \sigma_{m_0} + k \epsilon^n \quad (5)$$

што указује на могућност свођења специјалног месинга L Ag 5 на стандардни месинг.

Ток криве за другу област, $\epsilon > 65\%$, може се описати једначином:

$$\epsilon_m = \epsilon_0 + k_1 (\sigma_m - \sigma_{m_0})^{n_1} \quad (6)$$



Слика 6 Figure

Зависност затезне чврстоће од релативне деформације према новим једначинама за легуру L Ag 5.

Dependence of the tensile strength on the relative deformation according to the new equations for the L Ag 5 alloy

Коефицијенти k , n , k_1 и n_1 су одређени применом метода најмањих квадрата. Претпостављене једначине (5) и (6), која је решена по σ_m , имају следећи коначан облик:

$$\sigma_m = \sigma_{m_0} + 0,779 \varepsilon^{0,945}, \quad \varepsilon < 65\% \quad (7)$$

$$\sigma_m = \sigma_{m_0} + 0,054 (\varepsilon - \varepsilon_0)^{1,829}, \quad \varepsilon > 65\% \quad (8)$$

Са слике 6, на којој је приказана крива $\sigma_m - \varepsilon$ добијена према једначинама (7) и (8), као и експериментално одређене вредности σ_m , може се закључити да је избор облика зависности $\sigma_m - \varepsilon$ био коректан.

Специфичност понашања легуре L Ag 5 у области степена деформације $> 65\%$ манифестује се повећањем релативног интензитета ојачавања што треба детаљније истражити и дати теоријска образложења.

ЗАКЉУЧАК

1. Потврђена је могућност свођења специјалног месинга L Ag 5 на стандардне, односно праћење особина легуре L Ag 5 преко еквивалентних стандардних месинга до степена деформације $\varepsilon < 65\%$.

2. У области великих деформација, $\varepsilon > 65\%$, не могу се користити емпиријске формуле (2), (3) и (4) за израчунавање σ_m због интензивног ојачавања легуре L Ag 5.

3. Применом метода најмањих квадрата добијене су једначине (7) и (8) које обезбеђују одређивање криве деформационог ојачавања месинганог лема L Ag 5 у целој области испитиваних деформација.

4. Специфичност понашања легуре L Ag 5 у области деформација изнад 54% манифестује се у повећању релативног интензитета ојачавања што треба детаљније истражити и дати теоријска образложења.

S U M M A R Y

THEORETICAL EVALUATION OF THE STRAIN — HARDENING CURVE OF BRAZING BRASS

JAGODA A. BOŽIĆ, VOJIN M. MILENKOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, 11001 Belgrade

RADOSLAV M. SOFRENOVIĆ, MILUTIN Z. NIKAČEVIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, 11001 Belgrade

and

NIKOLA M. DULIĆ

The Novkabel Factories, 21000 Novi Sad

The strain-hardening curve of a brazing brass has been determined by means of tensile strength measurements. This has been related to curves evaluated on the bases of various empirical expressions for standardized and special brasses. A significant discrepancy is found in the

region of heavy deformation which is of particular importance in the cold-drawing process. The method of least squares is applied in order to define new empirical expressions:

$$\sigma_m = \sigma_{m_0} + 0,779 \epsilon^{0,945} \text{ for } \epsilon < 65\%;$$

$$\sigma_m = \sigma_{m_0} + 0,054 (\epsilon - \epsilon_0)^{1,829} \text{ for } \epsilon > 65\%;$$

which makes it possible to evaluate the strain-hardening characteristics of brazing brass over the entire region tested.

(Received 11 November 1976)

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Dies, „*Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik*“, Springer-Verlag, Berlin 1967, str. 205
2. А. В. Третьяков, В. И. Зюзин, „*Механические свойства металлов и сплавов при обработке давлением*“, Металлургия, Москва 1973, стр. 20
3. А. П. Симириягин, Н. З. Днестровский, „*Справочник по обработке цветных металлов и сплавов*“, Гос. научно-техническое изд-во, Москва 1961
4. E. Gebhardt, G. Petzow und W. Z. Krauss, *Z. Metallkunde*, **53**, 372 (1962)

ПРОДУКТИ ХИДРОЛИЗЕ ТРОВАЛЕНТНОГ ЖЕЛЕЗА НА ПОВИШЕНИМ ТЕМПЕРАТУРАМА У АУТОКЛАВУ И ЊИХОВА РАСПОДЕЛА

РАЈКО ВРАЧАР

Технолошко-металушки факултет Универзитета у Београду

(Примљено 11. новембра 1976)

Изложене су кинетичке законитости одигравања реакције оксидације Fe^{2+} гасовитим кисеоником и реакције хидролизе образованог Fe^{3+} , из сулфатних раствора, у зависности од утицаја радних услова у аутоклаву (температуре, концентрације Fe^{2+} , концентрације H_2SO_4). Показало се да је реакција оксидације другог реда у односу на концентрацију Fe^{2+} , са енергијом активације ($50,97 \pm 0,07$) kJ/mol и да је реакција хидролизе, такође другог реда у односу на укупно железо ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$), са енергијом активације ($61,04 \pm 0,70$) kJ/mol. Посебно је испитана количина образоване H_2SO_4 и природа чврстог продукта хидролизе. Нађено је да у зависности од радних услова продукти хидролизе могу бити: Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-3)\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1. УВОД

Железо је у мањој или већој мери, увек присутно у рудама обојених метала. Код прераде таквих руда на повишеним температурама у аутоклаву, било сулфидних процесом оксидационог лужења, или оксидних процесом лужења са H_2SO_4 без присутног гасовитог кисеоника, проблем понашања жезла је од значаја, поред осталог и са гледишта искоришћења сумпорне киселине, односно селективности процеса лужења и пречишћавања добијених раствора.

Хемијско понашање жезла у процесима сумпорно-киселог, оксидационог лужења под радним условима у аутоклаву везано је за његово превођење у раствор, затим оксидацију двовалентног жезла гасовитим кисеоником до тровалентног облика и хидролизу тровалентног жезла са ослобађањем киселине и образовањем чврстих продуката хидролизе. Имајући ово у виду потрошња киселине и селективности лужења жезла у основи зависе од законитости одигравања реакције оксидације Fe^{2+} и хидролизе Fe^{3+} при датим условима извођења процеса.

Реакције оксидације Fe^{2+} и хидролизе Fe^{3+} из сулфатних, сумпорно киселих раствора посебно су присутне у хемизму оксидационог лужења пирита гасовитим O_2 у аутоклаву ¹⁻³. При томе расподела сулфидног сумпора између H_2SO_4 и сулфата жезла у раствору са једне стране, и између раствора и чврстог остатка са друге, зависи од одигравања, удела и хемизма ових реакција у укупном хемизму процеса. Другим речима, да ли је могуће пиритни сумпор оксидисати до H_2SO_4 , и то у циљу истовременог извођења процеса лужења обојених метала из одговарајућих руда образованом киселином, зависиће од законитости одигравања наведених реакција под утицајем радних услова,

Дакле, полазећи од наведеног општег аспекта и конкретног аспекта оксидационог лужења Fe S_2 , проучаване су законитости истовременог одигравања реакција оксидације Fe^{2+} и хидролизе образованог Fe^{3+} из сулфатних раствора под радним условима повишених температура у аутоклаву. Део резултата ових истраживања и то углавном са гледишта количине образоване $\text{H}_2 \text{SO}_4$ и састава чврстих продуката хидролизе изложени су у овом раду.

2. ТЕХНИКА РАДА

У складу са изнетим прилазом опити су извођени са воденим растворима р. а. соли $\text{Fe SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2 \text{O}$, у нерђајућем аутоклаву са електричним грејањем, запремине 5 лит. Аутоклав је посебно омогућавао: 1. аутоматску регулацију температуре и одржавање њене константне вредности са тачношћу $\pm 2^\circ \text{C}$, 2. увођење кисеоника и одржавање константне вредности P_{O_2} са $\pm 100 \text{ kPa}$, 3. мешање пропелерним мешачем са 400 об/мин и 4. узимање узорака раствора из радног простора аутоклава под радним условима.

После уношења раствора жељене концентрације Fe^{2+} , или Fe^{2+} и $\text{H}_2 \text{SO}_4$ и достизања радне температуре, у аутоклав је увођен гасовити кисеоник и од тог тренутка рачунато време реакције. Зависно од утицаја радних услова праћена је количина оксидисаног и хидролизованог железа, односно, количине образоване $\text{H}_2 \text{SO}_4$, док је састав чврстог продукта добијеног после истека укупног времена трајања процеса испитиван хемијском и диференцијално термијском анализом.

Наведени показатељи одређивани су у зависности од следећих основних, радних параметара:

- радне температуре ($50-200^\circ$)
- концентрације Fe^{2+} у полазном раствору ($2,0-50,0 \text{ g/l}$)
- концентрације слободне $\text{H}_2 \text{SO}_4$ у полазном раствору ($0,0-50,0 \text{ g/l}$)
- парцијалног притиска кисеоника ($203-216 \text{ kPa}$)
- времена трајања процеса (15 до 180 мин).

3. КИНЕТИЧКЕ ЗАКОНИТОСТИ ОКСИДАЦИЈЕ И ХИДРОЛИЗЕ ОКСИДИСАНОГ ЖЕЛЕЗА

(а). Реакција оксидације Fe^{2+} до Fe^{3+} одиграва се при свим испитиваним условима веома брзо, а за концентрације $2,0-50,0 \text{ g/l Fe}^{2+}$, при 200° , $P_{\text{O}_2} = 1013 \text{ kPa}$ и времену једног часа, практично квантитативно. Веће температуре и већи парцијални притисци O_2 стимулишу повећање брзине. Обрнуто, слободна $\text{H}_2 \text{SO}_4$ успорава реакцију, при чему је такав утицај киселине већи што је температура нижа. На температури од 200° смањење количине оксидисаног железа због утицаја киселине је незнатно и присутно само за краће време трајања процеса (15 минута).

Из добијених резултата утицаја температуре изведен је доказ да је реакција оксидације Fe^{2+} другог реда и да је у складу са редом реакције једначина за брзину одређена изразом:

$$\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{d\tau} = K \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{d\tau} = K [\text{Fe}^{2+}]^2 \quad (1)$$

или, у коначном облику:

$$\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_\tau} = K\tau + \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_{\tau_0}} \quad (2)$$

где су:

$[\text{Fe}^{2+}]_t$ — концентрација двовалентног железа у раствору у посматраном времену,

$[\text{Fe}^{2+}]_{t_0}$ — концентрација двовалентног железа у полазном раствору,

K — константа брзине и

τ — посматрано време

Из средњих вредности константе брзине K испитиваних температура израчуната је енергија активације реакције $E = (50,974 \pm 0,068)$ kJ/mol, затим Аренијусова константа $A = 4,55 \cdot 10^8$, односно, дефинисана је једначина зависности брзине реакције оксидације Fe^{2+} од температуре

$$K = 4,55 \cdot 10^8 \exp(-50,974/1,98 T) \quad (3)$$

(б). Тривалентно железо образовано оксидацијом Fe^{2+} гасовитим O_2 , при повишеним температурама у аутоклаву, такође, брзо хидролизира. Из полазних неутралних раствора, за наведени опсег концентрација Fe^{2+} , постиже се, при 200° и 2 h, степен хидролизе од приближно 86,8—100,0%. Повећање концентрације железа смањује, дакле, релативну количину хидролизованог Fe^{3+} , јер се при равнотежним условима реакције, за дату температуру, повећава количина тривалентног железа заосталог у раствору. Равнотежа реакције са повећањем температуре помера се међутим, у правцу њеног одигравања уз истовремено повећање брзине. Обрнуто, слободна $\text{H}_2 \text{SO}_4$ смањује брзину и степен хидролизе услед бржег успостављања равнотеже. Доказано је да се при 200° реакција хидролизе одиграва и при рН вредности испод 0,1.

Код истовременог процеса оксидације Fe^{2+} и хидролизе образованог Fe^{3+} кинетика, односно, брзина реакције хидролизе зависи од брзине реакције оксидације, која јој претходи. Полазећи од ове законитости изведен је доказ да је реакција хидролизе такође другог реда, али у односу на укупно железо у раствору и да је једначина за брзину:

$$\frac{d[\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}]}{d\tau} = - \frac{d[\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}]}{d\tau} = K[\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}]^2 \quad (4)$$

односно,

$$\frac{1}{[\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}]_t} = K\tau + \frac{1}{[\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}]_{t_0}} \quad (5)$$

Енергија активације и константа Аренијусове једначине реакције хидролизе Fe^{3+} израчунате на исти начин као у претходном случају; $E = (61,04 \pm 0,70)$ kJ/mol, $A = 2,76 \cdot 10^9$, па је једначина зависности брзине од температуре:

$$K = 2,76 \cdot 10^9 \exp(-61,04/1,98 T).$$

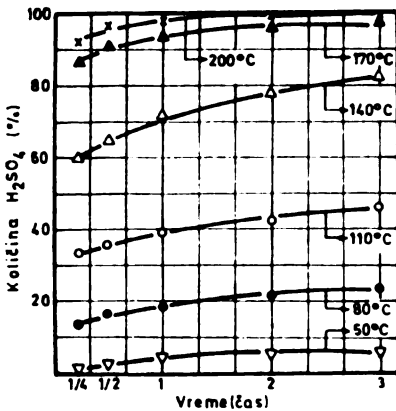
4. АНАЛИЗА РЕЗУЛТАТА УТИЦАЈА РАДНИХ УСЛОВА НА КОЛИЧИНУ ОБРАЗОВАНЕ КИСЕЛИНЕ И САСТАВ ЧВРСТИХ ПРОДУКАТА ХИДРОЛИЗЕ Fe^{2+}

4.1. Утицај температуре

Кинетичке криве количине $\text{H}_2 \text{SO}_4$ образоване из полазног неутралног раствора са 10 g/l Fe^{2+} , за температуре од 50—200°, при оксидацији са P_{O_2} од 1013 kPa, дате су на слици 1.

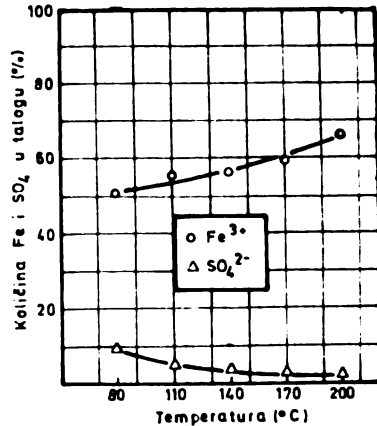
Криве показују да на температури од 200° присутно железно оксидише и хидролизира практично потпуно, односно, да се SO_4 -јон квалитативно вуеује за $\text{H}_2 \text{SO}_4$.

Образовање теоријске количине $\text{H}_2 \text{SO}_4$ доказ је да на 200° хидролизом Fe^{3+} настаје чврст продукт без хемијски (структурно) везаног сумпора. Про-



Слика 1. Abb.

Кинетичке криве утицаја температуре на количину образоване $\text{H}_2 \text{SO}_4$ ($P_{\text{O}_2} = 1013 \text{ kPa}$, концентрације $\text{Fe}^{2+} 10 \text{ g/l}$)
 Dir Temperaturabhängigkeit der menge der gebildeten $\text{H}_2 \text{SO}_4$ ($P_{\text{O}_2} = 1013 \text{ kPa}$, Konzentration des $\text{Fe}^{2+} 10 \text{ g/l}$)
 Abszisse: Zeit (h), Ordinate: $\text{H}_2 \text{SO}_4$ -Menge (%)



Слика 2. Abb.

Садржај Fe^{3+} и SO_4^{2-} у чврстим продуктима хидролизе у зависности од температуре.

Gehalt an Fe^{3+} und SO_4^{2-} in festen Produkten der Hydrolyse in Abhängigkeit der Temperatur
 Abszisse: Temperatur ($^{\circ}\text{C}$), Ordinate: Menge des Fe and SO_4^{2-} im Niederschlag

рачун биланса сумпора на крају процеса, такође, показује да је и при осталим нижим температурама образована $\text{H}_2 \text{SO}_4$ еквивалентна хидролизираним железу и да је продукт хидролизе без структурно везаног сумпора.

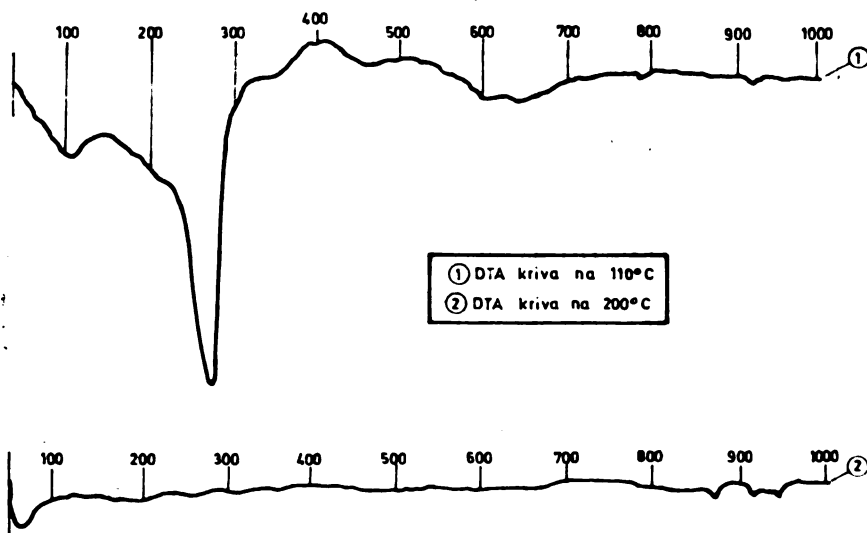
Провера наведеног доказа о хемијској природи чврстог продукта хидролизе изведена је хемијском и диференцијално-термијском анализом (слика 2 и 3)

Резултати хемијске анализе (слика 2) са гледишта количина SO_4 јона, железа и његовог повећања са повећањем температуре, такође, наводе на закључак да се хидролизом образује $\text{Fe}_2 \text{O}_3$, и то при нижим температурама са хемијски везаном водом. Са повећањем температуре одиграва се, међутим, процес дехидратације, услед чега на 200° настаје безводни $\text{Fe}_2 \text{O}_3$. Мале количине сумпора у чврстом продукту потичу од оклудованих SO_4 јона. Степен оклудовања бива, међутим, у толико већи што је температура одигравања процеса хидролизе нижа, јер је под тим условима хидратисани облик $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ вольуминознији.

Диференцијално термијске анализе (сл. 3) дефинитивно потврђују закључке изведене из резултата хемијске анализе. Тачније, резултати са слике 3 показују да се хидролизом Fe^{3+} из раствора ниских полазних концентрација Fe^{2+} , на 110° , образује $\text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot n \text{H}_2 \text{O}$, а на 200° $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ без хемијски везане воде.

4.2. Утицај њолазне концентрације Fe^{2+}

Резултати утицаја концентрације Fe^{2+} од 2,0–50,0 g/l у полазном раствору без слободне H_2SO_4 , при 200° и $P_{\text{O}_2}=1013$ kPa показују, да се са



Слика 3. Abb.

Диференцијало термијске анализе чврстог продукта хидролизе на 110 и 200° .

Die differential-thermische Analyse des festen Produktes der Hydrolyse bei 110 und 200°C .

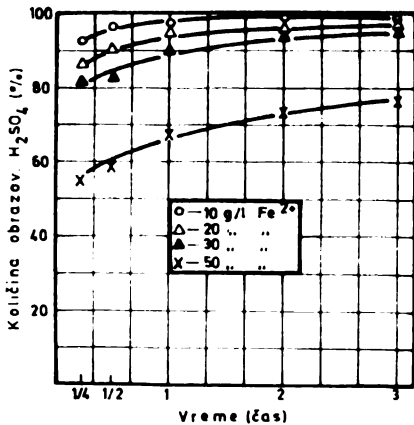
повећањем концентрације железа смањује релативна количина образоване киселине и поред повећања њене апсолутне вредности (слика 4).

Смањење релативне количине H_2SO_4 посебно је наглашено за концентрацију од 50 g/l Fe^{2+} , при којој се образује свега 76,8% од теоријски могуће количине. Прорачун биланса сумпора на крају времена трајања процеса дозвољава закључак да се, до полазне концентрације од 50 g/l Fe^{2+} , хидролизом образује еквивалентна количина H_2SO_4 , односно, да је њен релативни губитак у односу на теоријску могућу, условљен повећањем количине тровалентног железа у раствору. За полазну концентрацију од 50 g/l Fe^{2+} губитак сумпора, односно, H_2SO_4 је, међутим, већи од његове количине везане за нехидролизирано тровалентно железо. Дакле, на основу садржаја раствореног сумпора могућ је закључак да се, при 200° , до концентрације Fe^{2+} у полазном раствору од 50 g/l хидролизом образује Fe_2O_3 и да се при концентрацији од 50 g/l Fe^{2+} почиње да образује нека базна со.

Резултати хемијских анализа чврстих продуката хидролизе у складу су са показатељима биланса раствореног сумпора. Тачније, на слици 5 уочљиво је осетније повећање садржаја сумпора у продукту хидролизе добијеном из полазног раствора са 50 g/l Fe^{2+} .

Почетак образовања базне соли при концентрацији од 50 g/l Fe^{2+} у полазном раствору потврђено је диференцијално — термијском анализом

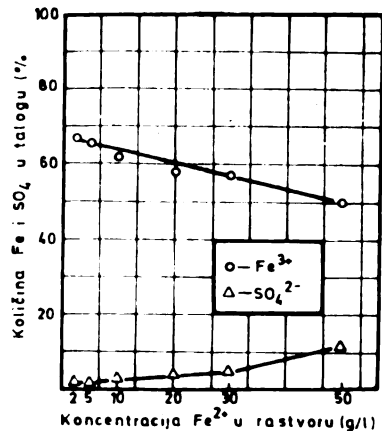
чврстог продукта са минимумом ендотермног ефекта при температури од 722° (слика 6). Диференцијално — термијске анализе, такође, показују да повећање концентрације железа у полазном раствору доводи до повећања количине хидролизом образованог хидратисаног Fe_2O_3 односно, да се на 200° образује Fe_2O_3 без хемијски везане воде само из полазних раствора са малим концентрацијама железа (до приближно 10 g/l Fe^{2+}).



Слика 4. Abb.

Зависност количине образоване H_2SO_4 од концентрације Fe^{2+} у полазном раствору ($t=200^{\circ}$, $P_{\text{O}_2}=1013 \text{ kPa}$)

Die Abhängigkeit der gebildeten H_2SO_4 Menge von Konzentration des Fe^{2+} in anfänglicher Lösung ($t=200^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=1013 \text{ kPa}$. Abszisse: Zeit (h), Ordinate: Menge der gebildeten H_2SO_4



Слика 5. Abb.

Садржај Fe^{3+} и SO_4^{2-} у чврстим продуктима хидролизе у зависности од концентрације железа у полазном раствору.

Die Konzentration des Fe^{3+} und SO_4^{2-} in festen Produkten der Hydrolyse in Abhängigkeit von Konzentration des Eisens in anfänglicher Lösung

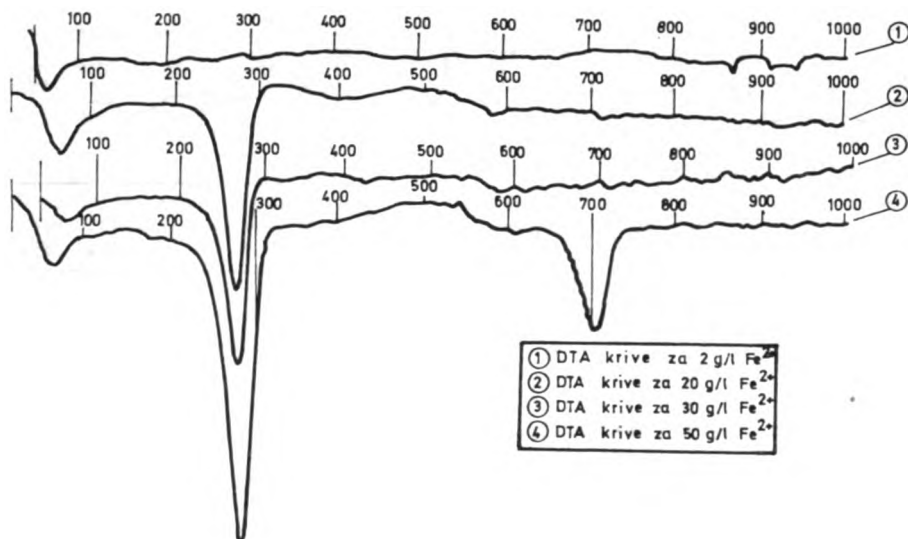
4.3. Утицај концентрације слободне H_2SO_4 у полазном раствору

Слободна сумпорна киселина у испитиваном интервалу концентрација од $0,0\text{--}50 \text{ g/l}$ и 10 g/l Fe^{2+} у полазном раствору, услед бржег успостављања равнотежног стања реакције смањује количину хидролизованог Fe^{3+} , а тиме и количину хидролизом образоване H_2SO_4 . Биланс раствореног сумпора, при томе, показује да је при 200° и $P_{\text{O}_2}=1013 \text{ kPa}$ све до концентрације слободне H_2SO_4 у полазном раствору од 50 g/l , образована H_2SO_4 еквивалентна количини хидролизованог Fe^{3+} , и да због тога чврст продукт хидролизе мора бити Fe_2O_3 . При концентрацији од $50 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ слободна количина се, међутим, практично не образује иако, за време од 3 часа, хидролизира $34,38\%$ железа, од полазне $99,5\%$ оксидисане количине Fe^{2+} .

Са друге стране, чврст продукт хидролизе из раствора са $50 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ садржи свега $39,1\%$ Fe и изразито повећану количину од $33,1\%$ SO_4 јона (слика 7).

Висок садржај сумпора и губитак киселине при хидролизацији железа из полазног раствора са $50 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ последица је образовања базне соли (слика 8).

Поред образовања базне соли при наведеним условима, хемијске и диференцијално-термијске анализе (слика 8) чврстих продуката указују да слободна H_2SO_4 , код концентрација при којима хидролизом настаје Fe_2O_3 , стимулише његову дехидратацију.



Слика 6. Abb.

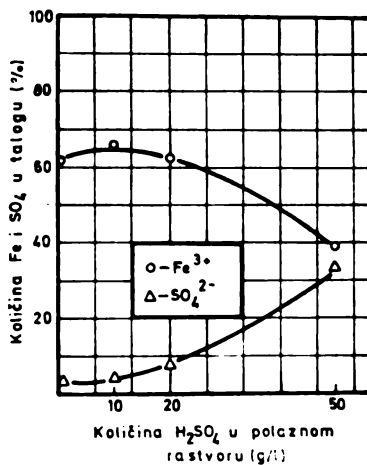
Диференцијално термијске анализе чврстих продуката хидролизе Fe^{3+} из раствора различитих полазних концентрације Fe^{2+}

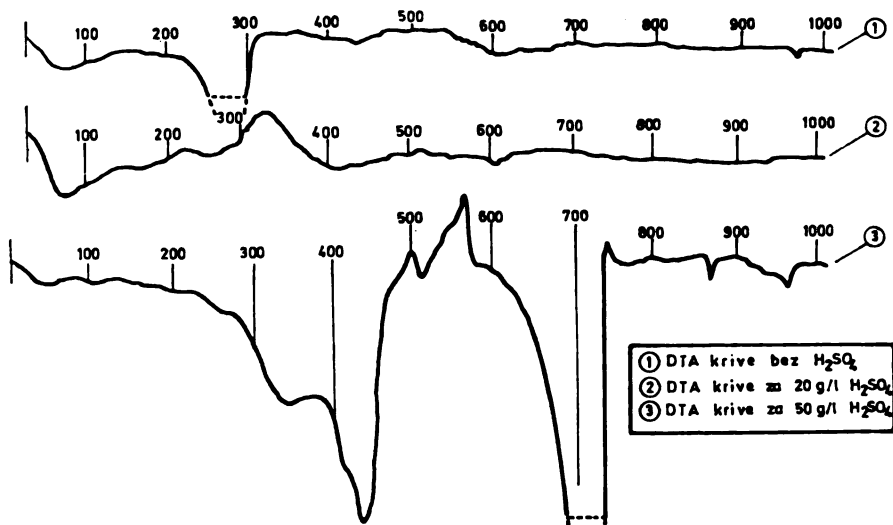
Die differential-thermische Analyse der festen Produkte der Hydrolyse des Fe^{3+} auf den anfänglichen Lösungen mit verschiedenen Fe^{2+} — Konzentrationen

Слика 7. Abb.

Садржај Fe^{3+} и SO_4^{2-} у чврстом продукту хидролизе у зависности од концентрације H_2SO_4 у полазном раствору

Fe^{3+} und SO_4^{2-} — Gehalt im festen Produkt der Hydrolyse in Abhängigkeit von H_2SO_4 — Konzentration der anfänglicher Lösung. Abszisse: Menge der H_2SO_4 in anfänglicher Lösung (g/l), Ordinate: Fe und SO_4^{2-} — Menge im Niederschlag





Слика 8. Abb.

Диференцијално-термијске анализе чврстих продуката хидролизе Fe^{3+} из полазних раствора са различитом концентрацијом H_2SO_4

Die differentially-thermische Analyse der festen Produkte der Hydrolyse des Fe^{3+} aus den anfänglichen Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen der H_2SO_4 .

5. ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

Са гледишта количине образоване H_2SO_4 и састава чврстих продуката хидролизе Fe^{3+} , при радним условима у аутоклаву, изведена истраживања показала су следеће.

1. Да је количина образоване H_2SO_4 условљена степеном и хемизмом одигравања реакције хидролизе Fe^{3+} . Тачније, при радним условима када се реакција одиграва до краја и када чврст продукт не садржи хемијски, односно структурно везани сумпор, принос киселине је највећи. Изведена испитивања показују да се такви радни услови могу дефинисати температуром изнад 180° и концентрацијом гелеза у полазном неутралном раствору до 30 g/l. При овим вредностима основних параметара образована H_2SO_4 је еквивалентна количини хидролизованог гелеза и износи 95,0 до 100,0% у односу на садржај SO_4 јона у полазном раствору. Даљњим повећањем гелеза у полазном неутралном раствору до 50 g/l образована киселина је, такође, еквивалентна хидролизованом гелезу, али са приносом до 85,0%, услед непотпуне хидролизе Fe^{3+} .

Количина образоване H_2SO_4 посебно се смањује у условима када као чврст продукт хидролизе настају базне соли. Почетак њиховог издвајања из полазном неутралном раствору, на 200° , одређен је концентрацијом гелеза од 50 g/l. При овим условима образује се око 67 g/l или 76,8% H_2SO_4 од теоријски могуће количине.

Слободна H_2SO_4 у полазном раствору, такође, стимулише издвајање базних соли. Доказано је да из раствора са 10 g/l гелеза, на 200° , базна со настаје ако је садржај слободне киселине у полазном раствору око 50 g/l.

2. О хемизму процеса хидролизе из сулфатних раствора на повишеним температурама и хемијској природи образованог чврстог продукта, присутна су у литератури различита мишљења⁴⁻⁹. У вези са тим из добијених резултата могуће је закључити:

— Да се из неутралних раствора са садржајем железа до 10 g/l, на температурама до 200°, образује Fe_2O_3 , и то при нижим температурама хидратисан са два до три мола воде, а при температури од 200° без хемијски везане воде.

— За веће концентрације железа (до 50 g/l) процесом хидролизе на 200° настаје такође Fe_2O_3 , и то у претежној мери хидратисан, при чему је количина везане воде већа што је концентрација раствора већа.

— Слободна H_2SO_4 до 50 g/l, у полазном раствору са садржајем железа до 10 g/l, не мења, хемизам хидролизе. Под тим условима настаје Fe_2O_3 без везане воде, што указује да H_2SO_4 стимулише дехидратацију продукта.

— Образовање базне соли на температури од 200° присутно је при хидролизи железа из раствора са најмање 50 g/l Fe, или из полазних киселих раствора са садржајем до 10 g/l железа или 50 g/l слободне H_2SO_4 .

— Хемијском и рендгенском анализом утврђено је да при наведеним радним условима настаје базна со $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Z U S A M M E N F A S S U N G

PRODUKTE DER HYDROLYSE DES DREIWERtigen EISENS BEI ERHÖHTEN TEMPERATUREN IN AUTOKLAVEN UND IHRE VERTEILUNG

RAJKO VRAČAR

Technologisch-Metallurgische Fakultät, Belgrader Universität, Postfach 494, YU 11001 Belgrad

Kinetische Gesetzmässigkeiten der Oxydation des Fe^{2+} mit gasförmigem Sauerstoff und der Hydrolyse des gebildeten Fe^{3+} wurden untersucht in sulfatischen Lösungen in Abhängigkeit von den Arbeitsbedingungen (Temperatur, Konzentration des Fe^{2+} und H_2SO_4). Es wurde festgestellt dass die Oxydation des Eisens als eine Reaktion der zweiten Ordnung in Bezug auf die Konzentration des Fe^{2+} abläuft mit einer Aktivierungsenergie von $(50,97 \pm 0,07)$ kJ/mol. Die Hydrolyse ist ebenfalls eine Reaktion der zweiten Ordnung in Bezug auf die Gesamteisenkonzentration ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$), mit einer Aktivierungsenergie von $(61,04 \pm 0,70)$ kJ/mol. Besonders wurde die Menge der gebildeten Schwefelsäure und die Natur des festen Produktes der Hydrolyse untersucht. Es wurde gefunden dass sich in Abhängigkeit von Arbeitsbedingungen die folgende Produkte der Hydrolyse bilden können: Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-3)\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

(Eingegangen 11 November 1976)

ЛИТЕРАТУРА

1. D. R. McKay, J. Halpern, *Trans. Met. Soc. AIME*, **7**, 300 (1958)
2. J. Gerlach, H. Hahne, F. Pawlek, *Z. Erzbergbau Metallhüttemw.*, **19**, (2), 66 (1966)
3. R. Vračar, D. Vučurović, *Tehnika, (RGM)*, **8**, 154 (1970)
4. E. Posnjak, H. E. Mervin, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 1965 (1922)
5. E. Discher, F. Pawlek, *Z. Erzbergbau Metallhüttemw.*, **10**, (4), 158 (1957)
6. И. Ф. Худяков, А. В. Ключева, В. И. Смирнов, *Докл. АН СССР*, **149**, 654 (1963)
7. А. Л. Цефт, *Тр. Вост. Сибирск. Филиала АН СССР*, выпуск 25, стр. 38, (1960)
8. А. Л. Тихонов, „*Металлургия цветных металлов*“, Сборник научных трудов, Металлургиздат, Москва 1963, стр. 134

НЕКИ АСПЕКТИ ХЕМИЈСКЕ ТЕРМОДИНАМИКЕ, КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМА КОД РЕДУКЦИОНОГ ИСПАРАВАЊА МЕТАЛА ИЗ ТЕЧНЕ ТРОСКЕ (FUMING ПРОЦЕС)

МИЛАН М. ЈОВАНОВИЋ и ЗВОНИМИР В. ПОПОВИЋ

Технолошко-металурички факултет Универзитета у Београду, П. бр. 494, 11001 Београд

(Примљено 10. октобра 1974; ревидирано 30. децембра 1976)

Предлаже се механизам редукције цинкооксида из растопа троске у којем висит — Fe O служи као преносник кисеоника. Редукујући агенси (угљеник, угљенмоноксид, водоник и сл.), могу узети део кисеоника из висита, а цинкоксид му може предати. Ова измена кисеоника одвија се у границама од максималног до минималног садржаја кисеоника у виситу. Процес редукционог испаравања цинка (Slag fuming process) тече у четири стадијума: непотпуно сагоревање, хетерогена редукција, хомогена редукција (реакција псеудо-првог реда) и образовање мекурога испаравањем метала. Предложени механизам редукције није у супротности са литературним експерименталним подацима о редукцији цинкооксида (и неких других оксида) из растопа.

Производњом олова у високим пећима добија се троска са садржајем 7 до 18% цинка. Руде цинка су обично сиромашније од овакве троске. Стога је проблем производње цинка из троске настале производњом олова у високој пећи стар колико и сам процес производње олова у високој пећи. У циљу издвајања цинка (и неких других лако испарљивих метала) из оваквих троски примењује се неколико процеса: редукционо испаравање (slag fuming process), редукција у електропећи и волатизација у ротационој пећи. Први од наведених процеса је најраспрострањенији.

Прво постројење за добијање цинка по процесу редукционог испаравања је пуштено у погон 1927. г. у East Helen-у, САД. Процес се састоји у непотпуном сагоревању угљене прашине (или понекад мазута) испод површине растопљене троске. На тај се начин у запремини растопа јављају и топлота и редукујући агенси, потребни за одвијање процеса редукционог испаравања.

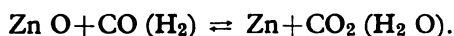
Мада се редукционо испаравање примењује готово 50 година, према нашем мишљењу још нема погодне термодинамичке интерпретације ни прихватљиве схеме механизма чиме би се кинетика овог процеса могла на задовољавајући начин упознати. У раду је учињен покушај стварања такве схеме механизма редукције цинка из течне троске, којим се, према нашем мишљењу може на задовољавајући начин да објасни термодинамика и кинетика процеса редукционог испаравања.

ТЕОРИЈА

Релативно су добро проучене реакције између гасне и течне фазе, ако гасну фазу сачињава ваздух док би течна фаза била троска. Ове су реакције основа различитих металуршких процеса конверторовања. Међутим, уколико је гасна фаза састављена из продуката насталих непотпуним сагоревањем

горива јављају се реакције редукције компонената троске које су мање изучене. Тешкоћа код теоријских разматрања редукције металних оксида из течне троске је непознавање хемизма редукције. На питање да ли се редукција одвија директним (угљеник), индиректним (угљенмоноксид, водоник) или комбинованим хемизмом још није дат задовољавајући одговор. Пионирски рад на изучавању хемизма и термодинамике металургије цинка дао је Maier ¹ 1930. године. Интерпретација експерименталних резултата је наводила ауторе^{2,3} да се изјасне у прилог неког од три наведена хемизма. Тако су Lange и Bartel ³ опитима са коксом (дакле са готово чистим угљеником) дошли до закључка да се редукција металних оксида из растопа троске одвија по хемизму директне редукције (тј. са угљеником).

Bell, Turner и Peters ⁴ су 1955. године, опитима у индустријским условима у Trail-у, Канада, дали термодинамички модел процеса редукционог испаравања метала из течне троске. Они су претпоставили хемизам индиректне редукције цинкоксида:



Константа равнотеже ове реакције је:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{Zn}}}{P_{\text{CO, H}_2} \cdot A_{\text{ZnO}}}$$

где је: $P_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}$, P_{Zn} , $P_{\text{H}_2, \text{CO}}$ — парцијални притисак одговарајуће компоненте а A_{ZnO} — активност цинкоксида у растопу. Bell и сарадници су усвојили: „да је равнотежа постигнута, или да смо се њој сасвим примакли у стандардној fuming пећи”. Јасно је, да су на бази познавања вредности константе равнотеже, (за дате услове: температура, притисак) могле бити измерене вредности коефицијената активности цинкоксида у течной троски. Уколико предњи услови нису испуњени (директна редукција или недостигнута равнотежа, из нпр. кинетичких разлога), тада добијене вредности за коефицијенат активности немају смисла. Искусствено се у оваквим случајевима очекивало да пренос масе буде најспорији елементарни процес. Kellogg ⁵ је 1957. године изврсно zamiшљеним опитима помогао да „се схвати да је површина гас — троска већег опсега и способна за знатно већи пренос масе но што се приликује стандардном процесу”. Такође је наслутити важну улогу вистита — Fe O (из троске) у процесу редукционог испаравања.

Коначно је Quarm ⁶ 1968. године показао да се редукционо испаравање метала из течне троске може објаснити кинетичком реакцијом првог реда (права на графику: логаритам концентрације — време). Равнотежа се, према томе, не достиже, мада је пренос масе на граници гас — течна троска довољан. То значи да се редукција успорава у другим стадијумима.

Ред реакције ће помоћи да се одреди најспорији стадијум. Редукције из течне троске првог реда реакције значе разлагање оксида на саставне елементе (тј. $2 \text{Zn O} = 2 \text{Zn} + \text{O}_2$), а то је хемизам који се не може прихватити. Ако је реакција псеудо-првог реда, тада у течной троски постоји компонента чија се концентрација не мења са развојем процеса испаравања цинка. Најспорији елементарни процес код редукционог испаравања ће бити међудејство цинкоксида и уочене компоненте течне троске. Стадијуми који претходе овоме, или који следе за њим, су свакако бржи и не диктирају укупну брзину реакције.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Могуће је да је вистит карика у ланцу редукције на тај начин што сам бива редукован, да би одмах редуковао цинкоксид оксидишући се. Ово је могуће јер је он „нестехиометријско” једињење: његов састав, дакле, осцилује око стехиометријског, при чему му се концентрација у троски не мења. Како је доказано да је редукција цинкооксида из течне троске првог (или псеудо-првог) реда то је једина могућа компонента троске која има потребне особине вистит — Fe O. У троски је вистита у великом вишку, а количина кисеоника у њему се мења у границама од Fe O_{min} до Fe O_{max}. Редукција вистита или испаравање метала (тј. образовање мехурова) били би брзи процеси.

Укупно би се редукционо испаравање метала из течне троске састојало из четири стадијума (таблица I): I — сагоревање, II — хетерогена редукција, III — хомогена редукција (реакција псеудо-првог реда) и IV — образовање мехурова и испаравање метала.

ТАБЛИЦА I TABLE

Механизам испаравања цинка из течне троске.

The mechanism of evaporation of zinc from liquid slag.

I. САГОРЕВАЊЕ топлота+редуценти COMBUSTION heat+reducing agents	$C+O_2 \rightleftharpoons CO_2$ $C+0,5 O_2 \rightleftharpoons CO$ $H_2+0,5 O_2 \rightleftharpoons H_2 O$ $H_2 O+CO \rightleftharpoons CO_2+H_2$ $S+O_2 \rightleftharpoons SO_2$
II. РЕДУКЦИЈА Fe O REDUCTION OF Fe O	$CO+x Fe O_{max} \rightleftharpoons CO_2+x Fe O_{min}$ $H_2+x Fe O_{max} \rightleftharpoons H_2 O+x Fe O_{min}$ $C+x Fe O_{max} \rightleftharpoons CO+x Fe O_{min}$
III. РЕДУКЦИЈА Zn O REDUCTION OF ZnO	$Zn O+x Fe O_{min} \rightleftharpoons Zn+x Fe O_{max}$
IV. ИСПАРАВАЊЕ Zn EVAPORATION OF Zn	

Оваквим механизмом редукције метала из течне троске смо у стању да објаснимо све експерименте ранијих истраживача. Посебно је интересантно да други стадијум, која се одвија на површини гас — троска (или чврсто — троска), није најспорији, што се слаже са прорачунима које је дао Kellogg⁵.

У процесу редукционог испаравања метала из течне троске гориво има двојак задатак: да снабде систем довољном количином топлоте и довољном количином редуцента. Ово су супротни задаци, јер непотпуно сагоревање, које снабдева систем редуцентом, ослобађа недовољну количину топлоте. Према томе, први стадијум је потпуно — непотпуно сагоревање, иде се дозво-

љава могућност да застане извесна количина елементарног угљеника, која би послужила као редукцент. На тај начин, уколико би се одвијала директна редукција цинкооксида угљеником, овим механизмом би и она могла бити објашњена.

Други стадијум је хетерогена редукција (гас — течно или чврсто-течно) вистита — FeO довољне реакционе површине и довољног приноса како је напред објашњено.

Трећи стадијум је редукција оксида цинка виститом (који има мањак кисеоника у односу на теријски састав). Редукција се одвија у растопу и вероватно је најспорији процес. Могуће би било да се овај стадијум одвија и редукцијом цинкооксида елементарним железом, но како вистит не може да раствори железо (а такође ни угљеник), то овај пут није вероватан.

Испаравање и образовање мехурова пара цинка у растопу је четврти стадијум, који се такође одвија довољном брзином.

На овај начин замишљени механизам редукције цинкооксида из растопа искључује могућност достизања равнотежног стања, што су претпоставили Bell и сарадници ⁴. Такође коефицијенти активности цинкооксида у течним троскама израчунати од Bell-а и др. вероватно треба да се провере. Површина на којој се одвија редукција цинкооксида је према опитима Kellogg-а ⁵ довољна али не представља место одвијања најспорије реакције у процесу. Предложени механизам није у супротности са закључцима Kellogg-а. Најспорији процес у механизму редукционог испаравања (Slag fuming process) се одвија у течној фази.

S U M M A R Y

SOME ASPECTS OF CHEMICAL THERMODYNAMICS, KINETICS, AND THE MECHANISM OF THE REDUCING METAL EVAPORATION FROM LIQUID SLAG (FUMING PROCESS)

MILAN M. JOVANOVIĆ and ZVONIMIR V. POPOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, 11001 Belgrade

A mechanism of zinc oxide reduction in liquid slag is proposed where wuestite (FeO) serves as oxygen carrier. The reducing agents (carbon, carbon monoxide, hydrogen, etc.) may take a part of the oxygen from wuestite, while zinc oxide is giving it away. This oxygen exchange takes place within the limits of a maximum and minimum oxygen content of wuestite. The process of the reducing evaporation of zinc (the slag fuming process) is taking place in four stages: the incomplete combustion, the heterogeneous reduction, the homogeneous reduction (a reaction of the pseudo-first order), and the formation of metal vapour bubbles. The proposed mechanism does not contradict available data on the reduction of zinc oxide (and some other oxides) in melts.

(Received 10 October 1974; revised 30 December 1976)

ЛИТЕРАТУРА

1. C. G. Maier, *Bull. U. S. Bureau of Mines* No. 324 (1930)
2. D. W. Hopkins, A. G. Adlington, *Bull. Inst. Min. Met.*, **60**, part 4 (1951)
3. A. Lange, J. Bartel, *Bergakademie*, No. **10**, 509 (1958)
4. R. C. Bell, G. H. Turner, E. Peters, *J. Metals*, **203**, 472 (1955)
5. H. H. Kellogg, *Eng. Mining. J.*, **158**, 114 (1957)
6. T. A. A. Quarm, *Ibid.*, **169**, 92 (1968)

СТАТУТ

СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

ОПШТЕ ОДРЕДБЕ

Члан 1.

Статут Српског хемијског друштва, сагласно Уставу СФРЈ, Уставу СРС и прописима Закона о удруживању грађана (Службени гласник СРС број 53/72) утврђује:

Организацију, задатке и циљеве Друштва, начин пријема чланова и престанак чланства у Друштву, изворе материјалних средстава за рад, начин трошења тих средстава и друге односе значајне за живот и рад Друштва.

Члан 2.

Српско хемијско друштво основано је у Београду 15. децембра 1897. године. Његови стални задаци су праћење развоја унапређења и популаризација чисте и примењене хемије, наставе хемије, као и подстицање и помагање научних и стручних радника у свим областима хемије.

Да би овај рад учинило друштвено корисним и доступним јавности, Друштво тесно сарађује са свим друштвено-политичким заједницама и њиховим организацијама.

Члан 3.

Своје текуће задатке Друштво врши:

- издавањем сталног научног часописа — „Гласник Хемијског друштва”, издавањем популарног часописа „Хемијски преглед” и других сталних и повремених часописа и публикација. Ови часописи поред осталог имају за задатак да потпуно информишу чланство и ширу јавност о раду Друштва, његовим проблемима и достигнућима;
- одржавањем научних и стручних састанака и предавања, одржавањем водећих саветовања Друштва као и симпозијума;
- организовање стручне библиотеке и размену стручне литературе са научним и стручним институцијама и друштвима из целе земље и иностранства;
- одржавање односа научног и стручног карактера с хемијским научним институцијама и радницима из земље и иностранства;
- друштвеним манифестацијама свих других видова погодних за постизање циљева и задатака Друштва;
- давањем јавних признања заслужним научним и стручним радницима и давањем предлога за установљења јавних признања.

ОРГАНИЗАЦИЈА ДРУШТВА

Члан 4.

Српско хемијско друштво је правно лице, кога представља и заступа Председник Управног одбора или његов заменик кога он буде одредио.

Седиште Друштва је у Београду, улица Карнегијева број 4/III.

Друштво се организује на самоуправном делегатском принципу.

Печат Друштва је округло са исписаним текстом у кругу: „Српско хемијско друштво” и амблемом Друштва у средини.

Подружнице Друштва употребљавају печат на коме је додата реч „Подружница” и место седишта подружнице. Подружнице на територији покрајина употребљавају печат који је у складу са Уставом покрајине.

Члан 5.

Друштво делује на подручју Социјалистичке Републике Србије.

У већим местима могу се оснивати подружнице Друштва.

Подружнице на територији Социјалистичких аутономних покрајина, могу се удруживати у Друштво хемичара покрајине ради решавања проблема и задатака од посебног значаја за покрајину.

Сви чланови подружница са територија Социјалистичких аутономних покрајина, једновремено су и чланови Српског хемијског друштва.

Члан 6.

Друштво може бити члан сродног друштва или удружења из земље и иностранства о чему одлуку доноси Скупштина.

Српско хемијско друштво је члан Уније хемијских друштава Југославије.

ЧЛАНСТВО У ДРУШТВУ

Члан 7.

Члан Друштва може бити свако лице које се бави хемијом, хемијском технологијом, хемијским инжењерством, металургијом и сродним подручјима а поднесе пријаву за члана Друштва.

Лице које се не бави хемијом, али се интересује за њен развој и унапређење може поднети пријаву за пријем у Друштво у својству члана помагача.

О пријему чланова и чланова помагача одлучује Управни одбор друштва.

Члан 8.

Чланови Друштва су дужни радити на извршењу циљева и задатака Друштва, чувати његов углед и извршавати све обавезе прописане овим Статутом.

Члан 9.

Чланови Друштва имају права:

— да учествују на свим скуповима Друштва, подружница, секција и осталим манифестацијама;

— да саопштавају резултате својих радова у Друштву;

— да објављују своје радове у „Гласнику Хемијског друштва“, „Хемијском прегледу“ и другим публикацијама Друштва под условом да ти радови буду прихваћени од одговарајућих редакционих одбора;

— да бирају и да буду бирани у органима Друштва;

— да се користе повлашћеном претплатом за публикације друштва које буду одређене за чланове Друштва.

Члан 10.

Чланство у Друштву престаје:

- иступањем из чланства;
- брисањем из евиденције;
- искључењем из Друштва и
- смрћу члана.

Члан 11.

Одлуку о иступању из чланства доноси Управни одбор Друштва.

Одлуку о искључењу редовних чланова и чланова помагача доноси Управни одбор Друштва.

Из чланства се може искључити члан који својим радом и поступцима шкоди угледу Друштва или омета његову делатност у извршењу циљева и задатака Друштва.

Чланови друштва који ни за три године без оправданог разлога не плате члански улог брисаће се из евиденције.

ОРГАНИ ДРУШТВА

Члан 12.

Органи Друштва су:

- Скупштина,
- Управни одбор,
- Председништво и
- Надзорни одбор.

Скупштина је највиши самоуправни орган Друштва. Она може бити редовна или ванредна.

Управни одбор, Председништво и Надзорни одбор су извршни органи Друштва.

СКУПШТИНА

Члан 13.

Скупштину Друштва сачињавају делегати подружница, секција и делегације покрајинских друштава.

Делегати и делегација се бирају непосредно у подружницама и секцијама Друштва, непосредним гласањем.

На свака три члана Друштва у секцији или подружници, бира се по један делегат.

Подружнице и секције које имају три или мање чланова не бирају делегате већ сви скупа сачињавају делегацију.

Делегације које у Скупштини Друштва представљају Аутономне покрајине бирају се на начин који се предвиђа Правилима друштва хемичара покрајине.

Мандат делегата траје четири године.

Скупштину сазива Управни одбор Друштва најмање једном годишње, — најдаље до 15. априла сваке године као редовну Скупштину.

Према указаној потреби, ради решавања важних питања за Друштво, Управни одбор по својој иницијативи или на предлог најмање 20 редовних чланова, може сазвати ванредну Скупштину.

Ванредна Скупштина претреса и одлучује о питањима из рада Друштва поводом којих је сазвана.

Члан 14.

Позив на Скупштину мора се објавити најкасније 15 дана пре дана када је Скупштина заказана у једном од дневних листова који излази у Београду. У позиву се означава дан, месец и час почетка рада Скупштине.

Позив за Скупштину мора бити истакнут на видном месту службених просторија Друштва такође на 15 дана пре дана одржавања Скупштине.

Члан 15.

У случају да Управни одбор не сазове Скупштину како је то предвиђено чланом 13 став 7 овог Статута, исту ће сазвати група од најмање 10 чланова друштва.

Члан 16.

Скупштину отвара и њеним радом руководи председник кога бира Скупштина. Записник о раду и одлукама Скупштине води секретар кога такође бира Скупштина. Записник о раду Скупштине потписују записничар, и два оверача записника изабрана од Скупштине.

Члан 17.

Скупштина пуноважно одлучује ако је присутно најмање 1/2 делегација. За случај да Скупштина не може пуноважно одлучивати због недовољног броја присутних делегација почетак рада Скупштине се одлаже за један сат. После тога Скупштина ће одлучивати о питањима из дневног реда пуноважно ако је присутно најмање три делегације.

Члан 18.

Скупштине се по правилу одржавају у Београду, али се могу одржати и у месту ван Београда о чему одлучује Управни одбор Друштва.

Члан 19.

У надлежност Скупштине спада:

- доношење Статута и других интерних прописа Друштва и њихова измена;
- расправљање о извештају Управног одбора о годишњем раду Друштва и усвајању истог;
- расправљање о извештају Управног одбора о финансијско-материјалном пословању Друштва за претходну годину и усвајање истог;
- доношење финансијског плана за наредну годину;
- расправљање о смерницама рада Друштва за наредну годину;
- одређивање броја и избор чланова Управног и Надзорног одбора;
- бирање почасних председника и почасних чланова Друштва;
- одлучивање о оснивању секција Друштва;
- одлучивање о давању разрешнице органима Друштва из протекле године;
- одлучивање по жалбама о искључењу из чланства;
- одлучивање и о свим другим питањима значајним за рад Друштва, која су изнета на дневни ред Скупштине.

УПРАВНИ ОДБОР

Члан 20.

Управни одбор је извршни орган Друштва.

Број чланова Управног одбора утврђује Скупштина.

Управни одбор руководи у свему пословима Друштва и одговоран је за правилност рада у Друштву и испуњавање задатака који су му дати у надлежност.

Члан 21.

Управни одбор је надлежан:

- да се стара да се друштвена средства дата Друштву правилно користе;
- да саставља и скупштини подноси на одобрење преглед финансијско-материјалног пословања за протеклу годину, финансијски план Друштва за наредну годину, узимајући притом у обзир да се рачунска година поклапа са календарском;
- да подноси извештај редовној Скупштини о целокупном раду Друштва на извршењу циљева и задатака за протеклу годину и предлаже смернице рада Друштва за наредну годину;
- да даје предлог за измену Статута и других службених аката;
- да одлучује о прибављању и отуђењу имовине Друштва;
- да води посебну бригу о издавању научног часописа „Гласник Хемијског друштва“, популарног часописа „Хемијски преглед“ и других публикација Друштва, и да води бригу о законитости рада на издавању ових часописа и публикација;
- да одлучује о оснивању подружница Друштва у местима ван Београда и одређује форме рада подружнице на остварењу циљева и задатака Друштва;
- да одлучује о свим важним техничким питањима која се као таква појаве;
- да бира председника, чланове председништва, уређивачке одборе и савете редакција оба часописа;
- да бира комисију за јавна признања.

Члан 22.

Управни одбор је дужан да одржава састанке најмање три пута годишње.

Одлуке Управног одбора доносе се простом већином гласова присутних чланова, а уколико дође до подељености гласова одлучује глас Председника Управног одбора.

Управни одбор пуноважно одлучује ако је састанку присутно најмање 1/2 чланова Управног одбора.

Члан 23.

Управни одбор Друштва, на првом састанку који се мора одржати у року од 30 дана рачунајући од дана избора, бира Председника Управног одбора.

ПРЕДСЕДНИШТВО

Члан 24.

У року који је наведен у члану 23., Управни одбор бира Председништво друштва.

Председништво друштва је извршни орган друштва.

Председништво се бира из редова чланова Управног одбора и састоји се од:

- председника друштва који је истовремено и председник Управног одбора, 4 потпредседника, одговорног уредника „Гласника Хемијског друштва“, одговорног уредника „Хемијског прегледа“, два секретара, два благајника и најмање два члана.

За свој рад Председништво је одговорно Управном одбору и Скупштини Друштва.

Члан 25.

Управни одбор, по правилу из редова својих чланова формира савете редакција и уређивачке одборе „Гласника Хемијског друштва“ и „Хемијског прегледа“. Управни одбор формира редакциони одбор за издавање других сталних или повремених часописа и публикација Друштва, на основу Закона и прописа овог Статута.

Редакциони одбори за издавање часописа или публикација су посебни стручни органи Управног одбора и њихова је дужност да се старају око издавања часописа и публикација.

За свој рад су непосредно одговорни Управном одбору.

НАДЗОРНИ ОДБОР

Члан 26.

Надзорни одбор има три члана и два заменика.

Одмах по избору чланова Надзорног одбора и њихових заменика од стране редовне Скупштине Друштва, изабрани чланови ће међу собом изабрати председника Надзорног одбора.

Заменик члана Надзорног одбора врши дужност члана у случају одсуства или спречености којег од чланова Надзорног одбора.

Члан 27.

Надзорни одбор је дужан:

- да контролише и прегледа материјално финансијско пословање Друштва;
- да прегледа и даје извештај Скупштини о прегледу извештаја Управног одбора о финансијско-материјалном пословању Друштва за протеклу годину и финансијском плану Друштва за наредну годину;
- да спроводи друштвену самозаштиту.

Члан 28.

Ако констатује да има неправилности у финансијско-материјалном пословању, надзорни одбор је дужан одмах о томе обавестити Управни одбор Друштва и затражити отклањање неправилности.

Надзорни одбор је дужан да најмање једном годишње изврши преглед финансијско материјалног пословања Друштва, али такав преглед има право извршити у свако доба када нађе да је то потребно.

ПОДРУЖНИЦЕ

Члан 29.

Управни одбор може одлучити да се у местима ван Београда оснују подружнице Друштва, ако сматра да постоје услови да исте могу успешно радити на извршавању задатака и циљева Друштва.

Члан 30.

Највиши самоуправни орган Подружнице је Скупштина подружнице, коју чине сви чланови подружнице.

Скупштина подружнице бира делегацију подружнице, Управни и Надзорни одбор подружнице.

Управни одбор има најмање три члана из чијих се редова бира председништво које се конституише као и председништво Друштва.

Надзорни одбор има најмање три члана.

Скупштина подружнице разрешава дужности чланове Управног и Надзорног одбора из протекле године.

Подружнице могу доносити своје правилнике о унутрашњој организацији и раду у складу са Статутом друштва.

Подружница је дужна да најмање на 20 дана пре редовне Скупштине Друштва достави Управном одбору Друштва извештај о свом целокупном раду у протеклој години.

Надзорни одбор друштва може у свако доба извршити преглед финансијско-материјалног пословања подружнице и наложити спровођење мера самозаштите у подружници ако их подружница не спроводи.

Члан 31.

Управни одбор Друштва одлучује о престанку рада подружнице кад утврди да више не постоје услови за њен успешан рад или подружница не испуњава циљеве и задатке Друштва.

СЕКЦИЈЕ ДРУШТВА

Члан 32.

Скупштина Друштва одлучује о оснивању секције друштва.

Секцију Друштва сачињавају чланови друштва заинтересовани за исту област хемије, хемијске технологије, хемијског инжењерства, металургије и сродних подручја.

Предлог за оснивање секције друштва подноси Управни одбор по својој иницијативи или на предлог најмање 10 редовних чланова Друштва.

Секције Друштва одржавају научне и стручне састанке на којима се претресају питања од значаја за ужу област хемије, хемијске технологије, хемијског инжењерства, металургије и сродних области.

Секција друштва има свог председника и секретара које сваке године бирају чланови секције на свом састанку.

Секције друштва су обавезне да пре заказане редовне Скупштине Друштва поднесу Управном одбору Друштва извештај о свом целокупном раду у протеклој години.

О престанку рада секција одлуку доноси Скупштина друштва кад нађе да више не постоје услови за њен даљи рад.

Секције Друштва су заступљене у друштву преко својих делегација.

ИЗБОР ОРГАНА ДРУШТВА

Члан 33.

Органи друштва бирају се јавним гласањем.

О предлогу чланова за избор у органе Друштва такође се гласа јавно.

Ћ одређени орган Друштва изабран је члан који је добио просту већину.

У случају да два или више кандидата добију исти број гласова сматра се да је добио онај кандидат који је раније предложен.

Члан 34.

Не могу бити бирани у органе Друштва лица према којима је судском пресудом изречена мера безбедности забране јавног иступања док та мера траје и лица осуђена на казну која повлачи забрану учествовања у оснивању удружења док та забрана траје.

ОПОЗИВАЊЕ И РЕИЗБОРНОСТ

Члан 35.

Делегат може бити опозван пре истека мандата само у случају ако ради супротно овом Статуту, не извршава своје задатке који су му поверени или буде осуђен за кривично дело против народа и државе.

Члан 36.

Опозив врши подружница или секција која га је изабрала и о томе извештава Скупштину друштва писменим путем.

Члан 37.

Скупштина Друштва може опозвати било који орган Друштва или поједине њихове чланове под условима који су предвиђени у члану 35 овог Статута.

Члан 38.

При избору делегата подружница и секција, и чланова органа Друштва обавезно се примењује реизборност.

Ниједак члан Друштва не може бити истовремено члан више од једног извршног органа Друштва, а ни један делегат не може бити биран више од два пута узастопно, изузев подружнице и секција које због свог броја представљају делегацију.

МАТЕРИЈАЛНА СРЕДСТВА ЗА РАД ДРУШТВА

Члан 39.

Материјална средства за рад Друштва се обезбеђују:

- из чланских улога и других доприноса чланова Друштва;
- из продаје „Гласника Хемијског друштва“ и „Хемијског прегледа“;
- из дотације које Друштво добија;
- из других извора прихода који се на основу Закона могу прибавити.

Чланарина која се наплати у подружници служи за покриће текућих материјалних трошкова подружница са 3/4 а 1/4 за покриће трошкова Друштва.

РЕГУЛИСАЊЕ РАДНИХ ОДНОСА У ДРУШТВУ

Члан 40.

Права и дужности лица која су удружила свој рад у Друштву ради обављања сталних текућих послова Друштва регулишу се посебним споразумом и прописима Закона о међусобним односима радника у удруженом раду.

Одлуке у вези са правима и дужностима лица која су удружила свој рад са Друштвом или његовом подружницом доноси Управни одбор Друштва или подружнице, а о приговорима радника одлучује Скупштина друштва.

Одлука Скупштине Друштва поводом приговора радника је дефинитивна.

Приговори на одлуке Управног одбора се могу стављати у року од 15 дана након пријема одлуке.

ЈАВНА ПРИЗНАЊА

Члан 41.

Јавна признања Друштво даје на више начина:

Један од начина је избор за почасног председника Друштва, почасног члана Друштва или заслужног члана Друштва.

Почасни председник друштва, почасни члан и заслужни члан могу постати лица која су се видно истакла радом на пољу хемије или на развиту хемијске индустрије и допринела унапређењу рада Друштва.

Почасне чланове Друштва предлаже Управни одбор на предлог Комисије за јавна признања или најмање 10 чланова Друштва. Предлог мора бити образложен.

О избору почасних чланова одлучује Скупштина друштва. Предложени кандидат постаје почасни члан Друштва ако је за предлог гласало најмање 2/3 присутних чланова.

Чланови Друштва који су као представници друштва радили више година на остваривању циљева и задатака Друштва, видно се истакли у свом раду и допринели угледу Друштва, могу бити бирани за почасног председника Друштва. Предлог за избор почасног председника и њихов избор врши се у свему као код почасних чланова Друштва.

Редовни и почасни чланови Друштва могу бити и страни држављани.

Чланови Друштва који су више од 5 година активно радили на остваривању циљева и задатака Друштва могу бити бирани за заслужне чланове Друштва. Поступак за избор је исти као код почасних чланова.

Почасним члановима додељују се одговарајућа повеља и плакета а заслужним само повеља.

Друштво одаје јавна признања својим члановима, и тако што их предлаже за признања која додељују јавне институције, друштвено политичке и друге организације. Предлог даје Управни одбор на основу иницијативе комисије за јавна признања.

На сличан начин подружнице могу доносити свој правилник о јавним признањима.

ОДБРАНА И ЗАШТИТА

Члан 42.

Друштво је дужно да доприноси одбрани и спроводи заштиту.

Оно то чини путем објављивања радова у својим публикацијама који се односе на употребу и заштиту од хемијских ратних средстава, усмеравањем борбе против свега што је туђе нашем самоуправном друштву, упознавање чланства са самозаштитом и борбом против свега што је штетно у Друштву.

Члан 43.

Спровођење самозаштите у Друштву врши се на основу Правилника о самозаштити. Правилником се ближе регулише ова област због специфичности задатака Друштва.

Члан 44.

У циљу потпунијег спровођења самозаштите Друштво се повезује са ССРН, месном заједницом, општином, и другим органима и организацијама и укључује у акције и активности на том плану.

Члан 45.

О самозаштити су дужни да се старају сви органи Друштва а посебно Надзорни одбор који је овлашћен за њено спровођење и који је обавезан да Скупштини друштва подноси извештај о спровођењу самозаштите.

ИЗМЕНЕ И ДОПУНЕ СТАТУТА

Члан 46.

Измене и допуне Статута врше се на начин и у поступку који је предвиђен за доношење Статута.

Измене и допуне Статута могу се вршити на иницијативу Управног одбора Друштва или Управног одбора подружнице.

Иницијатива се даје као писмени предлог са образложењем.

Члан 47.

Скупштина Друштва прихвата или одбија иницијативу.

Уколико предлог за измену или допуну Статута буде прихваћен од стране Скупштине, Скупштина ће наложити Управном одбору да формира комисију за измену и допуну Статута.

Комисија се састоји од три члана од којих је један председник Комисије.

Комисија врши све потребне радње у циљу извршења задатака на измени или допуни Статута. Саставља нацрт измене или допуне Статута и доставља га Управном одбору.

Члан 48.

Управни одбор Друштва најдаље на 30 дана пре заказане Скупштине Друштва доставља свим подружницама предложени нацрт измене или допуне Статута.

Подружнице су дужне да своје писмене примедбе на предложени текст доставе Управном одбору најкасније на 15 дана пре заказане скупштине Друштва.

Узимајући у обзир све примедбе и предложени нацрт, Скупштина Друштва усваја измене или допуне Статута.

Заједно са два примерка пречишћеног текста новог Статута и дописом у коме се наводи о каквим се изменама ради, председник Друштва доставља обавештење надлежном органу унутрашњих послова код кога је Друштво регистровано.

ПРЕСТАНАК РАДА ДРУШТВА

Члан 49.

Одлуку о престанку рада Друштва доноси Скупштина Друштва.

Одлука је пуноважна ако је донета двотрећинском већином чланова Друштва који су присутни у скупштини.

Члан 50.

Скупштина Друштва након доношења одлуке о престанку рада Друштва дужна је да имовину Друштва уступи друштвено-политичкој заједници на чијој територији Друштво има седиште.

Заједно са имовином Скупштина ће друштвено политичкој заједници предати и целокупну документацију о раду Друштва.

Предају имовине и документације Друштва извршиће последњи председник Друштва.

У случају да се Скупштина не може одржати а Друштво престане са радом, председник Извршног одбора Друштва је обавезан да о томе поднесе пријаву надлежном органу унутрашњих послова за брисање из регистра.

ПРЕЛАЗНЕ И ЗАВРШНЕ ОДРЕДБЕ

Члан 51.

Ступањем на снагу овог Статута престају да важе Правила Српског хемијског друштва донета на годишњој скупштини Друштва од 23. јануара 1966. године, која су одобрена од стране Републичког секретаријата за унутрашње послове СР Србије — Одељење јавног поретка актом 13 бр. 1353/1—66 од 22. октобра 1966. године.

Члан 52.

Овај Статут донет је на редовној годишњој Скупштини која је одржана 20. јануара 1975. године, и мењиваће се у року од 8 дана од дана када га је Скупштина донела.

Члан 53.

Избор делегација у подружницама и секцијама Друштва извршиће се најдаље до 31. јануара 1976. године.

Председници Секција и Подружница доставиће Управном одбору Друштва списак чланова делегација најкасније до 15. јануара 1977. године.

У истом року ће доставити списак чланова делегација Друштво хемичара покрајина, за делегације које учествују у раду Скупштине друштва.

У Београду, дана 20. јануара 1975. год.

ПРЕДСЕДНИК ДРУШТВА,
Александар Р. Деспић, с. р.

Социјалистичка Република Србија
ГРАД БЕОГРАД
ГРАДСКИ СЕКРЕТАРИЈАТ ЗА УНУТРАШЊЕ ПОСЛОВЕ
Одељење за управне и опште послове

Бр. 10—212—37/76.

1. 6. 1976 год.

Б Е О Г Р А Д
ВМ/ЗБ

Градски секретаријат за унутрашње послове града Београда — Одељење за управне и опште послове на основу члана 11. и 12. Закона о удружењима грађана („Сл. гласник СР Србије”, бр. 53/72) донело је решење под бројем 10—212—37 од 1. 6. 1976. године, о овери статута Српског хемијског друштва са седиштем у Београду Ул. Карнегијева 4/III која су донета на скупштини — конференцији одржаној дана 20. 1. 1975. године у Београду.

У регистар удружења грађана под редним бројем 37, под којим је удружење уписано, унета је забелешка о овери нових статута.

Даном овере ових правила — статута престаје важење правилима која су оверена од РСУП-а СР Србије дана 22. 10. 1966. под бр. 13 бр. 12535/1—66.

НАЧЕЛНИК ОДЕЉЕЊА
Милош Мандић, с. р.

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

Le *Bulletin de la Société chimique Beograd* publie des travaux relevant de la chimie théorique et appliquée en anglais, français, allemand, russe et serbo-croate. Les auteurs sont priés de bien vouloir envoyer leurs manuscrits à l'adresse suivante: Mlle Radmila Lukić Tehnološko-metalurški fakultet, 4, rue Carnegie, b. p. 494, 11001, Belgrade, Yougoslavie.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

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

Rédacteur de ce numero: MILEVA ROGULIĆ

Faculté de Technologie et Métallurgie, Université à Beograd, B. p. 494, 11001 Beograd

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

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

Comité de Rédaction

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

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

САДРЖАЈ — TABLE DES MATIÈRES

Поводом 70 година живота дописног члана САНУ др Бранка Божића, редовног професора Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду . . .	555
<i>Бранко И. Божић, Драгиња В. Михајловић и Александар З. Михајловић</i> : Утицај дисперзности структуре таложења на понашање при нискоцикличном замору легуре Al Mg Zn	561
<i>Бранко И. Божић, Нада П. Видојевић и Нада М. Нововић-Симовић</i> : Утицај пластичне деформације на отпуштање нехрђајућег хромног челика	571
<i>Милева Вуксановић и Милева Рогулић</i> : Утицај бакра на елиминацију празнина из легура Al Mg Si	583
<i>Борђе В. Дробњак и Спјехан С. Малчић</i> : Утицај почетне текстуре на текстуру ваљања и текстуру рекристализацију умиреног челика	591
<i>Nikola S. Gaković, Ljubomir B. Nedeljković and Branko Lj. Đurić</i> : Contribution to the Study of Primary Products in Deoxidation of Steel by Aluminum	599
<i>Јагода А. Божић, Никола М. Дулић, Радослав М. Софреновић, Милутин З. Никачевић и Војин М. Миленковић</i> : Теоријски прилаз дефинисања криве деформационог ојачавања месинганог лема	605
<i>Рајко Врачар</i> : Продукти хидролизе тровалентног гезеза на повишеним температурама у аутоклаву и њихова расподела	613
<i>Милан М. Јовановић и Звонимир В. Поповић</i> : Неки аспекти хемијске термодинамике, кинетике и механизма код редукционог испаравања метала из течне троске (fuming процес)	623
Статут Српског хемијског друштва	627

SOMMAIRES — ИЗВОДИ

<i>Branko I. Božić, Draginja V. Mihailović and Aleksandar Z. Mihajlović</i> : Influence of the Structural Dispersity on the Behaviour of an Al Mg Zn Alloy at Low Cycling Fatigue	569
<i>Branko I. Božić, Nada P. Vidojević and Nada M. Novović-Simović</i> : The Influence of Cold Work on the Tempering of Stainless Chromium Steel	581
<i>Mileva Vuksanović and Mileva Rogulić</i> : The Influence of Copper on the Elimination of Vacancies in an Al Mg Si Alloy	589
<i>Dorde V. Drobnjak and Stjepan S. Malčić</i> : Effect of Prior Structure on Rolling and Recrystallization Textures of Stabilized Steel	596
<i>Никола С. Гаковић, Љубомир Б. Негељковић и Бранко Љ. Бурић</i> : Прилог проучавању примарних неметалних укључака при дезоксидацији челика алуминијумом	602
<i>Jagoda A. Božić, Nikola M. Dulić, Radoslav M. Sofrenović, Milutin Z. Nikačević and Vojin M. Milenković</i> : Theoretical Evaluation of the Strain-Hardening Curve of Brazing Brass	610
<i>Rajko Vračar</i> : Produkte der Hydrolyse des dreiwertigen Eisens bei erhöhten Temperaturen in Autoklaven und ihre Verteilung	621
<i>Milan M. Jovanović and Zvonimir V. Popović</i> : Some Aspects of Chemical Thermodynamics, Kinetics and the Mechanism of the Reducing Metal Evaporation from Liquid Slag in the Fuming Process	626

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд
Штампа: ШИП Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК
ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА
BULLETIN БЕОГРАД
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
БЕОГРАД

КЊИГА 42 VOLUME СВЕСКА 9-10 NO



1977

Гласник Хемиској друштва Београд је иласило Српској хемиској друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитет-а у Београду Новом Саду и Крајујевицу и Института за хемију, техноло-ију и металургију, Београд. Део шрошкова штампања часописа покривен је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправе швересне за-једнице за на-учни рад Војводине

Гласник Хемиској друштва Београд објављује оригиналне радове из свих области теориј-ске 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. прегр. 494
11001 Београд

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, Д. ДЕЛИЋ, А. ДЕСПИЋ, Ђ. ДИМИТРИЈЕВИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ,
А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ,
С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРА-
ЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, Ј. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, М. МУШКАТИРОВИЋ,
С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-
-ПОПОВИЋ, М. БЕЛАП и В. ШРЕПАНОВИЋ

SESQUITERPENE LACTONES FROM *LASERPITIUM SILER* L.
(*UMBELLIFERAE*)

MILUTIN STEFANOVIĆ, SLOBODAN MLADENOVIĆ, MIODRAG ĐERMANOVIĆ,
and DRAGOSLAV JEREMIC

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, 11001 Belgrade,
and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

(Received 4 April 1977)

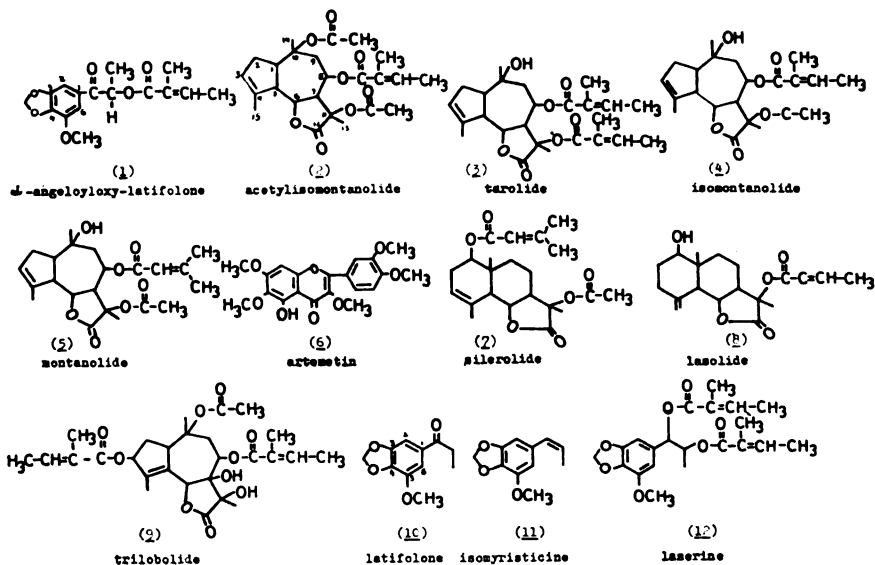
Laserpitium siler L. collected on Tara mountain contained a new α -angeloyloxy-latifolone (1), acetylisomontanolide (2), a new guaianolide we named tarolide (3), isomontanolide (4), montanolide (5) and the flavonol artemetin (6), all but (5) crystalline products. The problem of variations of the structures of sesquiterpene lactones is discussed in view of the origin of the plant species.

The sesquiterpene lactone content of some species of the genus *Laserpitium* was a main subject of an impressive amount of research work carried out by a group of Czechoslovak authors¹⁻⁸ and by F. Bohlmann *et al.*⁹, in a period of several years (1968-1973), and the following sesquiterpene lactones were isolated and identified: montanolide (5), isomontanolide (4) and acetylisomontanolide (2). In addition to these lactones, a non-crystalline sesquiterpene lactone of the selinane type, silerolide (7), was also found and its structure was established by correlation with lasolide (8) isolated from the roots of *La er trilobum* L. Borkh.⁶

At this place it seems appropriate to point out that substitution by oxygen-containing groups at C-11 is really quite exceptional among more than 400 sesquiterpene lactones isolated from various species of *Compositae*. Moreover, since acid parts of ester residues in all the products isolated from *Laserpitium siler* L. are built only from three acids, *i. e.*, acetic acid, β , β -dimethylacrylic acid, and α -methylisocrotonic acid (Scheme 1), obviously it would be significant to correlate the occurrence of these acids to the geographical origin of the species investigated. In an attempt to achieve such a generalisation, the group of Czechoslovak authors deliberately expressed the opinion that *Laserpitium siler* L. of Bulgarian origin could be differentiated from its Slovenian cognate species, if sesquiterpene lactones isolated are taken for comparison, by the fact that it contained sesquiterpene lactones esterified only with acetic acid and β , β -dimethylacrylic acid (senecioic acid) [montanolide (5), silerolide (7)]. On the other hand, acids appearing in the ester groups of sesquiterpene lactones of the Slovenian plant were acetic acid and α -methylisocrotonic (angelic acid) only [isomontanolide (4), acetylisomontanolide (2), trilobolide⁷ (9)]. To conclude with, these authors suggested that renewed botanical comparison of the samples of the plant investigated from both localities would be necessary, especially in view of the occurrence of a subspecies of *L. siler* L. on the Balkan peninsula⁵.

It looked obvious to us that such a statement, expressed in a mild form, requests the additional experimental support in order to establish its real merits.

In an effort to gain the new evidence which would help either to support or to argue against this conception of Czechoslovak scientists, we undertook a thorough chemical investigation of our species of *L. siler* L. growing on the Tara mountain



(west Serbia). By a simplified Geissman's procedure for extraction¹⁰, we isolated by column chromatography the crystalline products (1–6), which were identified mainly by spectral methods. All the prominent spectral data relating to the structural and stereochemical characteristics of the products (1–6) are collected and given in Tables I–IV, and only those of them which are concerned with the new compounds α -angeloyloxy-latifolone (1) and tarolide (3) are fully discussed in the next few paragraphs.

As already mentioned, products (2, 4, 5 and 6) are not new compounds and correspond to acetylisomontanolide, isomontanolide, montanolide, and artemetin, respectively, which were already isolated from this plant. The spectral data for these compounds (Tables I–IV) are in a full agreement with the previously published data. However, it should be noted, that montanolide (5) from our plant species was an oil with specific rotation $[\alpha]_D^{20} = -43.20$ (reported m. p. 132–133⁰, $[\alpha]_D = -72.20$).³ As for now, we can not account for this serious discrepancy but it can be safely assumed that our sample was not pure enough since it was positively shown that our oil was not identical to the oily silerolide (7), isolated from the Bulgarian species of *L. siler* L.⁷

The new crystalline product (1), m. p. 105⁰, molecular formula C₁₆H₁₈O₆ (306.3) (elemental analysis and mass spectrum determination), $[\alpha]_D^{20} = +1.14^0$, was identified as α -angeloyloxy-latifolone based on the following spectral evidence:

TABLE I
NMR spectral data of acetylisonontanolide (2), tarolide (3), isomontanolide (4) and montanolide (5)

Proton location	Acetylisonontanolide	Tarolide	Isomontanolide	Montanolide
C-3	5.55 m	5.50 m	5.55 m	5.60 m
C-6	4.70 t	4.70 t	4.70 t	4.72 t
C-7	3.64 t	3.73 t	3.66 t	3.64 t
C-8	5.55 m	5.50 m	5.55 m	5.60 m
C-4 (CH ₃)	1.86 s	1.85 s	1.87 s	1.87 s
C-10 (CH ₃)	1.55 s	1.21 s	1.21 s	1.21 s
C-11 (CH ₃)	1.50 s	1.59 s	1.52 s	1.57 s
-CO-CH ₃	1.97 s	1.94	2.02 s	2.07 s
-CO-C(CH ₃)=CHCH ₃	1.86		1.98	
-CO-CH=C(CH ₃) ₂				
α H (e _s); β H (e _s)	6.02 q	6.06 qq	6.15 q	2.04 t,d J=3 Hz J=1.5 Hz 5.6 q

TABLE II

NMR spectral data of α -angeloyloxy-latifolone (1) and artemetin (6)

Proton location	α -Angeloyloxy-latifolone			Artemetin	
3 \times CH ₃	1.53	1.91	1.96		
-OCH ₃		3.81		3.80 t	$J=5$ Hz
non-olefinic H		5.73			
olefinic H		5.83			
-O CH ₃		5.85			
-O Ar-H	6.93 d		7.07 d		
C-2'				7.50 m	$J=8$ Hz
C-6'				7.50 m	$J=8$ Hz
C-5'				6.75 d	$J=9$ Hz
C-8				6.28 s	

F

TABLE III

*IR spectral data of acetylisonmontanolide (2), tarolide (3), isomontanolide (4) and montanolide (5)**

Group	Acetylisonmontanolide	Tarolide	Isomontanolide	Montanolide
Hydroxyl		3540 cm ⁻¹	3550 cm ⁻¹	3540 cm ⁻¹
Acetate ester	1740, 1250 cm ⁻¹		1745, 1245 cm ⁻¹	1760, 1250 cm ⁻¹
γ -Lactone	1800 cm ⁻¹	1800, 1165 cm ⁻¹	1800 cm ⁻¹	1800, 1155 cm ⁻¹
α , β -unsaturated ester	1710 cm ⁻¹	1730, 1710 cm ⁻¹	1710 cm ⁻¹	1710 cm ⁻¹
Double bond	1650 cm ⁻¹	1650 cm ⁻¹	1650 cm ⁻¹	1660 cm ⁻¹

* All spectra were taken in CCl₄ solutions.

The IR-spectrum (in KBr) exhibited absorptions at 1715 cm⁻¹ for α , β -angelic ester group and at 1700 and 1695 cm⁻¹ for the keto group. Maximum at 1630 cm⁻¹ corresponds to the conjugated double bond, at 1600 and 1508 cm⁻¹

TABLE IV

*IR spectral data of α -angeloyloxy-latifolone (1) and artemetin (6)**

Group	Angeloyloxylatifolone	Artemetin
Methoxy	2830, 1460 cm ⁻¹	2850 cm ⁻¹
1,2,3,5-tetrasubstituted benzene	860 cm ⁻¹	
α , β -unsaturated ester	1715 cm ⁻¹	
Ketone	1700, 1695 cm ⁻¹	
Hydroxyl		3400 cm ⁻¹
Protons of benzene ring	1600, 1508 cm ⁻¹	1605, 1520, 1430 cm ⁻¹

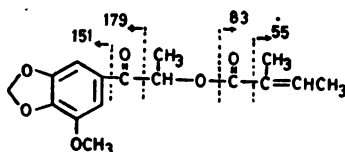
* These spectra were taken in K Br pellets

to the skeletal vibrations of the benzene ring and at 860 cm⁻¹ to the isolated H-atoms in 1, 2, 3, 5-tetrasubstituted benzene ring.

The UV spectrum (in Me OH) showed the maxima at 215, 235 and 305 nm with the corresponding extinctions of 11146, 8622 and 3575.

The NMR spectrum [CDCl_3 , 60 MHz, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, δ -values] was the following: doublet at 1.53 with $J=7$ Hz is assigned to a methyl group located in α -position. The two methyl groups of the angelic ester show one singlet at 1.91 and doublet of quartets ($J_{\text{vic}}=7$ Hz and $J_{\text{homoal}}=1$ Hz) centered at 1.96. A singlet at 3.81 is for three protons of the 5-methoxy group. β H-proton as a quartet with $J=7$ Hz is located at 5.73, and two protons of the 3,4-methylenedioxy group are visible at 5.85 as a singlet. The olefinic proton due to the vicinal and allylic coupling with methyl groups has a very broad signal centered at 5.83. The integral over the signals between 5.5 and 6 is for four protons, *i. e.*, one β -proton, one olefinic and two protons of 3,4-methylenedioxy group. The two doublets at 6.93 and 7.07 with $J=1.7$ Hz corresponding to the aromatic protons complete the pattern of NMR spectrum of this compound.

A final proof of the structure of α -angeloyloxy-latifolone (1) was obtained by taking its mass spectrum. The mass spectrum [(probe) 70 eV, m/e (rel. int.)] had the prominent peaks at 306 M^+ (15), 179 (100), 151, 83 (32) and 55 (31), and these peaks can be easily explained looking at the following fragmentation pattern:



The ion at m/e 206, in spite of its low intensity, is important because after a McLafferty rearrangement the angelic acid is lost as a neutral molecule.

Similarly, the structure of the new sesquiterpene lactone, m. p. 148 $^{\circ}$, molecular formula $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_7$ (446.5), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -50.04^{\circ}$, that we named tarolide (3), was established mainly by interpreting the spectral evidence collected.

Thus, the IR spectrum of this lactone (in KBr) showed the absorptions for the $-\text{OH}$ group at 3540 cm^{-1} , for γ -lactone ring at 1800 and 1165 cm^{-1} , for α , β -unsaturated angelic ester at 1710 cm^{-1} and for vibrations of olefinic double bond at 1650 cm^{-1} .

The UV spectrum showed a maximum at 221 nm with an extinction coefficient of 17020.

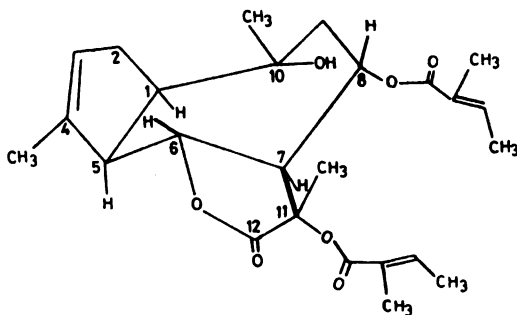
The most abundant information on the structure of the new lactone tarolide (3) was obtained by studying the NMR spectrum of this compound. In the NMR spectrum of the lactone (3) there were two singlets at δ 1.21 and δ 1.59 for the two methyl groups at C-10 and C-11, and the signal at δ 1.85 was assigned to the methyl group attached to C-4 of a guaianolide skeleton. The remaining four methyl groups residing in two angelic acid residues are represented by a signal at δ 1.94 for 12 protons. A doublet of doublets at δ 3.73 with the coupling constants $J_{7,6}=10$ Hz and $J_{7,8}=10.5$ Hz belong to C-7 proton while another doublet of doublets at δ 4.70 with two coupling constants $J_{6,7}=10$ Hz and $J_{6,5}=10.5$ Hz confirms a presence of C-6 proton. The signal at δ 5.50 is a multiplet for two protons at C-3 and C-8, and a quartet of quartets at δ 0.66 for two protons indicates a presence of the two angelic acid residues.

Moreover, a more detailed analysis of the NMR data enabled us to explain the stereochemistry of tarolide (**3**) on the asymmetric centers at C-1, C-5, C-7, C-8 and C-10.

First of all, the *trans*-configuration of the γ -lactone ring is evident based on the following considerations: the signal of the C-6 proton is located at the "normal" position at δ 4.70, as a triplet with coupling constants $J_{6,7}=10$ Hz and $J_{6,5}=10.5$ Hz, and this fact leads to two conclusions: (1) this proton is not affected by the ester group at C-11, and (2) the ester group must be α -oriented occupying the thermodynamically most favourable equatorial orientation in the chair conformation of the seven-membered ring. On the other hand, the C-7 proton appears also as a triplet at δ 3.73 with two coupling constants $J_{7,6}=10$ Hz and $J_{7,8}=10.5$ Hz and these data support both the *trans-axial* relationship on the asymmetric centers C-1—C-5—C-6 and the *trans*-junction of the γ -lactone ring. Finally, the position of the allylic C-5 proton at δ 2.80 [multiplet with $J_{5,6}=10.5$ Hz (axial axial)] and calculated $J_{5,1}=8$ Hz (vic. dihedral angle of 5°) both indicate the *cis* (and α) orientations of the protons at C-1 and C-5.

We also tried to gather some chemical evidence which would help us to establish the true configuration of the new lactone tarolide. In such an attempt we carried out a dehydration reaction on tarolide trying to prepare the Δ^1 (10) compound. However, tarolide (**3**) in all the experiments resisted dehydration which led us to suppose that the —OH group on C-10 is α oriented and thus in a non-favourable position for the reaction with the hydrogen at C-1. Unfortunately, no other chemical tests (of which hydrolysis of the ester groups would be probably one of the most significant ones) could be run on tarolide (**3**), since we were restricted by an extremely small amount of tarolide sample that we had at disposal.

Nevertheless, by a careful reconsideration of the data collected, taken as a whole, one can construct a molecular model representing the plausible configuration of tarolide (**3**), and such a tentative configuration of tarolide is shown in perspective formula on the Scheme 2.



Scheme 2. Tentative configuration of tarolide (**3**)

In summing up the results obtained by a chemical investigation of *L. siler* L. of Serbian origin we think it is necessary to point out the following:

Our results agree with the previously expressed statement that the 11-oxygenated guaianolides are characteristic for the genus of *Laserpitium*. In fact, the

existence of the newly isolated tarolide (**3**), which is itself an 11-oxygenated guaianolide, can be considered as the additional proof for the soundness of this generalisation. But, from our species we isolated and identified all the known sesquiterpene lactones [except the non-crystalline silerolide (**7**)] which were previously found by the Czechoslovak authors¹⁻⁹ in the Bulgarian and Slovenian species of this plant, and it looks obvious that this fact eliminates any rules aimed at the correlation of the distribution of different ester residues in the various oxygenated positions of the sesquiterpene lactones of guaianolide type with a geographical origin of the plant investigated. It seems quite reasonable that the type and the content of the sesquiterpene lactones in *Laserpitium* species are genetically controlled and not affected by environmental or developmental influences of a nature described for some pseudoguaianolides in the North-American *Ambrosia* species¹¹.

Another new compound, α -angeloyloxy-latifolone (**1**), is an α -ketol esterified with angelic acid. Its structure is closely related to latifolone (**10**), isomyristicine (**11**), and laserine (**12**) which were all isolated from *Laserpitium siler* L. The last three compounds can be considered as the precursors in the biosynthesis of α -angeloyloxy-latifolone (**1**). Thus, for instance, biooxidation of latifolone (**10**) followed by angeloylation of the —OH group formed would afford (**1**), but other biosynthetic pathways starting from isomyristicine (**11**) and laserine (**12**) can also be anticipated.

Finally, we may add that Slovenian species of *L. siler* L. will be a part of our future investigations of Yugoslav plants.¹²

EXPERIMENTAL

Melting points (uncorrected) were taken on a Buchi melting point apparatus. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer spectrometer Model 337 (in KBr pellets or in CCl₄ solns.) and UV spectra on a Perkin-Elmer instrument Model 137. NMR spectra were taken on a Varian 60 A spectrometer in CDCl₃, using tetramethylsilane (TMS) as internal standard (chemical shifts are given in δ values, and coupling constants in Hz, symbols s, d, q and m indicating singlet, doublet, quartet and multiplet, respectively). Mass spectra were obtained on a Varian-MAT CH-5. Thin-layer chromatography was performed on silica gel G, the spots being detected by spraying with 50% aq. H₂SO₄ and heating glass plates to 100°. Column chromatography was performed on the silica gel (0.05–0.2 mm) and elution was effected with petroleum ether, benzene, chloroform, ether or their mixtures. Specific rotations were determined in CHCl₃ solutions.

The plant *Laserpitium siler* L. (collected on 12 July 1975, vaucher No. 120775, on the Tara mountain) was air dried and milled. 5 kg of the aerial parts of the plant were dipped into CHCl₃ and left to stand at room temperature for 48 hrs. After filtration, CHCl₃ extract was evaporated under reduced pressure, the extraction was repeated once again and CHCl₃ extracts were combined. 300 ml of water were added to 134 g of crude extract, previously dissolved in 300 ml of hot ethanol. Solution was extracted with petroleum ether in order to remove waxes. Then, conc. solution of lead diacetate [60 g of Pb(CH₃COO)₂ in 40 ml of H₂O] was added into a de-waxed Et OH—H₂O solution which was heated to boiling, left at room temperature for 3 hrs. and finally filtered through Celite. By a distillation under diminished pressure solution was reduced to one half of its original volume and was afterwards extracted with chloroform. After elimination of CHCl₃ a brown oil remained (10 g) which was chromatographed on a silica gel column (400 g.)¹³.

α -Angeloyloxy-latifolone (1)

From the fractions 47–79, petroleum ether, ether (88 : 12), white crystalline substance was separated, m. p. 105°C, $[\alpha]_D^{20} = 1.14^0$ (c=0.5 CHCl₃). NMR-spectrum. δ 1.53 (d) ($J=7$ Hz) (3, CH₃), 1.91 (3, CH₂), 1.96 (d, q) ($J=9$ Hz) (3, CH₂), 3.81 (s) (OCH₃), 5.73 ($J=7$ Hz) (H), 5.85 (2, O₂ CH₂), 6.93 (d) ($J=1.7$ Hz) (1 Ha or Hb), 7.07 (d) ($J=1.7$ Hz) (1 Hb or Ha); IR (KBr) max.. 2830 and 1460 cm⁻¹ (—OCH₃), 1630 (C=C conjugated), 1600 and 1508 (benzene ring),

860 (1, 2, 3, 5-tetrasubstituted benzene), 1715 (α , β -unsaturated ester), 1700 and 1695 (keto group) cm^{-1} ; UV (MeOH) λ_{max} . 305 nm; Analysis: Found: C, 62.25; H, 5.84. Calc. for $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (306.3): C, 62.74; H, 5.92%.

Acetylisomontanolide (2)

By a further elution with a mixture petroleum ether: ether (88 : 12) from the fractions 107–114, white crystalline compound was isolated, m. p. 114°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -66.10$ ($c=0.5$ CHCl_3) [lit. m. p. 134°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -78.20$ ($c=0.14$)⁵]. NMR spectrum δ 1.55 (s) (3, C–10, CH_3), 1.50 (r) (3, C–11, CH_3), 1.86 (3, C–4, CH_2), 1.86 (6-angeloyl), 1.97 (s) and 2.08 (s) (6, acetate), 3.64 (t) ($J=20$ Hz, $J_{7,6}=10$ Hz, $J_{7,8}=10$ Hz) (1, C–7, H), 4.70 (t) ($J=21$ Hz, $J_{6,7}=10$ Hz, $J_{6,5}=11$ Hz) (1, C–6, H), 5.55 (m) (2, C–3, H, C–8, H), 6.02 (q) ($J=23$ Hz) (1, H); IR (CCl_4) max. : 1800 (γ -lactone), 1740 and 1250 (acetate), 1710 (α , β -unsaturated ester), 1650 (double bond) cm^{-1} ; UV (MeOH) λ_{max} : 220 nm; Analysis: Found: C, 64.75; H, 7.37. Calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8$ (448.50) C, 64.27; H, 7.19%.

Tarolide (3)

From the fractions 153–160, petroleum ether: ether (88 : 12), white crystals were obtained, m. p. 148°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -50.04$ ($c=0.1$ CHCl_3). NMR-spectrum: δ 1.21 (s) (3, C–10, CH_3), 1.59 (s) (3, C–11, CH_3), 1.85 (3, C–4, CH_2), 1.94 (12, angeloyl), 3.73 (d, d) ($J_{7,6}=10$ Hz, $J_{7,8}=10.5$ Hz) (1, C–7, H), 4.70 (d, d) ($J_{6,7}=10$ Hz, $J_{6,5}=10.5$ Hz) (1, C–6), 5.50 (m) (2, C–3, H and C–8, H), 6.06 (qq) (2, H); IR (CCl_4) max. : 3540 ($-\text{OH}$), 1800 and 1165 (γ -lactone), 1730 and 1710 (α , β -unsaturated ester), 1650 (double bond) cm^{-1} ; UV (MeOH) λ_{max} : 221 nm; Analysis: Found: C, 67.77; H, 7.84. Calc. for $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_7$ (446, 46): C, 67.24; H, 7.68%.

Isomontanolide (4)

From the fractions 179–182, petroleum ether: ether (88 : 12), white crystals, m. p. 170°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -20.62$ ($c=0.2$ CHCl_3) [lit. m. p. 174–176°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -25.29$ ($c=0.18$ CHCl_3)⁵]. NMR spectrum: δ 1.21 (s) (3, C–10, CH_3), 1.52 (s) (3, C–11, CH_3), 1.87 (3, C–4, CH_2), 1.98 (6, angeloyl), 2.02 (s) (3, acetate), 3.66 (t) ($J=20.5$ Hz, $J_{7,6}=10$ Hz, $J_{7,8}=10.5$ Hz) (1, C–7, H), 4.70 (t) ($J=20$ Hz, $J_{6,7}=9$ Hz, $J_{6,5}=11$ Hz) (1, C–6, H), 5.55 (m) (2, C–3, H and C–8, H), 6.15 (q) ($J=20$ Hz) (1, H); IR (CCl_4) max. : 3550 ($-\text{OH}$), 1800 (γ -lactone), 1745 and 1245 (acetate), 1710 (α , β -unsaturated ester) and 1650 (double bond) cm^{-1} ; UV (MeOH) λ_{max} : 220 nm; Analysis: Found: C, 64.96; H, 7.56. Calc. for $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_7$ (406.46): C, 65.01; H, 7.44%.

Montanolide (5)

From the fractions 185–192, petroleum ether: ether (88 : 12), the substance isolated failed to crystallize, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -43.50$ ($c=1.0$ CHCl_3) [lit. m. p. 132–133°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -72.20$ ($c=3.5$ CHCl_3)³]. NMR spectrum: δ 1.21 (s) (3, C–10, CH_3), 1.57 (s) (3, C–11, CH_3), 1.87 (3, C–4, CH_2), 2.04 (t, d) ($J=17$ Hz) (6 β , β -methylacrylic ester), 2.07 (s) (3, acetate), 3.64 (t) ($J=20$ Hz, $J_{7,6}=10$ Hz, $J_{7,8}=10$ Hz) (1, C–7, H), 4.72 (t) ($J=20.5$ Hz, $J_{6,7}=10$ Hz, $J_{6,5}=10.5$ Hz) (1, C–6, H), 5.60 (m) (3, C–3, H, C–8, H, and H); IR (CCl_4) max. : 3540 ($-\text{OH}$), 1800 and 1155 (γ -lactone), 1760 and 1250 (acetate), 1710 (α , β -unsaturated ester) and 1660 (double bond) cm^{-1} .

Artemetin (6)

From the fractions 954–974, benzene: chloroform (9 : 1), a yellow crystalline substance was isolated, m. p. 157°C. NMR spectrum: δ 3.8 (t) ($J=5$ Hz) (15; 3,3', 4', 6,7- OCH_2), 6.28 (s) (1, C–8, H), 6.75 (d) ($J=9$ Hz) (1, C–5', H), 7.50 (m) ($J=8$ Hz) (2, C–2', H and C–6', H); IR (K Br) max. : 3400 ($-\text{OH}$), 3020, 1605, 1520, 1430 (bands for aromatic protons) cm^{-1} ; UV (MeOH) λ_{max} : 210, 255, 275 and 350 nm; UV (AlCl_3) λ_{max} : 215, 265, 284 and 300 nm; UV (HCl) λ_{max} : 264, 284 and 374 nm.

Acknowledgment. The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Research Fund for financial support. They thank Mrs. R. Tasovac for analyses and the botanist Ž. Joksimović for selecting the species of *Laserpitium siler* L.

ИЗВОД

СЕСКВИТЕРПЕНСКИ ЛАКТОНИ ИЗ БИЉНЕ ВРСТЕ *LASERPITIUM SILER L.*
(фам. *UMBELLIFERAE*)МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ, СЛОБОДАН МЛАДЕНОВИЋ, МИОДРАГ ЂЕРМАНОВИЋ
и ДРАГОСЛАВ ЈЕРЕМИЋ*Хемијски институт Природно-математичкој факултету, Београд и Институт за хемију,
технолозију и металургију, Београд*

Испитивана је биљна врста *Laserpitium siler L.* (фам. *Umbelliferae*) (сиљ, сиљевина, убрана на Тари јула 1975) на садржај сесквитерпенских лактона. Хроматографијом хлороформског екстракта изоловани су и идентификовани, углавном помоћу NMR, IR, UV и масених спектра, следећи сесквитерпенски лактони: ацетилизомонтанолид (2), изомонтанолид (4), и монтанолид (5), који су већ раније изоловани из бугарске и словеначке врсте ове биљке. Поред ових, изолован је и нови лактон којем је одређена структура и дато име таролид (3). Обзиром да наша биљка садржи све лактоне који се налазе у бугарској и словеначкој врсти ове биљке, резултати наших истраживања су јасно оповргли раније изнету хипотезу да карактер естарског остатка на C—8 гвајанолидног скелета (тј., остатак β, β-диметилакрилне или ан еличне киселине) може да послужи као допуна за идентификацију врсте или подврсте *Laserpitium siler L.* С друге стране, наши резултати потврђују да основна гвајанолидна структура, оксидована у C—8, C—10 и C—11, може да послужи у таксономске сврхе рода *Laserpitium*, што значи да је генетски контролисана па природом и количина сесквитерпенских лактона не зависе од околине и услова развика.

Поред горњих производа изоловала смо и нови дериват латифолона (10)-α-ангелоил-окси-латифолон (1), као и флавонол артеметин (6) који досада није изолован из ове биљне врсте. Предложени су могући биосинтетски путеви за образовање новог производа (1) у биљци.

(Примљено 4. априла 1977)

REFERENCES

1. M. Holub, R. de Groot, V. Herout and F. Šorm, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **33**, 2911 (1968)
2. M. Holub, Z. Samek, D. P. Popa, V. Herout and F. Šorm, *Ibid.*, **35**, 284 (1970)
3. M. Holub, D. P. Popa, Z. Samek, V. Herout and F. Šorm, *Ibid.*, **35**, 3296 (1970)
4. M. Holub, J. Tax, P. Sedmera and F. Šorm, *Ibid.*, **35**, 3597 (1970)
5. M. Holub, O. Motl, Z. Samek and V. Herout, *Ibid.*, **37**, 1186 (1972)
6. M. Holub, Z. Samek, D. P. Popa and V. Herout, *Ibid.*, **38**, 1804 (1973)
7. M. Holub and Z. Samek, *Ibid.*, **38**, 1428 (1973)
8. O. Motl, *Ibid.*, **38**, 3637 (1973)
9. F. Bohlmann and C. Zdero, *Chem. Ber.*, **104**, 1611 (1971)
10. T. A. Geissman and R. Tulev, *J. Org. Chem.*, **29**, 2553 (1965)
11. T. J. Mabry, "Intraspecific Variation of Sesquiterpene Lactones in *Ambrosia* (*Compositae*): Applications to Evolutionary Problems at the Population Level", in "*Phytochemical Phylogeny*" edited by J. B. Harborne, Academic Press, London and New York, 1970, pp. 267—300.
12. Our previous results related to chemical investigations of Yugoslav plants are reported in, (a) D. Jeremić, A. Jokić, A. Behbud and M. Stefanović, *Tetrahedron Letters*, 3039 (1973); (b) D. Jeremić, A. Jokić, A. Behbud and M. Stefanović, presented at the 8th Int. Symp. on Chemistry of Natural Products, New Delhi (1972); (c) V. Vajs, D. Jeremić, M. Stefanović and S. Milosavljević, *Phytochemistry*, **14**, 1659 (1975); (d) M. Stefanović, Lj. Krstić and S. Mladenović, *Ibid.*, **12**, 2996 (1973); (e) M. Stefanović, A. Jokić and A. Behbud, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **37**, 463 (1972); (f) M. Stefanović, A. Jokić, A. Behbud and D. Jeremić, *Glas SANU* **36**, 145 (1974); (g) M. Đermanović, A. Jokić, S. Mladenović and M. Stefanović, *Phytochemistry*, **14**, 1873 (1975); and (h) M. Đermanović, S. Mladenović and M. Stefanović, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **41**, 287 (1976)
13. *Laserpitium siler L.* is thoroughly described in: "*Flora Srbije*", knjiga V, SANU, Beograd, 1973, p. 309.

GHDB-444

UDK 547.822/.3:66.094.1
YU-ISSN 0017-0941
Original Scientific Paper

CATALYTIC HYDROGENATION OF THE N-OXIDE FUNCTION OF SUBSTITUTED 2-CARBOXPYRIDINE N-OXIDES *

MILICA MIŠIĆ-VUKOVIĆ, NIKOLA LJUBOTENSKI and KONSTANTIN JEREMIĆ

*Department of Organic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade
P. O. Box 494, 11001 Belgrade*

(Received 9 March 1977)

2-Carboxypyridine N-oxide and a number of substituted 2-carboxypyridine N-oxides (4-NO₂, 4-OCH₃, 6-CH₃) were hydrogenated to corresponding pyridines over a 5% Pd/C catalyst. By variation of the reaction conditions, it was possible to reduce selectively the 4-NO₂ derivative. In this manner, 2-carboxy-4-aminopyridine, 2-carboxy-4-aminopyridine N-oxide, 2-carboxy-4-nitropyridine (by a non-catalytic procedure), 2-carboxy-4-methoxypyridine and 2-carboxy-6-methylpyridine were obtained in yields better than by so far described methods and of higher purity. The influence of the solvent on the selectivity of the reaction was established. The effect of the substituents on the strength of the hydrogen bond between the 2-carboxy and the N-oxide group and on the rate of reaction is discussed.

For the study of structure-reactivity relationships in the reaction of pyridine and pyridine N-oxide carboxylic acids with diazodiphenylmethane¹, it was necessary to synthesize a number of substituted 2-carboxypyridines. The majority of such compounds has been synthesized before^{2b, 3-7}, but the procedures were somewhat elaborate and required starting materials not easily available.

A large number of substituted pyridines could be obtained from corresponding N-oxides by the reduction of the N-oxide function. Having in mind the easy substitution of the pyridine N-oxide nucleus, the attractiveness of such a reaction route is obvious^{2a, 8, 9}. The reduction procedures usually involve the use of iron in glacial acetic acid, phosphorus halides, phosphor-organic compounds, sulphur, alkyl sulphides, sulphur dioxide, alkali metal alkoxydes, sodium borohydride and aluminium hydride^{2a, 8-10a}. Catalytic hydrogenations were performed by the use of Raney nickel¹¹, Pd/C¹² Pt/C^{9, 10a} and platinum dioxide^{2a, 9, 10a}.

The use of non-catalytic procedures is very unpractical for the reduction of carboxypyridine N-oxides, for the reaction products, as ionized species are very difficult to separate from reaction mixtures. It is particularly troublesome to isolate 2-carboxypyridines, as the 2-carboxy group undergoes decarboxylation very easily.

In this work, it was possible to obtain only 2-carboxy-4-nitropyridine by a process analogous to that given in literature⁸, by the reduction of 2-carboxy-4-nitropyridine N-oxide with PCl₃ in chloroform, in a non-catalytic procedure.

On the other hand, catalytic hydrogenations are very easily performed, and it is possible to obtain the reaction products in high yields and of high purity as

* Paper presented at the II Yugoslav Congress of Industrial Chemistry, June 1-4, 1976, Skopje, Yugoslavia

a rule. As mentioned above, numerous catalytic methods for the reduction of pyridine N-oxides were reviewed and described in relevant literature. However, no method was given for the catalytic hydrogenation of 2-carboxypyridine N-oxide or any of the substituted analogs. Furthermore, it has been pointed out that in 2- and particularly 2,6-disubstituted pyridine N-oxides, the N-oxide function was very resistant to catalytic reduction, presumably due to steric hindrance^{9, 11}.

Specifically for 2-carboxypyridine N-oxide it was stated that catalytic hydrogenation by the use of Raney nickel catalyst was not possible¹¹, due to the existence of an intramolecular hydrogen bond between the N-oxide and the 2-carboxyl group⁹. Low reactivity of the 2-carboxyl group was noticed also in the esterification reactions^{1, 13}.

In the present work, the catalytic reduction of substituted 2-carboxypyridine N-oxides has been investigated. By certain modifications of the method proposed by Katritzky and Monro¹², 2-carboxypyridine N-oxide and a number of substituted analogs (4-NO₂, 4-OCH₃, 6-CH₃) were catalytically hydrogenated over Pd/C. Reaction conditions and products are given in Table I.

In the only successful non-catalytic procedure performed in this work, the N-oxide function in the 2-carboxy-4-nitropyridine N-oxide was reduced with the retention of the nitro group, and the details for this reaction are also given in Table I. However, the results of the catalytic hydrogenation of the same acid are much more interesting. If the reaction was done in methanol the product was 2-carboxy-4-aminopyridine N-oxide, while the reaction in water as a solvent yielded 2-carboxy-4-aminopyridine. In both cases the catalyst was 5% palladium on activated carbon. Three more successful catalytic hydrogenations were performed, the reduction of 2-carboxypyridine N-oxide being of theoretical interest only. The N-oxide function was reduced much more slowly there, as well as in the case of 2-carboxy-4-methoxy-6-methylpyridine N-oxide. 2-Carboxy-6-methylpyridine N-oxide was reduced to the corresponding pyridine derivative only if glacial acetic acid with cca 1% of acetic anhydride was used as the solvent. The reaction was comparatively slow (Figure 1) and heating was necessary for successful performance.

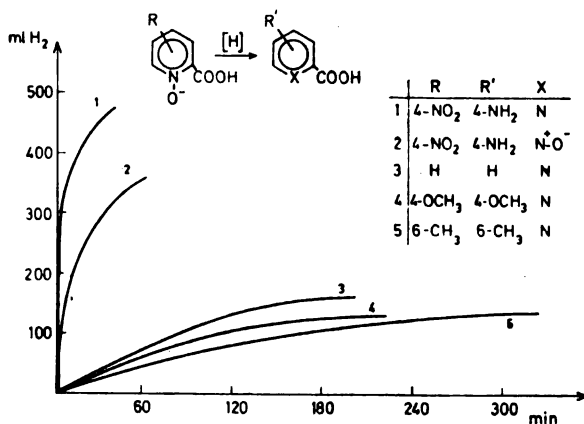


Fig. 1. Relationship between hydrogen consumption and time for the catalytic hydrogenation of substituted 2-carboxypyridine N-oxides

TABLE I
Reduction of substituted 2-carboxypyridine N-oxides

Pyridine reduced	Reaction conditions			Pyridine obtained	m. p. °C	yield %
	Solvent	Temp. °C	Mol H ₂ Time min.			
Catalytic process	H ₂ O, MeOH	room	1 230	2-COOH	162	quant.
	H ₂ O	room	3 40	2-COOH, 4-NH ₂	260	quant.
	MeOH	room	2 62	2-COOH, 4-NH ₂ , N ⁺ O-	217	quant.
	MeOH	room	1 220	2-COOH, 4-OCH ₃	205	quant.
	AcOH, Ac ₂ O	room	1 320	2-COOH, 6-CH ₃	129	78
Non-catalytic process	PCl ₅	70-80	-	2-COOH, 4-NO ₂	152	50
	CHCl ₃					

Considering that the main difficulty in the catalytic hydrogenation of 2-carboxypyridine N-oxides is due to the existence of the hydrogen bond between the carboxyl and the N-oxide group, the difference in the time necessary for the reaction is probably a function of the substituent effect on the hydrogen bond. This could be visualised, though only qualitatively, from the shape of the curves in Figure 1. The electron acceptor substituent ($-\text{NO}_2$) caused a fairly fast reaction (curves 1 and 2), although a different shape of curve 1 could have been expected. For the electron acceptor substituent (curve 4) the reaction was slow, and for 2,6-disubstitution very slow indeed (curve 5). No quantitative conclusions could be derived at this stage, as different conditions were used virtually for all experiments. The investigation of this reaction under uniform conditions, should make it possible to correlate quantitatively the reaction rates with substituent effects, if a common solvent could be found for a number of substituted 2-carboxypyridine N-oxides with a sufficiently wide range of substituent effects. Furthermore, it is evident

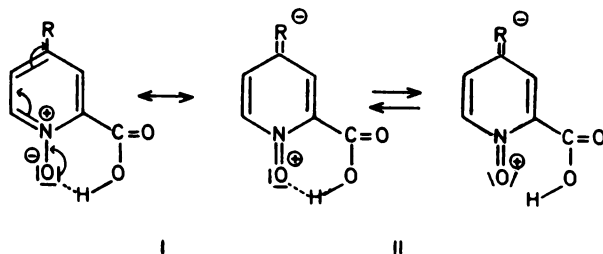


Fig. 2. Hydrogen bond between 2-carboxy and N-oxide groups in substituted 2-carboxypyridine N-oxides

that the solvent influences the possibility of the hydrogenation reaction to occur at all, probably since the degree of solvation of both carboxyl and the N-oxide group affects the strength of the hydrogen bond and consequently the rate of reduction.

As a general conclusion it could be stated that it is possible to perform the catalytic reduction of the N-oxide function in 2-carboxypyridine N-oxides, provided that the strength of the hydrogen bond was impaired by the solvent. The effect of substituents in position 4 on the rate of hydrogenation indicates that an electron-release interaction of the N-oxide group with the substituent (I, Fig. 2) probably affects the position of the equilibrium (II, Fig. 2) and the strength of the hydrogen bond, determining the rate of the hydrogenation reaction.

EXPERIMENTAL

Hydrogenation

The hydrogenation reaction was performed by a modification of the method proposed by Katritzky and Monro¹³. 0.3 g of the catalyst 5% palladium on activated carbon was suspended in the solvent used (50 ml) and shaken at room temperature and atmospheric pressure of hydrogen. After a small absorption had ceased, 0.005 mol of the substrate was added, the system flushed with hydrogen, closed and shaken with simultaneous recording of hydrogen consumption. The adsorption of hydrogen was quantitative in all but one case. When the absorption was completed, the catalyst was filtered off, washed with solvent and the combined solvent and washings evaporated. The crude product was recrystallized from an appropriate solvent. Details for particular experiments are given below and in Table I.

2-Carboxypyridine

2-Carboxypyridine N-oxide was hydrogenated as above in 50% methanol: water mixture. Product recrystallized from benzene had m. p. 162° (lit. value^{2b} 162°). IR spectrum was identical with that of an authentic sample (Fluka). Test for the N-oxide group negative¹⁵.

2-Carboxy-4-aminopyridine

2-Carboxy-4-nitropyridine N-oxide^{6,14} was hydrogenated as above in solvent water. Work-up gave 2-carboxy-4-aminopyridine m. p. 260° (lit. value⁵ 260°) from water. Test for the N-oxide group ¹⁵ negative.

Analysis: Found: C, 52.40; H, 4.39; N, 20.47. Calc. for C₆H₆N₂O₂: C, 52.19; H, 4.34; N, 20.28%.

2-Carboxy-4-aminopyridine N-oxide

2-Carboxy-4-nitropyridine N-oxide was hydrogenated as above in methanol as a solvent. Hydrogen consumption accounted for the reduction of nitro group only. Pale yellow crystals, m. p. 217° (lit. value⁶ 217°) from methanol. Test for the N-oxide group positive¹⁵.

Analysis: Found: C, 46.82; H, 3.99; N, 18.38. Calc. for C₆H₆N₂O₃: C, 46.76; H, 3.92; N, 18.18%.

2-Carboxy-4-methoxypyridine

2-Carboxy-4-methoxypyridine N-oxide was hydrogenated as above in methanol as a solvent. Work up and recrystallization from water gave white crystals m. p. 204–205° (lit. value⁵ 204°). Test for the N-oxide group negative¹⁵.

Analysis: Found: C, 54.98; H, 4.61; N, 9.21. Calc. for C₇H₇O₃N: C, 54.90; H, 4.61; N, 9.15%.

2-Carboxy-6-methylpyridine

2-Carboxy-6-methylpyridine N-oxide was hydrogenated as above in glacial acetic acid with 1% of acetic anhydride. Hydrogen consumption was very slow and heating was necessary (Table I). Reaction was stopped after cca 80% of hydrogen was absorbed. In the work-up, 2 ml of water were added after filtration, and the solvent evaporated in vacuum at 60°. Recrystallization from benzene gave title compound, m. p. 129° (lit. values^{2a,3,7} 129°, 124–128°, 128–129° respectively) Test for the N-oxide group negative¹⁵.

Analysis: Found: C, 61.47; H, 5.29; N, 10.39. Calc. for C₇H₇NO₂: C, 61.31; H, 5.11; N, 10.21%.

The attempt to synthesize this acid by a non-catalytic reduction of the corresponding N-oxide was not successful.

2-Carboxy-4-nitropyridine

This was synthesized by a modified method of Ochiai⁸ for the reduction of pyridine N-oxide. 1 g of 2-carboxy-4-nitropyridine N-oxide was suspended in 15 ml of chloroform and chilled in ice, 1.9 g of phosphorus trichloride were added with cooling. After a vigorous reaction had subsided the reaction mixture was heated on a water bath (70–80°) for one hour. Cooled, 15 ml of water were added carefully and the precipitated acid filtered and recrystallized from ethanol, m. p. 152° (lit. value¹⁴ 152°). Yield 50% of the theoretical. Test for the N-oxide group negative¹⁵. Analysis: Found: C, 42.86; H, 2.40; Calc. for C₆H₄N₂O₄: C, 42.87; H, 2.38%.

ИЗВОД

КАТАЛИТИЧКА РЕДУКЦИЈА N-ОКСИДНЕ ФУНКЦИЈЕ СУПСТИТУИСАНИХ 2-КАРБОКСИПИРИДИН N-ОКСИДА

МИЛИЦА МИШИЋ-ВУКОВИЋ, НИКОЛА ЉУБОТЕНСКИ и КОНСТАНТИН ЈЕРЕМИЋ

Завод за органску хемију, Технолошко-металурички факултет Универзитета у Београду

2-Карбоксипиридин N-оксид и серија супституисаних 2-карбоксипиридин N-оксида (4-NO₂, 4-OCH₃, 6-CH₃) редуковани су каталиитички у присуству 5% Pd/C као катализатора. Производи реакције су били одговарајући деривати пиридина, осим у случају 4-NO₂ деривата, где је у зависности од услова реакције било могуће извести селективну редукацију (Табела I). На тај начин је показано да је могуће извести каталиитичку редукацију N-оксидне функције код 2-карбоксипиридин N-оксида, што је сматрано веома тешко изводљивим, услед стерно неповољног положаја и присуства водоничне везе^{9, 11}. Обзиром на релативно лаку синтезу супституисаних 2-карбоксипиридин N-оксида⁸, овим поступком се пружа могућност и за лакше добијање супституисаних 2-карбоксипиридина, посебно са супституентима у положају 4. Константован је утицај растварача на могућност извођења реакције и на селективност. Дискутован је ефекат супституената на јачину водоничне везе између карбоксилне и N-окси групе и на брзину извођења реакције хидрогенације.

(Примљено 9. марта 1977)

REFERENCES

1. Đ. M. Dimitrijević, Ž. D. Tadić, M. Mišić-Vuković, M. D. Muškatirović, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, II, 1051 (1974); Đ. M. Dimitrijević, Ž. D. Tadić, M. Mišić-Vuković, M. D. Muškatirović, M. Radojković-Veličković, Fifth International Congress of Heterocyclic Chemistry, July 13–18, 1975, Ljubljana, Yugoslavia
2. E. Klingsberg, ed., "Pyridine and its Derivatives", Interscience, New York 1961; a). Part II, p. 120; b). Part III, pp. 284–317
3. A. D. Campbell, E. Chan, S. Y. Chooi, L. W. Deady, R. A. Shanks, *Australian J. Chem.*, **24**, 377 (1971)
4. E. V. Brown, M. B. Shambhu, *J. Org. Chem.*, **36**, 2002 (1971)
5. H. Meyer, R. Graf, *Ber.*, **61**, 2202 (1928)
6. E. Profft, W. Steinke, *J. Pract. Chem.*, **13**, 58 (1961)
7. A. Ladenburgh, H. Sholtze, *Ber.*, **33**, 1081 (1900)
8. E. Ochiai, *J. Org. Chem.*, **18**, 534 (1953)
9. A. R. Katritzky, J. M. Lagowski, "Chemistry of Heterocyclic N-oxides", Academic Press, London, New York 1971, pp. 166–216
10. R. A. Abramovitch, "Pyridine and its Derivatives" Suppl., Interscience, New York 1974; a). Part II, pp. 59–75; b). Part III, p. 301
11. D. Jerchel, W. Melloh, *Liebigs Ann. Chem.*, **613**, 144 (1958)
12. A. R. Katritzky, A. M. Monro, *J. Chem. Soc.*, 1263 (1958)
13. A. R. Katritzky, J. N. Gardner, *Ibid.*, 2192 (1958)
14. E. V. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3167 (1954)
15. N. A. Coats, A. R. Katritzky, *J. Org. Chem.*, **24**, 1836 (1959)

MICROBIAL TRANSFORMATION OF STEROIDS. V¹. AROMATIZATION OF THE RING A OF ANDROSTANE STEROIDS BY *MYCOBACTERIUM PHLEI*

RATKO M. JANKOV

Department of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P. O. Box 550, 11001 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

(Received 20 June 1977)

The fermentation of 17 α -methyltestosterone (I) with the strain *Mycobacterium phlei* gave, unexpectedly, as the only product 17 α -methyl-9,10-seco-3,17 β -dihydroxyandrosta-1,3,5 (10)-trien-9-one (III), in a high yield. The structure of the obtained 9,10-seco steroid (III), as well as its acetate (IV), was determined, as those substances were not yet reported. The enzymatic transformation of 17 α -ethynyl-19-nortestosterone (V) gave directly 17 α -ethynyl estradiol (VI).

Mycobacterium phlei species is known as the microorganism capable to introduce a double bond in C₁-C₂ position of a steroid molecule^{2, 3}. Thus, it can transform cholesterol to 1,4-androstadiene-3,17-dione⁴. The same microorganism may exhibit the degradation of the steroid nucleus giving rise to 9,10-seco products; however, its efficiency is rather poor: the fermentation of 4-androstene-3,17-dione yielded 3% of 9,10-seco-3-hydroxyandrosta-1, 3, 5 (10)-triene-9,17-dione⁴.

The pathway of steroid break-down is well known^{2, 3}. The first step corresponds to the introduction of a double bond at C₁-C₂, followed by the hydroxylation of the molecule at C-9. The second step is a break down of C₉-C₁₀ bond, followed by retroaldol rearrangement to 9,10-seco-3-hydroxyandrosta-1, 3, 5 (10)-triene, *i. e.* followed by aromatization of the ring A.

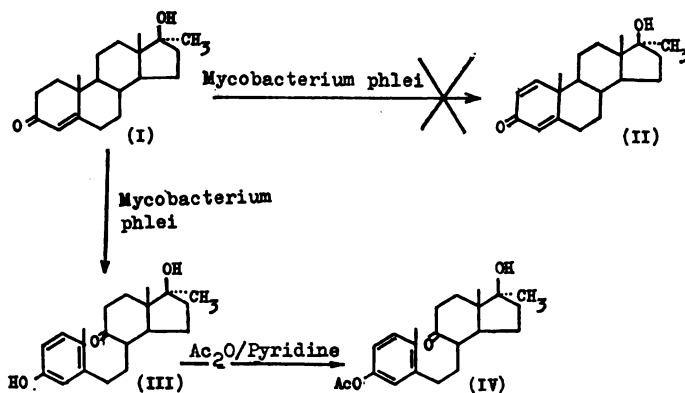
Following these experiments, we tried to obtain the Dianabol (II), *i. e.* 17 β -hydroxy-17 α -methyl-1,4-androstadien-3-one, by microbial transformation of 17 α -methyltestosterone (I), using a strain of *Mycobacterium phlei*.

The crude fermentation product (see Experimental) contained a single component in a high yield (37%), with no starting material.

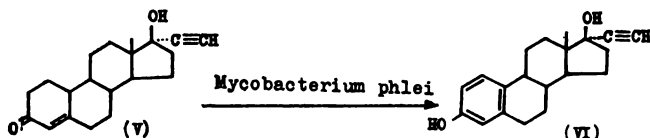
The IR spectrum of the obtained product showed a strong absorption at 1700 cm⁻¹, which corresponded to the carbonyl group of the six-membered saturated ring, which was not present in the starting substrate. In NMR spectrum our sample at ppm (δ): 6.55, 6.61, 6.90 showed the presence of three aromatic protons and at ppm (δ): 2.22 the signal for methyl group protons, attached to the aromatic ring. The UV spectrum showed absorption maxima at 206, 218 and 282 nm, and the position of the maxima moved towards higher values by adding the solution of KOH.

The mass spectrum of the sample, with its M⁺ peak at *m/e* 316 showed that *Mycobacterium phlei* have transformed the starting 17 α -methyltestosterone by introducing one oxygen and by extracting two hydrogens from the steroid molecule, such giving 17 α -methyl-9,10-seco-3,17 β -dihydroxyandrosta-1, 3, 5 (10)-trien-9-one (III).

The acetylation of 9,10-seco steroid (III) with acetic anhydride in pyridine solution gave the corresponding acetate (IV), whose spectral characteristics and features completely corresponded to the proposed structure.



Under the same fermentation conditions the transformation of 17 α -ethynyl-19-nortestosterone (V) gave 17 α -ethynylestradiol (VI) as the only product of transformation. All the physical and spectral features of the product VI obtained were identical with those of the authentic sample*.



EXPERIMENTAL

Melting points (uncorrected) were taken on a Büchi melting point apparatus. Infrared spectra were recorded (in KBr pellets) on a Perkin-Elmer spectrophotometer Model 337, and UV spectra on a Perkin-Elmer instrument Model 137. NMR spectra were determined with a Varian A-60 spectrometer, using CDCl_3 as a solvent, with TMS as internal standard. Mass spectra were recorded on a Varian-MAT CH-5. Optical rotations were determined in 1% solution. Thin layer chromatograms were run on Merck silica gel G coated plates, and detected by a 50% aqueous H_2SO_4 , the glass plates being heated to 100°C. For microbial fermentation a New Brunswick Scientific Co. Inc., Model FS-607 fermentor was used, provided with six containers, each having a useful volume of 3 l.

Microorganism. *Mycobacterium phlei* was obtained from the collection of our Institute. The culture is maintained on agar slopes (composition: glycerol 60 g, agar 20 g, beef extract 2.8 g, tryptose 7.5 g, peptone 5.5 g, NaCl 4.3 g and KH_2PO_4 0.13 g) by transfers carried out every 6 weeks.

Cultivation. Erlenmeyer flasks (1000 ml) containing 100 ml of a sterile medium (composition: 1% corn steep liquor in tap water was neutralized with sodium hydroxide and filtered,

* The transformation of 17 α -ethyltestosterone and 17 α -ethynyltestosterone was also carried out, but no transformational product was obtained, probably because of the poor solubility of these two steroids in adequate solvents (acetone, ethanol or dioxan).

then supplemented with 1% glycerol) were inoculated with *Mycobacterium phlei*, placed on a shaker and incubated at 37°C for 48 hours. After this period, the young liquid cultures from three flasks (300 ml) were poured into each vessel of the fermentor (containing 3 l of fresh sterile medium), and incubation continued for one more 48 hours period, at 37°C, with stirring (400 rpm), and aeration (3 l air/min). Thereupon, the contents of all vessels were filtered off, the microbial mass washed with distilled water, and resuspended in 0.4% sodium chloride in distilled water solution to the original volume (3 l). A solution of 2 μ of steroid in 10 ml acetone was added to each vessel containing 3 l of microbial suspension. The enzymatic transformation proceeded during 20 hours, and was controlled by TLC.

Isolation after biotransformation. After the fermentation the microbial mass was filtered off, and washed with water and then with CHCl_3 . The washing liquid was pooled with the filtrate and extracted three times with one liter of CHCl_3 . Organic extracts were washed with half a volume of water, dried with anhydrous sodium sulphate, and the solvent was removed by distillation *in vacuo*.

The crude extract (2.6 g) was dissolved in benzene, and filtered through a small amount (5 g) of alumina, benzene was evaporated, and 17 α -methyl-9, 10-seco-3, 17 β -dihydroxyandrosta-1, 3, 5 (10)-trien-9-one (III) was crystallized immediately (960 mg), by adding few drops of CHCl_3 . Recrystallized from CHCl_3 /n-hexane the sample showed m. p. 152–153°C.

IR ν_{max} : 3380 (–OH), 1700 (> C=O in a six-membered saturated ring), 1605 (C=C aromatic stretching) cm^{-1} .

NMR ppm (δ). 1.18 3 H s (C–18); 1.22 3 H s (C–20); 22.2 3 H s (C–19); 2.90 1 H s (from OH); 3.40 1 H s (from OH); 6.55 1 H q (2–H, $J=8$ Hz); 6.61 1 H s (4–H); 6.90 1 H d (1–H, $J=8$ Hz)

The mass spectrum: M^+ at m/e 316 (26%), basic ion at m/e 134 (100%), others being at 298 (3%), 182 (13%), 164 (18%), 149 (25%), 124 (31%), 121 (35%).

UV ν_{max} : 206 ($\epsilon_{\text{max}}=7300$), 219 and 280 nm

Anal. Calcd. for	$\text{C}_{30} \text{H}_{28} \text{O}_3$	C, 75.91; H, 8.92
	F o u n d	C, 75.64; H, 8.72.

Acetylation of (III) in pyridine solution with Ac_2O , at the room temperature, gave 3-acetoxy-17 α -methyl-9, 10-seco-17 β -hydroxyandrosta-1, 3, 5 (10)-trien-9-one (IV). Recrystallized from Et O Ac/n-hexane, it had m. p. 99–101°C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -8.6^\circ$.

IR ν_{max} : 3380 (–OH), 1770 (> C=O from acetate), 1710 (> C=O in a six-membered saturated ring), 1595 (C=C aromatic stretching) cm^{-1}

NMR ppm (δ): 1.18 3 H s (C–18); 1.23 3 H s (C–20); 2.27 3 H s (C–19); 2.32 3 H s (CH_3 from acetate); 6.78 1 H q (2–H, $J=8$ Hz); 6.86 1 H s (4–H); 7.12 1 H d (1–H, $J=8$ Hz).

The mass spectrum: M^+ at m/e 358 (2%); basic peak at 134 (100%); others at 316 (18%), 182 (48%), 164 (57%), 124 (58%), 121 (64%).

UV ν_{max} : 214 ($\epsilon_{\text{max}}=8800$), 265 nm.

Anal calcd. for	$\text{C}_{22} \text{H}_{30} \text{O}_4$	C, 73.71; H, 8.44
	F o u n d	C, 73.86; H, 8.46.

The transformation of 17 α -ethynyl-19-nortestosterone (V) was carried out in the identical way. The sole product of this transformation was 17 α -ethynyl estradiol (VI), whose spectral characteristics were identical compared to those of the authentic sample. 100 mg of V gave, upon transformation, 55 mg of VI.

The author is grateful to "GALENKA", Belgrade for the financial support.

ИЗВОД

МИКРОБИОЛОШКА ТРАНСФОРМАЦИЈА СТЕРОИДА. V. АРОМАТИЗАЦИЈА
ПРСТЕНА А АНДРОСТАНСКИХ СТЕРОИДА ПОМОЋУ *Mycobacterium phlei*

РАТКО М. ЈАНКОВ

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

Микроорганизам *Mycobacterium phlei* у стању је да у прстен А стероидног језгра уведе двогубу везу у положај C_1-C_2 . Због тога смо предузели да помоћу овог микроорганизама од 17 α -метилтестостерона (I) као полазног супстрата добијемо фармацеутски важан анаболички хормон ДИАНАБОЛ (II) (17 β -хидрокси-17 α -метиландроста-1,4-диен-3-ол). Ферментација је, међутим, неочекивано и у високом приносу дала производ 17 α -метин-9,10-секо-3,17 β -дихидроксиандроста-1, 3, 5 (10)-триен-9-он (III). Применом инструменталне органске анализе (IC, UV, NMR, масени спектри) утврђена је структура добијеног 9,10-секо стероида (III) као и његовог ацетата (IV). Взаимска трансформација 17 α -етинима-19-нортестостерона (V) са истим микроорганизмом, под идентичним реакционим условља дала је директно 17 α -етинил естрадиол (VI).

(Примљено 20. јуна 1977)

REFERENCES

1. Part IV is in print. For part III see *Bull. Soc. chim. Beograd*, **42**, 237 (1977)
2. W. Charney, H. L. Herzog, "Microbial Transformation of Steroids", Academic Press, New York 1967.
3. A. A. Ahrem, J. A. Titov, "Steroidy i mikroorganizmy", Nauka, Moskva 1970
4. G. Wix, K. G. Buki, E. Tomorkeny, G. Ambrus, *Steroids*, **11**, 401 (1968)

SYNTHESIS OF MACROLIDE ANTIBIOTICS. III. STEREOSELECTIVE
SYNTHESIS OF METHYL-2,6-DIDEOXY-2-C,3-O,4-C,6-C-TETRAMETH-
YL- α -D-GLUCOPYRANOSIDE REPRESENTING THE 11-O-METHYL
DERIVATIVE OF THE C-9-C-15 SEGMENT
OF ERYTHRONOLIDE A

MOMČILO MILJKOVIĆ and ĐORĐE GLIŠIN

*Department of Biological Chemistry, The Milton S. Hershey Medical Center, The Pennsylvania
State University, Hershey, PA 17033, U. S. A.*

(Received 30 March 1977)

Oxidative debenzylidenation of 4,6-O-benzylidene-2-deoxy-2-C, 3-O-dimethyl- α -D-glucopyranoside **8** with N-bromosuccinimide followed by displacement of the 6-bromo group with methylsulfinylmethyl group gave **10**. Desulfurization of **10** with Ra-Ni (W-2) yielded 6-deoxy-6-C-methyl derivative **11**, which by oxidation and addition of methylolithium to the C-4 carbonyl group of **12** was converted into **13**.

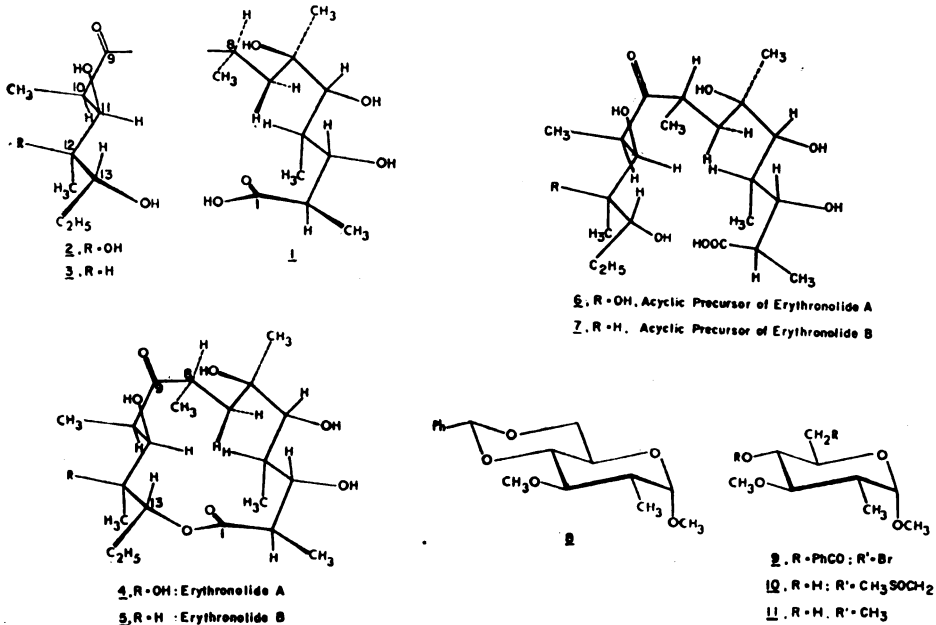
The observation that the configuration of an aglycone group of a glycopyranoside, in addition to influencing the reactivity of individual carbon atoms of the pyranoside ring toward the nucleophilic displacement^{3, 4} also very effectively controls the stereochemistry of the addition to the C=O and the C=C double bonds on a glycopyranoside ring^{1, 5-7} led us to develop a general scheme for stereoselective synthesis of the C-1-C-8 (**1**) and the C-9-C-15 (**2** and **3**, respectively) segments of erythronolides A (**4**) and B (**5**) from a carbohydrate wherefrom the acyclic precursors of erythronolides A and B (**6** and **7**) can be obtained (**1**+**2**→**6**, and **1**+**3**→**7**). Finally the lactonization of **6** and **7** into erythronolides A and B (**4** and **5**) can be effected as recently described by Corey *et al.*⁸

We have already reported the stereoselective synthesis of the C-2¹ carbon of erythronolides A and B, and the C-10¹ and C-12⁵ carbon atoms of erythronolide Af

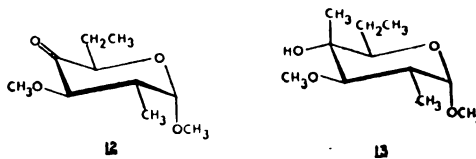
Now we wish to report the stereoselective synthesis of 11-O-methyl derivative of the C-9-C-15 segment of erythronolide A (**13**) from methyl 4,6-O-benzylidene-2-deoxy-2-C, 3-O-dimethyl- α -D-glucopyranoside **8**¹.

The oxidative debenzylidenation of **8** with N-bromosuccinimide in refluxing carbon tetrachloride⁹ for 1 hr gave in quantitative yield methyl 4-O-benzoyl-6-bromo-2,6-dideoxy-2-C, 3-O-dimethyl- α -D-glucopyranoside **9**¹⁰ (m. p. 106-106.5⁰). Heating **9** with 10 molar excess of methylsulfinylmethide sodium in dimethylsulfoxide at 60-70⁰ for 30 min afforded methyl 2,6-dideoxy-2-C, 3-O-dimethyl-6-C-methylsulfoxymethyl- α -D-glucopyranoside **10** (40%, after several chromatographies on silica gel using 9 : 1 benzene-ethanol as eluent, and recrystallization from isopropyl-ether; m. p. 83.5-84.5⁰). Refluxing an ethanolic solution of **10** with an excess of Raney-Ni (W-2) for 24 hr gave methyl 2,6-dideoxy-2-C, 3-O, 6-C-trimethyl- α -D-glucopyranoside **11** as a colorless oil (94% after chromatography on silica gel using 6 : 1 hexane-acetone as eluent). The oxidation of **11** with

pyridine-sulfur trioxide in dimethylsulfoxide¹¹ gave the corresponding methyl 2,6-dideoxy-2-C, 3-O, 6-C-trimethyl- α -D-xylo-hexopyranosid-4-ulose **12** (70%; a colorless oil). Addition of methyl lithium to the C-4 carbonyl carbon of **12** at -78°



in ether gave methyl 2,6-dideoxy-2-C, 3-O, 4-C 6-C-tetramethyl- α -D-glucopyranoside **13**, with only traces of the C-4 epimer; colorless oil, after chromatography on silica gel using 4 : 1 hexane-acetone as eluent.



ИЗВОД

СИНТЕЗА МАКРОЛИДНИХ АНТИБИОТИКА. III. СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНА СИНТЕЗА МЕТИЛ 2,6-ДИДЕОКСИ-2-C,3-O,4-C,6-C-ТЕТРАМЕТИЛ- α -D-ГЛУКОПИРАНОЗИДА, 11-O-МЕТИЛДЕРИВАТА СЕГМЕНТА C-9-C-15 ЕРИТРОНОЛИДА А

МОМЧИЛО МИЉКОВИЋ И ЂОРЂЕ ГЛИШИН

Одсек за биолошку хемију, Медицински центар Милтон С. Херш, Пенсилванијски државни универзитет, Херш, Пенсилванија, САД

Оксидативна дебензилиденација 4,6-О-бензилиден-2-деокси-2-C,3-О-диметил- α -глюкопиранозида **8** са N-бромсукцинимидом праћена је изменом 6-бромо групе са метил-сулфинилметил групом дајући **10**. Десулфурација једињења **10** помоћу Raney-никла (W-2) даје 6-деокси-6-C-метил дериват **11**, који је оксидацијом и додавањем метил-литијума карбонилној групи C-4 једињења **12** преведен у **13**.

(Примљено 30. марта 1977)

REFERENCES AND NOTES

1. Part II: M. Miljković and Đ. Glišin, *J. Org. Chem.*, **40**, 3357 (1975)
2. This work was supported, in part, by a grant from the National Science Foundation
3. M. Miljković, M. Gligorijević, and Đ. Glišin, *J. Org. Chem.* **39**, 3223 (1974)
4. M. Miljković, Đ. Glišin, and M. Gligorijević, *Ibid.*, **40**, 1054 (1975)
5. M. Miljković, M. Gligorijević, T. Satoh, and D. Miljković, *Ibid.*, **39**, 1379 (1974)
6. M. Miljković, M. Gligorijević, and D. Miljković, *Ibid.*, **39**, 2118 (1974)
7. For configurational assignments of C-2 and C-4 branching carbons in branched-chain hexopyranosides see: M. Miljković, M. Gligorijević, T. Satoh, Đ. Glišin, and R. G. Pitcher, *Ibid.*, **39**, 3847 (1974).
8. E. J. Corey, K. C. Nicolaou, and L. S. Melvin, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 654 (1975); see also: E. J. Corey, K. C. Nicolaou, and L. S. Melvin, *Ibid.*, **97**, 653 (1975); E. J. Corey, K. C. Nicolaou, and T. Toru, *Ibid.*, **97**, 2287 (1975)
9. S. Hanessian, *Carbohydr. Res.*, **2**, 86 (1966) and subsequent papers by the same author.
10. All new compounds gave satisfactory infrared, proton magnetic resonance (pmr), carbon-13 magnetic resonance (cmr) and mass spectral data, as well as the correct microanalyses
11. J. R. Parikh and W. von E. Doering, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5505 (1967)

GHDB-447

UDK 547.789:66.091
YU-ISSN 0017-0941
Original Scientific Paper

ХЕМИЈА 2,4-ДИОКСОТИАЗОЛИДИНА. V.* РЕАКЦИЈА НАТРИЈУМОВЕ СОЛИ 2,4-ДИОКСОТИАЗОЛИДИНА СА ЕТИЛЕСТРИМА ХЛОРМРАВЉЕ И БРОМСИРЉЕТНЕ КИСЕЛИНЕ

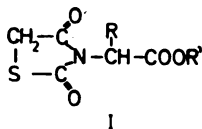
МИРОСЛАВ А. ПЕРГАЛ и КАТАРИНА М. ПОПОВ-ПЕРГАЛ

Институт за хемију, Природно-математички факултет у Новом Сагу, Поштом бр. 187, 21001 Нови Саг

(Примљено 14. марта 1977; исправљено 12. јула 1977)

Разрађен је синтетски поступак за добијање 3-карбетокси-2,4-диоксотиазолидина и етилестра 3-(2,4-диоксотиазолидинил)-сирћетне киселине реакцијом натријумове соли 2,4-диоксотиазолидина са етилхлорокарбонатом односно са етилестром бромсирћетне киселине у неутралном растварачу на нормалној температури. Дати су подаци за инфрацрвени и масени спектар продуката.

Деривати 2,4-диоксотиазолидина имају широки спектар биолошких и физиолошких особина. Између осталог се јавља веома изражено инсектицидно дејство. Ова особина је уочена од старне N. Shindo-а и сарадника², који су патентирали поступак за добијање N-супституисаних 2,4-диоксотиазолидина (I). Ова једињења су показала инсектицидно деловање против Aphididae,



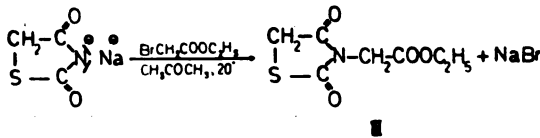
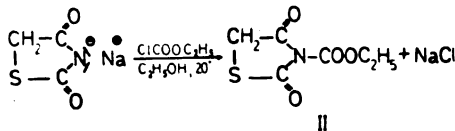
Paratetranychus и Nephrotetix. У случају деривата, где R=H, R'=изобутил, имерзија са концентрацијом од 0,01% активне материје изазвала је код Aphididae 100%-ни морталитет у року од 48 часова.

У поменутом патенту аутори наводе да су синтетизовали поред поменутог једињења и 3-(1-етоксикарбонилетил)-2,4-диоксотиазолидин реакцијом калијумове соли 2,4-диоксотиазолидина са етилестром бромсирћетне киселине у ацетонитрилу. У апстракт у поменутог патента нису дате никакве карактеристике синтетизованих једињења као ни приноси реакције, док нам оригинални текст патента није био доступан.

Ми смо у нашем раду покушали да реакцију изведемо у другим и једноставнијим условима као и то да је изведемо и са етилхлорокарбонатом, што досад није рађено. Као полазна супстанца служио је 2,4-диоксотиазолидин, који је помоћу натријуметилата преведен у натријумову со, која је даље коришћена или у виду етанолног раствора или је прво изолована и после суспендо-

* Део IV в. лит. 1

вана у ацетону. Реакција са етилхлорокарбонатом изведена је у етанолу без загревања стајањем на лабораторијској температури. У реакцији са етилестром бромсирћетне киселине коришћена је суспензија натријумове соли 2,4-диоксотиазолидина у сувом ацетону. И ова реакција је текла на лабораторијској температури. Поменути јапански аутори су реакције изводили у ацетонитрилу уз загревање. У оба наша случаја дошло је до спонтаног издвајања неорганске соли, која се лако уклони филтрацијом. Растварач је уклоњен дестилацијом и добијена производ је пречишћен на начин описани у експерименталном делу. Карбетоксилни дериват (II) је чврст, док дериват који настаје из етилестра бромсирћетне киселине (III) је уљаст и вискозан.



ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Тачке топљења и кључања нису кориговане. Структура синтетизованих једињења је утврђена помоћу елементарне анализе, инфрацрвених спектра и одређивањем молекулске тежине помоћу масеног спектра.

3-Карбетокси-2,4-диоксотиазолидин (II)

У ерленмајеру од 50 ml се раствори 175,5 mg (0,0015 мола) 2,4-диоксотиазолидина у 10 ml апсолутног етанола и овом раствору се дода 1,5 ml раствора натријуметилата (236 mg Na се раствори у 10 ml апсолутног етанола). После стајања од 2 часа дода се 0,14 ml (0,0015 мола) етилхлорокарбоната. Након неколико минута почиње да се издваја Na Cl. Реакциона смеша се остави да стоји на 20° преко ноћи и после се отфилтрује талог Na Cl. Растварач се уклони дестилацијом на ротационом вакуум упаривачу (температура купатила 69°). Остаје плава прозирна течност, која после краћег времена кристализацијом прелази у беле кристале. Продукат се пречишти рекристаловањем из смеше етанол-вода. Принос 272 mg (96%), т.т. 94°.

Карактеристични максимуми ИЦ спектра: 3600–3340, 3200, 3110, 3000–2980, 2935, 1750, 1735, 1660, 1505–1470, 1390, 1380, 1365, 1315, 1260, 1235, 1170, 1065, 1025, 900, 875–865, 770, 675 cm⁻¹.

МС: 189 (M⁺), 147, 120, 116, 92, 74, 70, 61, 47 m/e.

C₈ H₇ NO₄ S (189,2)

израчунато:

C 38,09 H 3,73 N 7,41%

нађено:

C 37,71 H 3,53 N 7,16%

Етилестар 3-(2,4-диоксотиазолидинил)-сирћетне киселине (III)

У ерленмајеру од 50 ml се раствори 175,5 mg (0,0015 мола) 2,4-диоксотиазолидина у 10 ml апсолутног етанола и дода се 1,5 ml етанолног раствора натријуметилата (230 mg Na се раствори у 10 ml апсолутног етанола). После стајања од 2 часа и 30 минута етанол се уклони

дестилацијом у ротационом вакуум упаривачу и добије се чврста кристална натријумова со 2,4-диоксотиазолидина. Ова со се суспендује у 10 ml сувог ацетона и дода се 0,16 ml (0,0014 мола) етилестра бромсирћетне киселине. Реакциона смеша се остави да стоји преко ноћи, при чему суспендована со постепено прелази у раствор и уједно се таложи Na Br. После филтрације растварач је уклоњен дестилацијом на ротационом вакуум упаривачу (температура купатила 38°) и добијен је уљасте вискозни производ III. Принос 244 mg (86%), т. к. 277° (разл.) на 760 mmHg (одређивање по Сиволобову).

Карактеристични максимуми ИЦ спектра: 3650—3350, 2990, 2950, 2910, 2880, 1770—1735, 1710—1670, 1470, 1450, 1410, 1380, 1355, 1325, 1260, 1230—1200, 1160, 1025, 990, 890, 860, 790, 745—725, 670 cm^{-1} .

МС: 203 (M^+), 175, 157, 130, 115, 102, 89, 74, 71, 56 m/e .

$\text{C}_7 \text{H}_9 \text{NO}_4 \text{S}$ (203,2)

израчунато: C 41,37 H 4,46 N 6,89%

нађено: C 41,09 H 4,20 N 6,71%

За мерења масених спектра захваљујемо Др Д. Јеремићу и за елементарну анализу Др Р. Тасовац са Природно-математичког факултета у Београду.

S U M M A R Y

CHEMISTRY OF 2,4-DIOXOTHIAZOLIDINE. V. REACTION OF SODIUM SALT OF 2,4-DIOXOTHIAZOLIDINE WITH ETHYL CHLOROCARBONATE OR ETHYL BROMOACETATE

MIROSLAV A. PERGAL and KATARINA M. POPOV-PERGAL

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, P. O. Box 187, 21001 Novi Sad

The syntheses of 3-carboxy-2,4-dioxothiazolidine and of ethyl 3-(2,4-dioxothiazolidinyl)-acetate were performed by action of the sodium salt of 2,4-dioxothiazolidine on ethyl chlorocarbonate and ethyl bromoacetate respectively. The compounds were identified and characterized by infrared spectroscopy and mass spectrometry.

(Received 14 March 1977; Revised 12. July 1977)

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Попов-Пергал, М. Пергал, *Гласник Хем. друштва Београд*, **42**, 301 (1977)
2. N. Shindo, H. Takahashi, K. Ono, M. Hayashi (Nissan Chemical Industries Ltd.) Japan 72-44 621 (Cl. A Oln, C 07 d), 10 Nov. 1972 [*Chem. Abstr.* **80**, 831 (1974)]

AN ANALYSIS OF PROTON NMR RELAXATION IN A WATER-ZEOLITE SYSTEM. I. THE WATER - ZEOLITE 13 X SYSTEM

DRAGOMIR B. KARAUČIĆ, NENAD O. JURANIĆ, SLOBODAN I. MACURA
and DUŠAN R. VUČELIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade, and Department of General and Physical Chemistry, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Studentski trg 16, 11000 Belgrade

(Received 12 February 1977)

Proton NMR relaxation in water — 13 X zeolite system in the temperature range 110–450 K was examined. It appears that for a complete description of the temperature dependence of the relaxation times, four relaxation phases of the sorbed water have to be assumed. In these phases, in the temperature range investigated, limited diffusion and rotation of molecules of sorbed water takes place. Activation energy for these thermally activated processes is proportional to the degree of coverage. On the basis of obtained "rigid lattice" second moments it is evident that relaxation through proton-proton dipolar coupling predominates.

INTRODUCTION

Proton relaxation in a water — zeolite system has been studied rather extensively. A competent critical review of most of the available results was given by Pfeifer in his monograph¹. Relaxation analysis is made difficult by the fast proton exchange between possible phases of adsorbed water; nevertheless, it turns out that the existence of several phases of sorbed water has to be assumed. Summarizing all the results published so far, the following can be stated:

- a) there are phases of sorbed water between which a fast exchange takes place and which comprise a major part of sorbed water. The number and characteristics of these phases are not exactly determined;
- b) there is a small fraction of water sorbed in sites of high adsorption energy. Exchange with this phase starts only at elevated temperatures (>300 K) and is responsible for the appearance of a maximum in the temperature dependence of the relaxation time T_2 ;
- c) proton-proton dipolar relaxation is the dominant process, but it should be assumed that some contribution is made by interaction with paramagnetic impurities, especially at lower temperatures.

If one takes into consideration the results of DSC, DTG and EG analysis of water desorption from different zeolites^{2, 3}, which are indicative of the existence of several phases of sorbed water, it turns out that a more detailed relaxation analysis is needed in order to gain a deeper insight into the nature of these phases on zeolites.

In the present paper the results of such an analysis of the water-13 X Na zeolite system are presented.

EXPERIMENTAL

In this experiment use was made of a 13 X zeolite (Union Carbide) from which a 5–10 μm fraction was separated and pressed into pellets. Deionized water was adsorbed on dehydrated samples as described previously⁴.

Relaxation times were determined in the usual way, viz. T_1 by a 180–90° sequence, and T_2 by spin echo and Carr–Purcell sequence at a frequency of 90 MHz on a Bruker SXP-100 spectrometer. Measurements were made in the temperature range 110–450 K. Temperature was maintained constant to within ± 1 K by a stream of nitrogen cooled by liquid nitrogen. In the rigid lattice region the relaxation time T_2 was determined from the magnetic induction decay signal.

RESULTS

In the temperature range investigated the M_x and M_z magnetization components in all the cases decayed with time simply exponentially (except at quite low temperatures in the rigid lattice region, where a Gaussian form of function appears), from which it follows that in the systems investigated a total exchange occurred in the sense of the Zimmerman-Bittin definition⁵.

Relaxation times T_1 and T_2 as a function of reciprocal temperature are shown in Figs. 1–4 for different degrees of coverage. Only one minimum in T_1 is noticed.

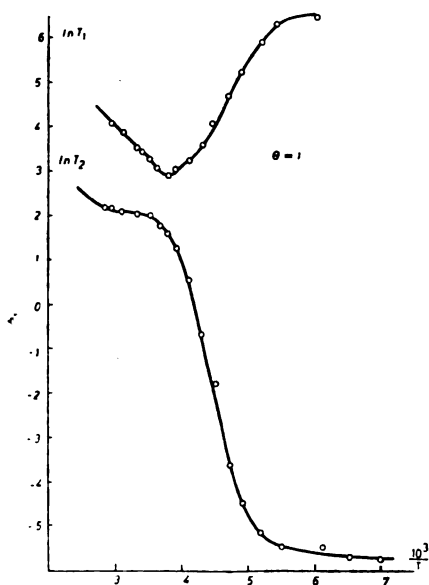


Fig. 1. Dependence of the logarithm of relaxation times, $\ln T_1$ and $\ln T_2$ (ms), on reciprocal absolute temperature, $10^3/T$ (K), for the water-13 X zeolite system at a coverage degree of $\theta = 1.0$. The values calculated from data of Table I using equation (7) are represented by a solid line. Open circles represent experimental results.

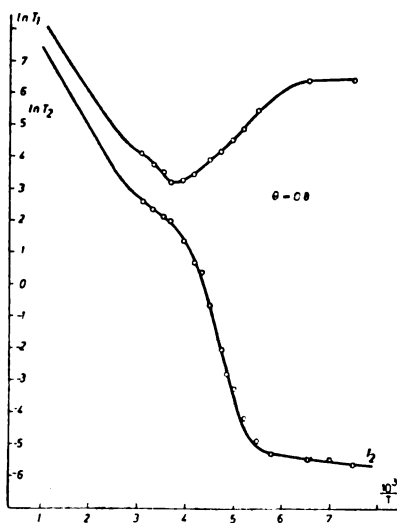


Fig. 2. Dependence of the logarithm of relaxation times, $\ln T_1$ and $\ln T_2$ (ms), on reciprocal absolute temperature, $10^3/T$ (K), for the water-13 X zeolite system at a coverage degree of $\theta = 0.8$. The calculated from data of Table I using equation (7) are represented by a solid line. Open circles represent experimental results.

However, a maximum in T_2 appears at the lowest degree of coverage (Fig. 4). At higher degrees of coverage only a more or less pronounced inflection appears instead of a maximum. The maximum in T_2 and the inflection are due to the phenomenon of exchange with the phase in which protons are tightly bound.

At all degrees of coverage the T_1/T_2 ratio at the minimum of T_1 is far larger than 1.6, which is indicative of the existence of a correlation time distribution. This ratio increases with decreasing degree of coverage. At low temperatures relaxation times T_1 and T_2 become temperature independent, which may be a result of relaxation through paramagnetic impurities.

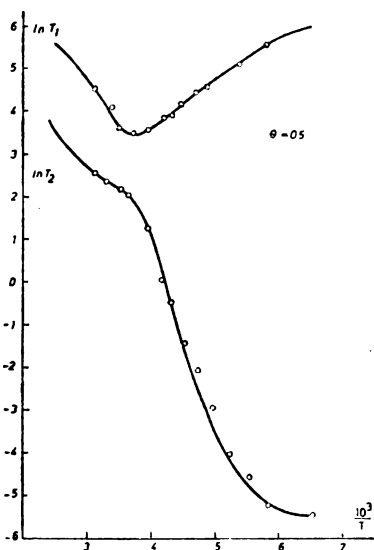


Fig. 3. Dependence of the logarithm of relaxation times, $\ln T_1$ and $\ln T_2$ (ms), on reciprocal absolute temperature, $10^3/T$ (K), for the water-13 X zeolite system at a coverage degree of $\theta=0.5$. The values calculated from data of Table I using equation (7) are represented by a solid line. Open circles represent experimental results.

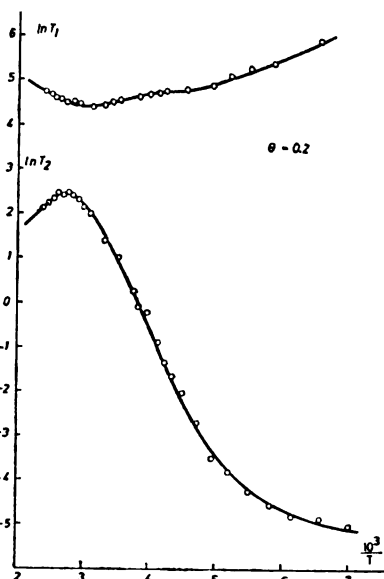


Fig. 4. Dependence of the logarithm of relaxation times, $\ln T_1$ and $\ln T_2$ (ms), on reciprocal absolute temperature, $10^3/T$ (K), for the water-13 X zeolite system at a coverage degree of $\theta=0.2$. The values calculated from data of Table I using equation (7) are represented by a solid line. Open circles represent experimental results.

Starting from the former results summarized in the Introduction, in analyzing the relaxation times it should be assumed that proton-proton dipolar interaction is the dominant process of relaxation and, hence, that T_1 and T_2 , according to the BPP theory, are given by the expressions

$$T_1^{-1} = C \left[\frac{\tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{4 \tau_1}{1 + 4 \omega^2 \tau_1^2} \right] = C f(\tau_1)$$

$$T_2^{-1} = C \left[\frac{3}{2} + \frac{5}{2} \frac{\tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} + \frac{\tau_2}{1 + 4 \omega^2 \tau_2^2} \right] = C f_2(\tau_2) \quad (1)$$

$$C = \frac{2}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_j (r_{ik}^{-6})$$

where γ is the nuclear gyromagnetic ratio, \hbar is Planck's constant divided by 2π , I is the nuclear spin, r_{jk} is the distance from j -th to k -th nuclei, ω is the angular frequency, and τ is the correlation time of molecular reorientation by unit angle.

The correlation time is limited by the proton-electron interaction (due to paramagnetic impurities) and is defined by the relation

$$\frac{1}{\tau_l} = \frac{1}{\tau_c} + \frac{1}{\tau_l^e} \quad (l=1,2) \quad (2)$$

where τ_l^e is the correlation time of the change in electron spin field at the nucleus, while τ_c is the correlation time of proton-proton interaction and varies with temperature as follows¹:

$$\tau_c = \tau_\infty \exp(E/RT) \quad (3)$$

where E is the activation energy of the process observed for which it is also assumed that an energy distribution of Gaussian type may exist:

$$P(E) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp[-(E_0 - E)^2 / 2\sigma^2]. \quad (4)$$

Finally, the possibility of existence of several phases between which a fast exchange takes place is assumed. The probability of finding the spin in an individual phase is P_i , the sum $\sum_i P_i$ being 1.

Combining all these contributions [relations (1), (2) and (3)], we obtain the following expression for the relaxation time:

$$\frac{1}{T_l} = \sum_i \frac{P_i}{T_{l,i}} = \sum_i (PC)_i \int_{-\infty}^{+\infty} f_i(\tau_{l,i}) P_i(E) dE, \quad (5)$$

which involves phases between which a fast exchange occurs.

These phases may start exchange with a phase whose population P_d is much smaller ($P_d \ll P_i$) and in which protons are considerably less mobile ($\tau_d \gg \tau_i$). In that case the total relaxation time is obtained from the expression

$$\frac{1}{T_l} = \sum_i \frac{P_i}{T_{l,i}} + \frac{P_d}{T_{l,d} + \tau_d}, \quad l=1,2. \quad (6)$$

Keeping in mind that in all phases a correlation time distribution may appear, expression (6) may be written as

$$\frac{1}{T_l} = \sum_i P_i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{T_{l,i}(E)} P_i(E) dE + P_d \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{T(E) + \tau_d(E)} P_d(E) dE, \quad l=1,2 \quad (7)$$

Expression (7) was used for an approximation of the results obtained.

A simulation by the trial and error method shows that in the water-
— white system there are three phases of comparable population and a

TABLE I

Parameters for four relaxation phases obtained by approximating the experimental results by equation (7).

θ	Phase	E (kJ)	$\frac{\sigma}{E}$	$(PC) \times 10^{-9}$ (rad ² s ⁻²)	τ_{∞} (s)	τ_1^e (s)	τ_2^e (s)
1.0	a	64.9	0.02	9.5	2.8×10^{-28}	4.4×10^{-8}	1.5×10^{-5}
	b	37.7	0.04	14.5	1.1×10^{-17}	—	—
	c	20.9	0.03	10.8	2.4×10^{-18}	—	—
	d	20.9	0.14	0.04	5.1×10^{-4}	—	—
0.8	a	52.3	0.01	8.9	8.6×10^{-20}	3.7×10^{-8}	1.5×10^{-5}
	b	23.0	0.06	9.3	9.8×10^{-15}	—	—
	c	18.8	0.06	6.7	8.4×10^{-13}	—	—
	d	20.9	0.14	0.01	1.7×10^{-4}	—	—
0.5	a	41.9	0.07	11.8	9.9×10^{-18}	2.6×10^{-8}	1.5×10^{-5}
	b	18.8	0.07	4.8	8.7×10^{-14}	—	—
	c	16.8	0.07	1.8	3.6×10^{-12}	—	—
	d	20.9	0.14	0.02	1.0×10^{-4}	—	—
0.2	a	25.1	0.17	6.2	2.2×10^{-13}	2.6×10^{-7}	2.3×10^{-5}
	b	17.2	0.22	5.3	7.7×10^{-14}	—	—
	c	11.7	0.25	0.8	1.9×10^{-10}	—	—
	d	20.9	0.11	0.05	1.6×10^{-4}	—	—

fourth phase with a small population and a low mobility of protons. The parameters obtained for each phase (the phases are denoted by a, b, c, d at four different degrees of coverage) are given in Table I. Columns 1 and 2 of the Table show the degree of coverage and the phase, respectively. The activation energy, E_0 , given in column 3, is the central energy of the distribution according to relation (4). Column 4 shows a quantity that defines the distribution width with denotations used in relation (4). Column 5 gives a constant (PC) involving phase probability P and constant C according to relation (1), while columns 7 and 8 show correlation times defined by relations (2) and (3) respectively.

Relaxation times calculated from data of Table I using equation (7) are represented in Figs. 1 to 4 by a solid line.

The value of τ_i^e for each phase cannot be determined by approximation, because the temperature independence of relaxation time in the region in which proton-electron interaction is manifested makes it impossible to distinguish between contributions made by individual phases, hence here τ_i^e has quite conditionally been taken into account in phase a .

A general insight into the way of calculating the relaxation times may be obtained from Fig. 5, where the contribution of individual phases T_i/P_i and the resulting relaxation time are seen.

The appropriateness of the approximation used can be checked through the dependence of the relaxation time on the frequency at which it is determined. Experimental results on the dependence of T_1 on frequency at coverages $\theta=1.0$ and $\theta=0.2$ are presented in Fig. 6. The solid line represents the dependence cal-

culated from data of Table I using relation (6) by intersecting the corresponding frequencies.

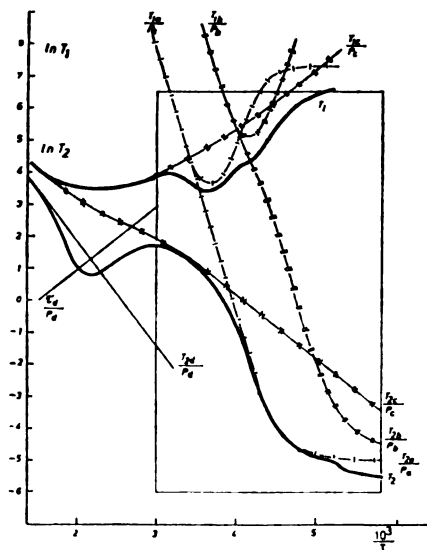


Fig. 5. A general picture of the way of calculation used. Dashed lines represent the contributions of individual phases, $\ln T_1/P_1$, while the solid line represents the resulting relaxation time ($\ln T_1$, $\ln T_2$) as a function of reciprocal temperature.

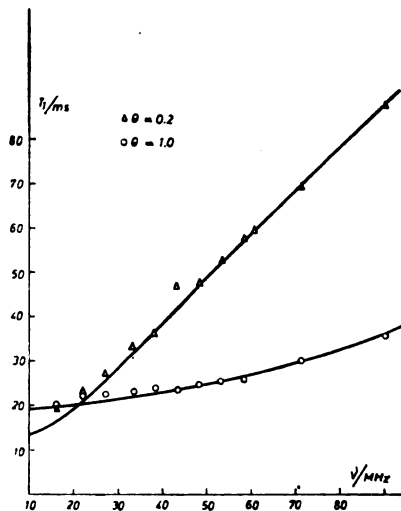


Fig. 6. Dependence of spin-lattice relaxation time T_1 (ms) on the frequency at which it is determined. Experimental values are given for two coverages: $\theta=0.2$ (represented by Δ), and $\theta=0.1$ (represented by open circles). The values calculated from data of Table I using equation (7) are represented by a solid line.

DISCUSSION

Although the fact that the experimental results are very well approximated by the relation (7) is a confirmation of the validity of the model proposed for the calculation of relaxation times, it is nevertheless necessary to examine how much the physical meaning of individual parameters given in Table I is preserved.

First of all, we are going to consider the values of the constant (PC) which involves the probability P of finding the spin in a definite phase and the constant C equal to $2/3$ of the second moment of rigid lattice and, consequently, should have a definite physical meaning. Assuming that the second moment is given by Van Vleck's "powder" formula⁶, we obtain for C

$$C = 1.7 \times 10^{11} \sum r_{jk}^{-6} \text{ rad}^2 \text{ s}^{-2} \quad (8)$$

where r is in \AA . Following Reising's considerations, we shall set $\sum r_{jk}^{-6} = nb^{-6}$ where n is the "effective" number of spins for dipolar interaction, and $b = 1.6 \text{ \AA}$ corresponds to the distance between two protons in a water molecule. The value of n may be expected to lie within the interval $1 < n < 1.7$, if only the distance between water molecules is changed ($n=1$ corresponds to a lone water molecule, while $n=1.7$ corresponds to the distance in water). Nevertheless, on the adsorption surface

the dissociation of H_2O molecules and the formation of OH^- or H_3O^+ groups may occur, and some contribution to relaxation is also made by nuclei from the zeolite aluminosilicate framework. It is reasonable to assume as a lower limit of the "effective" number of spins a value found in proton zeolite where the proton is relaxed mainly by interaction with aluminium nuclei, in which case the second moment of rigid lattice is estimated to be $2.5 \times 10^{-8} T^2$, which corresponds to an "effective" number $n=0.1$. An upper limit of n is determined by the hydrate complexes (H_3O^+), hence in general it can be assumed that n may vary within the limits $0.1 < n < 3$. In our case, where there are several phases which differ from one another just in n , an average n may be defined, by the use of which it may be written that $\sum P_i C_i = C \sum P_i = C = 1.7 \times 10^{-11} b^{-6} \bar{n}$.

The limits of \bar{n} are the same as those of n , hence the sum of constants PC from three phases is to be expected to lie in the range $0.1 \times 10^{10} < \sum (PC)_i < 3 \times 10^{10}$.

Values of $\sum (PC)_i$ according to data of Table I are given in Table II. It may be stated that the values lie within the expected limits. It is also seen that the dipolar relaxation between protons from sorbed water is indeed the dominant relaxation process, since the second moment is directly proportional to the concentration of sorbed water.

The value of C may be used for a rough estimation (differences might be even by a factor of two) of the population of individual phases, if we set

$$P_i = \frac{P_i C}{C} \approx \frac{(PC)_i}{C} \tag{9}$$

The results of such an estimation are given in Table II. It is seen that the populations of phases a , b and c are comparable and may be ascribed to a definite structure of sorbed water. This does not apply to the phase d , whose population is smaller by several orders of magnitude.

TABLE II

Estimated populations of individual relaxation phases according to relation (9).

θ	$\bar{C} = \sum (PC)_i$ ($\text{rad}^2 \text{ s}^{-2}$)	P_a	P_b	P_c	P_d
1.0	3.3×10^{10}	0.29	0.44	0.27	1×10^{-3}
0.8	2.4×10^{10}	0.36	0.38	0.26	2×10^{-3}
0.5	1.8×10^{10}	0.64	0.26	0.10	3×10^{-3}
0.2	1.2×10^{10}	0.50	0.44	0.06	5×10^{-3}

Comparing the activation energies for relaxation processes in individual phases at different degrees of coverage (Table I), one arrives at the conclusion that the activation energy decreases as does θ . (This general trend is noticeable also in inspecting qualitatively the relaxation times T_1 and T_2 in Figs. 1, 2 and 3). This consideration does not involve the phase d , for which the accuracy of determination of the activation energy $\theta > 2$ is very low. This result is unexpected if it is kept in mind that at lower degrees of coverage the heat of sorption is higher, *i. e.* sorbate molecules are more tightly bound to the sorbent surface. The only explanation is that the process under consideration does not lead to a weakening of the interaction

of protons with the adsorption surface. As the temperature increases, first of all the interaction between sorbate molecules is weakened, hence the activation energy is to be ascribed to the activation of rotation and limited diffusion of sorbed water molecules. In that case the activation energy may be expected to increase with rising degree of coverage.

CONCLUSION

Summarizing the results presented above, it may be concluded that there is strong evidence for the existence of three phases of sorbed water. In these phases in the temperature range 110–450 K the degrees of freedom of rotation and limited diffusion are excited, leading to a weakening of the interaction between sorbate molecules. The activation energy of these degrees of freedom is proportional to the degree of coverage.

The structure of the water phases observed has not yet been established, but the dipolar nature of relaxation offers a possibility of determining the structure of individual phases from dipolarly split spectra at low temperatures, on the basis of which the number and distance of adjacent protons for each phase might be determined.

ИЗВОД

АНАЛИЗА РЕЛАКСАЦИЈЕ ПРОТОНА ВОДЕ У СИСТЕМУ ЗЕОЛИТ-ВОДА. I. СИСТЕМ 13 X ЗЕОЛИТ-ВОДА

ДРАГОМИР Б. КАРАУЛИЋ, НЕНАД О. ЈУРАНИЋ, СЛОБОДАН И. МАЦУРА и ДУШАН Р. ВУЧЕЛИЋ
Институт за физичку хемију Природно-математичкој факултету, Београд и Институт за општу и физичку хемију — ИХТМ, Студентски брџ 16, 11000 Београд

Проучена је NMR релаксација протона у систему 13 X зеолит — вода у области температуре 110–450 K. Показало се да је за потпуно описивање температурске зависности релаксационих времена нужно претпоставити постојање четири релаксационе фазе сорбоване воде. У овим фазама у испитиваној области температуре побуђују се степени слободне ротације и ограничене дифузије сорбоване воде. Активациона енергија ових степена слободне расте са порастом степена покривености. Из добијених других момената „чврсте решетке” очито је да је релаксација кроз протон-протон диполарну интеракцију главни процес релаксације.

(Примљено 12. фебруара 1977)

REFERENCES

1. H. Pfeifer, "NMR Basic Principles and Progress", vol. 7, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1972, pp. 68–153.
2. V. Vučelić, V. Dondur, P. Đurđević, *Thermochim. Acta*, **14**, 341 (1976)
3. V. Dondur, D. Vučelić, N. Juranić, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **41**, 91 (1976)
4. M. Šušić, D. Vučelić, S. Paušak, D. Karaulić, V. Vučelić, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1975 (1969)
5. J. R. Zimmerman, W. E. Brittin, *Ibid.*, **61**, 1328 (1957)
6. M. A. Reising, J. K. Thompson and J. J. Krebs, *Ibid.*, **68**, 1621 (1964)
7. M. M. Moadagh, W. E. Stone and J. J. Fripiat, *Ibid.*, **76**, 1220 (1972)

AN ANALYSIS OF PROTON NMR RELAXATION IN A WATER-ZEOLITE SYSTEM. II. THE WATER - ZEOLITE 4 A SYSTEM

DRAGOMIR B. KARAUJIĆ, NENAD O. JURANIĆ, SLOBODAN I. MACURA
and DUŠAN R. VUČELIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade, and Department of General and Physical Chemistry, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Studentski trg 16, 11000 Belgrade

(Received 12 February 1977)

Proton NMR relaxation in water-4 A zeolite system, in the temperature range 110–540 K, was examined. It was established, as in case of the water-13 X zeolite system, that existence of three relaxation phases between which a fast exchange takes place, has to be assumed for complete description of temperature dependence of relaxation times. Proton-proton dipolar coupling and activation of rotation and limited diffusion are characteristic for proton relaxation in the temperature range investigated.

INTRODUCTION

In Part I of the analysis of proton relaxation in a water-zeolite system¹, wherein the water-13 X zeolite system is analyzed in detail, a concept is given of a relaxation time analysis starting from available results of investigations of water-zeolite systems by different authors.

In the present paper the results of an analogous analysis of the water-4 A zeolite system are presented.

The experimental set-up, preparation of samples and measurement of relaxation times correspond completely to the description given in Ref. 1.

RESULTS

In the system studied an exchange between possible phases occurred over the entire temperature range examined (*i. e.* 110–540 K), since the M_x and M_z magnetization components decayed simply exponentially.

Relaxation times are presented as a function of reciprocal temperature at three different coverages ($\theta=1.0, 0.7$ and 0.5). In Figs. 1, 2 and 3 a complex dependence of T_1 and T_2 on temperature is noticeable. Only one well-defined minimum of T_1 appears, at $10^3/T \approx 3.7$. However, the complex trend of T_1 suggests the existence of another phase with a minimum at $10^3/T \approx 4.1$. The maximum of T_2 does not appear in the temperature range investigated, so that no information can be obtained about a possible exchange with tightly bound protons.

Therefore to approximate the results obtained it suffices to make use of the expression giving the relaxation time of a system containing several phases between which a total exchange takes place, *i. e.*¹

$$\frac{1}{T_l} = \sum_i \frac{P_i}{T_{l,i}} = \sum_i (PC)_i \int_{-\infty}^{+\infty} f_i(\tau_{\theta,i}) P(E) dE, \quad (l=1,2) \quad (1)$$

where P_i is the probability for the spin to be in the phase with relaxation time T_i , C is a constant equal to $2/3$ of the second moment of rigid lattice, and $C f_i(\tau_i)$ is the functional dependence of relaxation time on correlation time τ_i according to the BPP theory. The correlation time involves the proton-electron and proton-proton correlation times:

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_e} + \frac{1}{\tau_j} \quad (2)$$

while the proton-proton correlation time itself corresponds to an activated process:

$$\tau_e = \tau_\infty \exp(E/RT) \quad (3)$$

where E is the activation energy for given process, for which a Gaussian distribution exists:

$$P(E) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp[-(E_0 - E)^2 / 2\sigma^2] \quad (4)$$

Approximation of the experimentally found dependence of T_1 and T_2 on temperature using equation (1) by the trial and error method shows that for a good approximation it suffices to assume the existence of three phases. The parameters obtained for each phase are given in Table I. Columns 1 and 2 show the degree of coverage

TABLE I

Parameters for three relaxation phases obtained by approximating the experimental results by equation (1)

θ	Phase	E_0 (kJ)	$\frac{\sigma}{E_0}$	$PC \times 10^{-10}$ ($\text{rad}^2 \text{s}^{-2}$)	τ_∞ (s)	τ_1^e (s)	τ_2^e (s)
1.0	a	83.7	0.03	1.4	9×10^{-26}	7.9×10^{-1}	6.3×10^{-1}
	b	67.0	0.02	0.25	4×10^{-24}	—	—
	c	16.7	0.10	1.4	1.1×10^{-12}	—	—
0.7	a	75.4	0.04	1.4	5.7×10^{-24}	1×10^{-1}	6.1×10^{-1}
	b	67.0	0.03	0.3	4.1×10^{-24}	—	1.9×10^{-1}
	c	15.9	0.10	1.4	1.3×10^{-12}	—	—
0.5	a	67.0	0.02	1.3	6.6×10^{-23}	1.6×10^{-1}	6.6×10^{-1}
	b	50.2	0.01	0.5	8.9×10^{-21}	—	—
	c	10.0	0.18	2	1.1×10^{-11}	—	—

and the phase, respectively. Column 3 gives the central energy E_0 of energy distribution according to expression (4), while column 4 shows the ratio of parameters σ and E_0 which defines the distribution width. Column 5 contains parameters PC involving two quantities: the probability of finding spin in a definite phase, P , and constant C . Columns, 6, 7 and 8 show correlation times defined by equations (2) and (3).

The values of relaxation times calculated from data of Table I using equation (6) are represented in Figs. 1, 2 and 3 by a solid line.

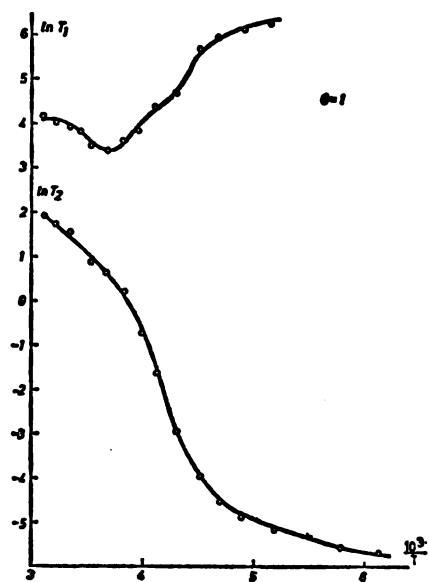


Fig. 1. Dependence of the logarithm of relaxation times, $\ln T_1$ and $\ln T_2$, on reciprocal absolute temperature, $10^3/T$ (K), for the water-13 X zeolite system at a coverage degree of $\theta=1.0$. The values calculated from data of Table I using equation (1) are represented by a solid line. Open circles represent experimental results.

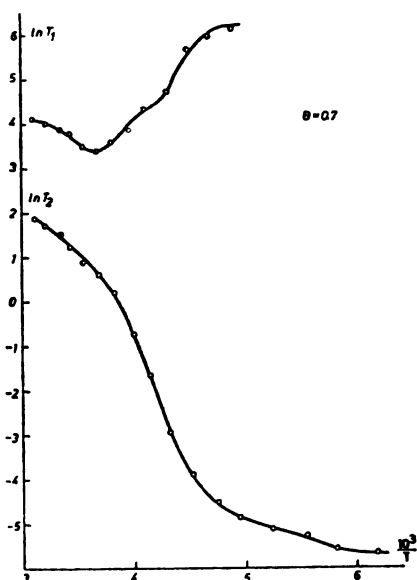


Fig. 2. Dependence of the logarithm of relaxation times, $\ln T_1$ and $\ln T_2$, on reciprocal absolute temperature, $10^3/T$ (K), for the water-13 X zeolite system at a coverage degree of $\theta=0.7$. The values calculated from data of Table I using equation (1) are represented by a solid line. Open circles represent experimental results.

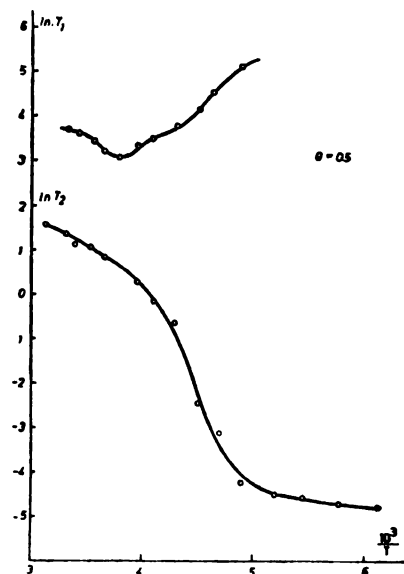


Fig. 3. Dependence of the logarithm of relaxation times, $\ln T_1$ and $\ln T_2$, on reciprocal absolute temperature, $10^3/T$ (K), for the water-13 X zeolite system at a coverage degree of $\theta=0.5$. The values calculated from data of Table I using equation (1) are represented by a solid line. Open circle represent experimental results.

DISCUSSION

Approximation by equation (6) gives a very good agreement with experimental results. It has been shown¹ that the sum of constants $(PC)_i$ from all the three phases should lie within the limits $0.1 \times 10^{10} < \sum PC < 3 \times 10^{10}$.

Table II gives this sum for each degree of coverage, whence it is seen that the values obtained are somewhat larger than the expected ones. Furthermore, as the degree of coverage decreases the value of $(PC)_i$ increases, which cannot be expected if water on the surface preserves its essential properties.

TABLE II

Estimated populations of individual relaxation phases according to relation (5)

θ	$\bar{C} = \sum_i (PC)_i$	P_a	P_b	P_c
1.0	3.1×10^{10}	0.46	0.08	0.46
0.7	3.1×10^{10}	0.46	0.10	0.44
0.5	3.7×10^{10}	0.36	0.13	0.51

From this it can be concluded that water sorbed on 4 A zeolite is far more affected by the surface than in the case of the 13 X zeolite, which is in accordance with the smaller cage size in 4 A zeolite.

The representation of individual phases can be estimated from¹

$$P_i = \frac{(PC)_i}{\sum_i (PC)_i} \quad (5)$$

The results of such an estimation are given in Table II, from which it is seen that phase *b* is the least represented.

The activation energies for the relaxation processes in phases decrease with diminishing degree of coverage, which indicates that the processes being activated do not weaken the bonds to the surface. Namely, the sorption heats increase with decreasing degree of coverage, which means that the sorbate is in a stronger field of surface. In view of this it may be concluded that the rotation and limited diffusion of molecules sorbed on 4 A zeolite are activated, as in the case of the water-13 X zeolite system.

In the 4 A zeolite the structure is characterized by two cages of different sizes, the volume ratio of which is 1 : 6. From Table II it is found that phases *a* and *b* are indeed in this ratio, but phase *c* is populated like phase *a* and its place is not seen. The observable phases probably belong to different clusters of sorbed molecules, so that several relaxation phases may exist in one cage.

In conclusion it may be stated that the relaxation analysis, as in the case of the water — 13 X zeolite system, is indicative of the existence of three phases of comparable population. However, between different zeolites there are differences in population of individual phases, in activation energy and in the rigid lattice second moment. Investigations involving also other kinds of zeolites will point out the origin of these differences.

ИЗВОД

АНАЛИЗА РЕЛАКСАЦИЈЕ ПРОТОНА ВОДЕ У СИСТЕМУ ЗЕОЛИТ-ВОДА. II.
СИСТЕМ 4 А ЗЕОЛИТ-ВОДА

ДРАГОМИР Б. КАРАУЛИЋ, НЕНАД О. ЈУРАНИЋ, СЛОБОДАН И. МАЦУРА и ДУШАН Р. ВУЧЕЛИЋ

Институт за физичку хемију Природно-математичкој факултету, Београд и Институт за општу и физичку хемију — ИХТМ, Студентски брџ 16, 11000 Београд

NMR релаксација протона у систему вода-4 А зеолиит проучавана је у области температуре 110–540 К. Утврђено је, као и у случају система вода-13 X зеолиит, да је нужно претпоставити постојање три релаксационе фазе за потпуно описивање температурске зависности релаксационих времена. Протон-протон диполарна интеракција и активација ограничене дифузије и ротације карактеристични су за релаксацију протона у испитиваној области температуре.

(Примљено 12. фебруара 1977)

REFERENCES

. Part I of this work (Preceding paper)

ESTIMATE OF REPRODUCIBILITY OF DEPENDENT SYSTEMS IN ANALYTICAL CHEMISTRY BY MEANS OF INFORMATION MEASURE

BRANISLAV S. MILENKOVIĆ

Institute of Copper, 19210 Bor

(Received 10 February 1977)

For the estimate of the level of non-equilibrium of a thermodynamic process, *i. e.*, for the estimate of reproducibility of a dependent system (X, Y) which in the plane XOY obtains the pattern of random points, the author proposes a well-known formula for the complete inter-related information, contained in systems X and Y :

$$I_{Y \leftrightarrow X} = H(X) + H(Y) - H(X, Y),$$

where $H(X, Y) = H(X) + H(Y|X) = H(Y) + H(X|Y)$ represents the entropy of two dependent systems. The proposed formula has a universal validity, independently from the nature of the distribution, and a large practical significance because it shows the possible profit (economy) due to information between two systems, if we chose to limit ourselves to observing only either of the two. The quantity of information $I_{Y \leftrightarrow X}$ obtained depends on the strength of the correlation relationship. A system has the maximum quantity of information if it is in the equilibrium state. In the article, the method for the estimate of accuracy for those laboratory analytical methods, which work on the principle of a weighed part-solution-measurement, is described as well.¹ The discussed methods are illustrated by the example of application of a laminar flame for determination of K_2O and Na_2O in silicate materials.² Larger informativity is obtained in determination of K_2O .

INTRODUCTION

Each thermodynamic process is non-equilibrated to a certain degree, because of interaction of the system — environment type. It may be shown by a dispersion diagram (by a correlation band of dependency). When the non-equilibrium decreases, *i. e.* when the dynamics of the process decreases, then the band becomes narrower, so that for a purely equilibrated process (and this would be an ideal case) the band turns into a line³.

For the estimate of the level of non-equilibrium of a thermodynamic process, *i. e.*, for the estimate of reproducibility of a dependent system (X, Y) which in the plane XOY obtains the pattern of random points, in modern practice of analytical chemistry and in the general scheme of mathematical processing of experimental results, the standard error of regression (in the sense of an absolute measure of deviations of experimental data from a regression model), and the correlation coefficient, *i. e.* correlation ratio (an index measure) are used.

In the sense of index measure, the author proposes the well-known formula:

$$I_{Y \leftrightarrow X} = H(X) + H(Y|X) - H(X, Y) \quad (1)$$

where $H(X, Y) = H(X) + H(X|Y) = H(Y) + H(Y|X)$ represents the entropy of two dependent systems.

METHOD

For an estimate of accuracy and reproducibility of laboratory analytical methods point control diagrams are used most often⁶. The method of drawing control diagrams can vary widely, depending on the system of control adopted for the analytical process.

If a laboratory makes a limited number of analyses, and each analysis is very complex, estimation of accuracy may be organized without control specimens in the following way¹.

Estimation of accuracy. Let us assume that the results of the analysis of two weighed portions e_1 and e_2 of the same specimen, differing in quantity, can be represented by the equations:

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= a + b x_1, \\ y_2 &= a + b x_2, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

where y_1 and y_2 are the amounts of substance found in the weighed portions e_1 and e_2 , and x_1 and x_2 are the actual contents of the substance. Obviously, the relative content of the substance in the two cases must be the same^{**}:

$$\frac{x_1}{e_1} = \frac{x_2}{e_2} \quad (3)$$

If the values for x_1 and x_2 from (2) are replaced in (3) we obtain the statistics

$$a = \frac{y_2 - (e_2/e_1) y_1}{1 - (e_2/e_1)}. \quad (4)$$

If there are no systematic errors, the curve represents the bisectrix of the coordinate axis. If there is a constant systematic error, the curve represents a straight line which is parallel to the bisectrix. Therefore, if the statistics a does not differ significantly from the theoretically expected value $\alpha=0$, it means that the method in question does not have a constant error, which is independent from the concentration of substance.

Hence if while carrying out a series of analyses for m samples parallel determinations are made from weighed portions differing in quantity (in practice it is convenient to chose $e_1 \approx 2 e_2$), we can find the values of a_1, a_2, \dots, a_m , determine \bar{a} and S_a and estimate the probability of occurrence of the value

$$t_a = \frac{\bar{a}}{S_a} \sqrt{m}$$

by using formula (4).

* From parallel determinations with different weighed parts we can determine the values of experiment by a blank experiment, not recurring to the generally accepted method, *i. e.* to analysing the "blank" sample, at all.⁴

** In the method of analysis, in which interference components are dispensed with by settling or precipitation, the calculation may prove false if the precipitate has the affinity to co-precipitate the element being determined.⁴

In order to estimate the quantity b , two parallel determinations are made from weighed portions identical in quantity and a known quantity of the substance z is added to one of them. In this case we can write two equations:

$$y_1 = a + b x_1,$$

$$y_3 = a + b (x_1 + z).$$

Solving these equations for b we find:

$$b = \frac{y_3 - y_1}{z}. \quad (5)$$

If the angular coefficient b does not differ significantly from the theoretically expected value $\beta=1$, the method is free from a procedural error proportional to the concentration of the component to be determined. Finally, if the hypothesis of linearity is also confirmed this will indicate that the method is, in general, free from errors other than reproducibility errors.

If a series of analyses is made from two parallel determinations by adding a known quantity of the substance to one of them, then it is possible to determine \bar{b} and S_b and estimate the probability of the occurrence of the value

$$t_b = \frac{1 - \bar{b}}{S_b} \sqrt{m}.$$

A statistically significant deviation will be accepted if

$$t_a > t(P, f) \text{ and } t_b > t(P, f),$$

where P is the probability, and f the number of degrees of freedom of the T -distribution.

Estimate of reproducibility. When systems X and Y are different, for example, X represents the concentration of the element analyzed, and Y represents the signal, a very important question is brought to attention: viz. what quantity of information about the system X is provided by observation of the system Y ?

The answer is obtained in the following way. Before obtaining notifications about the system Y the entropy of the system X was $H(X)$, and after obtaining notifications, "the residual" entropy has become $H(X/Y)$, *i. e.*

$$I_{Y \rightarrow X} = H(X) - H(X/Y). \quad (6)$$

A very important property of quantity of information is its symmetry. From the corresponding formulae:

$$H(X, Y) = H(X) + H(Y/X), \quad H(X, Y) = H(Y) + H(X/Y),$$

it follows

$$H(X) + H(Y/X) = H(Y) + H(X/Y),$$

or, that is the same

$$H(X) - H(X/Y) = H(Y) - H(Y/X),$$

whence, considering (6),

$$I_{Y \leftrightarrow X}^* = I_{X \rightarrow Y} = I_{Y \rightarrow X}.$$

The meaning of this formula becomes clearer if we point out its relation to the notion of correlation and functional dependency. The quantity of information obtained $I_{Y \leftrightarrow X}$ depends upon the strength of correlation relation, and the proposed formula is more complete than, otherwise very useful, traditional parameters of the strength of correlation relation**.

If the trend of the relationship between X and Y is a straight line, *i. e.* if both distributions are normal, then it is justified to use the correlation coefficient r . However, chemical analyses are complex processes in which there is always a danger of impurities, of systematic influences of changes which produce a distorted scattering in the correlation diagram. This may result when one or both distributions are very asymmetric. If the correction of asymmetry is carried out, then, as a result of it, very often, distributions in the regression curve are eliminated and linearity is achieved. If even after this distortions remain, then r can not be used as a correlation indicator.

One of the methods of estimation of the level of correlation, which is more satisfactory in a frequency distribution which is not normal, may be introduced by means of the correlation ratio

$$\eta^2_{x/y} \neq \eta^2_{y/x}.$$

That means that in an ideal sense, one should always be doubtful when the level of correlation is being determined. The researcher must always bear in mind that the correlation coefficient, the value of which is equal approximately to zero, signifies the absence of that pattern of correlation relationship which is being studied. If the obtained value of the coefficient of linear correlation is zero, that means that between observed phenomena X and Y no linear correlation relationship exists, but this fact does not preclude the possibility that between those phenomena some other pattern of correlation relationship may exist.

The proposed formula (6) is ridded of the above-mentioned disadvantages of traditional measures of the level of correlation relationship. It does not depend upon the nature of distributions. Truly, in the extreme case of complete independency, $H(Y/X) = H(Y)$, so that

$$I_{Y \leftrightarrow X} = 0,$$

which is only natural, because the notification about the system Y can not be obtained by observing the system X , with which it is not in any correlation relationship^b. In other words, it means that the complete transmitted information is designated as noise.

* In the general case the quantity of information satisfies inequalities

$$I_{X \rightarrow Y} < H(Y) \text{ and } I_{Y \rightarrow X} < H(X).$$

** The aim of information system is to maximize the value $I_{Y \leftrightarrow X} = -\frac{1}{2} \log(1-r^2) \geq 0$ and it may be used as a criterion function in designing information systems.

In the other extreme case, when the state of the system X completely defines the state of the system Y , and *vice versa* (the systems are equivalent), $H(X)=H(Y)$:

$$H(X/Y)=H(Y/X)=0,$$

$$I_{Y \leftrightarrow X} = I_X = I_Y = H(X) = H(Y).$$

EXPERIMENTAL DATA

For a simultaneous determination of statistics a and b the experiment may be planned in the following way. Two weighed parts, equal in quantity (for example, 0.2 grams) are taken and brought to solution. The complete volume of solution for the first group is used for further analysis, while the solution obtained for the second group is divided into two parts. These two parts are analyzed independently of each other, the known quantity of substance Z (in our case 0.2 γ /ml for determination of K_2O and 0.4 γ /ml for determination of Na_2O) being added to one of the two. This scheme of planning the experiment may be applied to current analyses as well.

RESULTS AND DISCUSSION

TABLE I

Basic data of the experimental section

Element	Wavelength nm	Material	Concentration range %	Technique	Analyte	
					Form	Detection limit
K	766.5	Silicate	0.1-5	Flame	Solution	0.02 γ /ml
Na	589.6		0.1-5	Spectroscopy		0.015 γ /ml

Results of estimation of accuracy. Experimental data for calculation of statistics a and b are given in Tables II and IV, respectively.

TABLE II

Data for calculation of a and b for K_2O (Y -signal, X -content)

Sample No.	a				b			
	$e_1=0.1$ g		$e_2=0.2$ g		$e_1=0.1$ g		$e_1+0.2$ γ /ml	
	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X
1	69	0.275	128	0.510	68	0.280	106	0.440
2	61	0.244	131	0.522	58	0.240	108	0.446
3	62	0.246	121	0.548	59	0.244	105	0.435
4	58	0.230	119	0.474	56	0.232	107	0.444
5	62	0.246	128	0.510	59	0.244	113	0.468
6	65	0.259	129	0.512	62	0.255	110	0.455
7	60	0.240	132	0.524	58	0.240	108	0.446
8	63	0.252	129	0.512	61	0.252	113	0.468
9	63	0.252	133	0.528	62	0.255	107	0.444
10	65	0.259	123	0.490	64	0.264	110	0.455
11	68	0.270	131	0.522	66	0.274	113	0.468
r	0.9977		0.4380		0.9987		0.9978	
H	1.8231	0.8231	1.8231	1.2776	1.7899	1.7899	1.9362	1.9362
$I_{Y \leftrightarrow X}$	1.8231		1.0895		1.7899		1.9362	

Based on formula (4) and (5) values for a_i and b_i were calculated by means of signal Y and concentration of X (Tables III and V).

TABLE III

Calculated values a_i and b_i in determination of K_2O

Sample No.	$a_i(Y)$	$a_i(X)$	$b_i(Y)$	$b_i(X)$
1	10	0.040	190	0.800
2	-9	-0.034	250	1.030
3	3	0.010	230	0.955
4	-3	-0.014	255	1.060
5	-4	-0.018	270	1.120
6	1	0.006	240	1.000
7	-12	-0.044	250	1.030
8	-3	-0.008	260	1.080
9	-7	-0.024	225	0.945
10	7	0.028	230	0.955
11	5	0.018	235	0.970
	$\bar{a} = -1.0909$	$\bar{a} = -0.0036$ $S_a = 0.0264$ $t_a = 0.45$	$\bar{b} = 237.54$	$\bar{b} = 0.9986$ $S_b = 0.0848$ $t_b = 0.19$

Since $t_a < t(0.95; 10) = 2.20$ and $t_b < 2.20$ it may be concluded that the method for determination of K_2O does not have any other errors, apart from reproducibility errors.

TABLE IV

Data for calculation of a and b for Na_2O (Y -signal, X -content)

Sample No.	a				b			
	$e_1 = 0.1 \text{ g}$		$e_2 = 0.2 \text{ g}$		$e_1 = 0.1 \text{ g}$		$e_1 + 0.4 \text{ } \gamma/\text{ml}$	
	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X
1	95	0.366	182	0.702	92	0.342	106	0.720
2	87	0.340	183	0.705	91	0.340	185	0.720
3	89	0.345	176	0.680	87	0.324	189	0.736
4	87	0.340	177	0.684	87	0.324	186	0.725
5	88	0.342	181	0.699	86	0.318	190	0.740
6	93	0.360	188	0.725	87	0.324	188	0.734
7	84	0.328	185	0.712	85	0.314	186	0.725
8	89	0.345	186	0.716	84	0.310	184	0.715
9	91	0.352	184	0.710	84	0.310	187	0.730
10	93	0.360	182	0.702	86	0.318	184	0.715
11	90	0.350	186	0.716	90	0.335	187	0.730
r	0.9976		0.9988		0.9966		0.9925	
H	1.7899	1.7899	1.7899	1.7899	1.5394	1.5394	1.9362	1.9362
$I_{Y \leftrightarrow X}$	1.7899		1.7899		1.5394		1.9362	

Accordingly, for determination of Na_2O the method does not have any other errors, apart from reproducibility errors.

TABLE V
Calculated values of a_i and b_i in determination of Na₂O

Sample No.	a _i (Y)	a _i (X)	b _i (Y)	b _i (X)
1	8	-0.030	232	0.945
2	-9	0.025	235	0.950
3	2	-0.010	255	1.030
4	-3	-0.004	247	1.002
5	-5	-0.015	260	1.055
6	-2	-0.005	252	1.025
7	-17	-0.066	252	1.027
8	-8	-0.026	250	1.012
9	-2	0.006	257	1.050
10	4	0.018	245	0.992
11	-6	-0.016	242	0.987
	$\bar{a} = -3.45$	$\bar{a} = -0.0095$ $S_a = 0.0264$ $t_a = 1.19$	$\bar{b} = 248.18$	$\bar{b} = 1.0068$ $S_b = 0.0360$ $t_b = 0.64$

Based on the equation

$$y_i = -1.09 + 239.54 x_i,$$

i. e.

$$x_i = \frac{y_i + 1.09}{239.54},$$

concentrations of K₂O were determined in 9 samples of unknown content and compared to the results obtained based on the working curve. For example, if the signal for the first sample is y₁=46, then the concentration of K₂O in it is (Table VI)

$$x_1 = \frac{46 + 1.09}{239.54} = 1.96.$$

TABLE VI
Comparative analysis of results in determination of K₂O

Sample No.	Y	By means of the equation for the working curve X	By means of the working curve X _r	Difference d
1	46	1.96	1.98	0.02
2	53	2.26	2.22	-0.04
3	59	2.51	2.44	-0.07
4	43	1.84	1.85	0.01
5	41	1.76	1.75	-0.01
6	64	2.72	2.65	-0.07
7	42	1.79	1.82	0.03
8	39	1.67	1.70	0.03
9	45	1.92	1.92	0.00

$$I_{Y \leftrightarrow X} = I_{Y \leftrightarrow X_r} = 1.8797$$

The difference between the results given by the working curve and its equation is not significant since

$$t_a = \frac{\bar{d}}{S_d} \sqrt{m} = \frac{0.0118}{0.1950} \times 3 = 0.24 < t(0.95; 8) = 2.31.$$

In the same way the concentration of Na_2O in the same samples (Table VII) were determined, based on the equation

$$y_i = -3.45 + 248.18 x_i,$$

i. e.

$$x_i = \frac{y_i + 3.45}{248.18}.$$

TABLE VII

Comparative analysis of results in determination of Na_2O

Sample No.	Y	By means of the equation for the working curve	By means of the working curve	Difference
		X	X_r	
1	84	3.52	3.75	0.23
2	58	2.48	2.74	0.26
3	74	3.12	3.36	0.14
4	66	2.80	3.10	0.30
5	92	3.85	4.02	0.17
6	116	4.81	5.00	0.19
7	76	0.20	3.11	-0.09
8	84	3.52	3.54	0.02
9	76	3.20	4.18	0.98

$$I_{Y \leftrightarrow X} = 1.6497; \quad I_{Y \leftrightarrow X_r} = 1.1309$$

Although

$$t_a = \frac{\bar{d}}{S_d} \sqrt{m} = \frac{0.2444}{0.3014} \times 3 = 2.23 < 2.31,$$

one can not state categorically that the difference d is not significant.

Results of the estimate of reproducibility. With the aim of having self-evident explanations of basic information characteristics, the probabilities $P_{ij} = f_{ij}/N$ (where f_{ij} is the absolute frequency, N the number of observations) are compiled in the form of Table VIII, which refers to determination of statistics a (column e_2 in Table II).

Conditional entropies $H(Y/X)$ and $H(X/Y)$ are calculated in the following way*.

* Conditional entropy is always lower (or more exactly, is not larger) than the unconditional one

$$H(Y/X) < H(Y).$$

TABLE VIII
Probability law of two-dimensional distribution

Y \ X	X				r_j
	0.46-0.48	0.48-0.50	0.50-0.52	0.52-0.55	
116-121	0.09			0.09	0.18
121-125		0.09			0.09
125-129			0.27		0.27
129-134			0.45		0.45
p_i	0.09	0.09	0.73	0.09	

By summing probabilities P_{ij} over columns one obtains probabilities $p_i = P(X \sim x_i)$:

$$p_1=0.09, p_2=0.09, p_3=0.73 \text{ and } p_4=0.09,$$

which are entered in the last, additional row of Table VIII. In the analogous way, by summing P_{ij} over rows, one obtains probabilities $r_j = P(Y \sim y_j)$:

$$r_1=0.18, r_2=0.09, r_3=0.27 \text{ and } r_4=0.45$$

which are entered in the last column of the same table.

Dividing P_{ij} by p_i we obtain the Table IX, the table of conditional probabilities $P(y_i/x_i)$.

TABLE IX
Conditional probabilities $P(y_i/x_i)$

Y \ X	X			
	x_1	x_2	x_3	x_4
y_1	1			
y_2		1		
y_3			0.37	1
y_4			0.62	

The measure of indefiniteness of the system Y for different states of the system X may be obtained by the formula for conditional entropy

$$H(Y/X) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m p_i \eta (P(y_j/x_i)) = 0.73 [\eta (0.37) + \eta (0.62)] = 0.73 [(0.5307 + 0.4276)] = 0.6969.$$

Since the entropy of the distribution law of

$$X = \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \\ 0.09 & 0.09 & 0.73 & 0.09 \end{pmatrix} \text{ amounts to}$$

$H(X) = 3 \times \eta (0.09) + \eta (0.73) = 3 \times 0.3127 + 0.3314 = 1.2695$, and of the distribution law of

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 & y_2 & y_3 & y_4 \\ 0.18 & 0.09 & 0.27 & 0.45 \end{pmatrix},$$

$$H(Y) = \eta(0.18) + \eta(0.09) + \eta(0.27) + \eta(0.45) = 0.4453 + 0.3125 + 0.5100 + 0.5184 = 1.7863,$$

the information measure of dependence of signal upon the concentration, and *vice versa*, amounts to

$$I_{Y \leftrightarrow X} = H(Y) - H(Y/X) = 1.7863 - 0.6969 = 1.0894.$$

The same results may be achieved in the following way. Dividing P_{ij} by r_j we obtain the table of conditional probabilities $P(x_i/y_j)$, and the measure of indefiniteness of the system X for different states of the system Y is determined by the formula for conditional entropy:

$$H(X/Y) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m r_j \eta(P(x_i/y_j)) = 0.1800 [\eta(0.5) + \eta(0.5)] = 0.1800.$$

TABLE X
Conditional probabilities $P(x_i/y_j)$

		X			
		x_1	x_2	x_3	x_4
Y	y_1	0.5			0.5
	y_2		1		
	y_3			1	
	y_4			1	

The information measure of dependency of concentration of X upon the signal Y is also*

$$I_{Y \leftrightarrow X} = H(X) - H(X/Y) = 1.2695 - 0.1800 = 1.0895.$$

In the last row of Tables II and IV, values, of the information measure of dependency of experimental data of X and Y are given. It may be seen that the calculated concentration of X based on obtained signals Y is without the loss of information. Exception is only the example by which mathematical procedure for calculation of information measure is shown ($I_{Y \leftrightarrow X} = 1.0895$). In this case, somewhat less than half of the information transmitted is lost.

From the analysis of samples of unknown content (Tables VI and VII) it may be concluded that the application of laminar flame is much more informative for the determination of K_2O than for the determination of Na_2O , in silicate materials.

* Direct application of formula (1) to the Table VIII represents a simpler procedure:

$$H(X, Y) = -(3 \times 0.09 + 0.27 \lg_2 0.27 + 0.45 \lg_2 0.45) = 1.9665, \quad I_{Y \leftrightarrow X} = 1.2695 + 1.7863 - 1.9665 = 1$$

ИЗВОД

ОЦЕНА РЕПРОДУКТИВНОСТИ ЗАВИСНИХ СИСТЕМА У АНАЛИТИЧКОЈ ХЕМИЈИ ПОМОЋУ ИНФОРМАЦИОНЕ МЕРЕ

БРАНИСЛАВ С. МИЛЕНКОВИЋ

Институт за бакар, 19210 Бор

За оцену степена неравнотеже термодинамичког процеса, то јест, за оцену репродуктивности зависног система (X, Y) који у равни XOY добија смисао случајних тачака, аутор предлаже познату формулу за потпуну узајамну информацију, садржану у системима X и Y:

$$I_{Y \leftarrow X} = H(X) + H(Y) - H(X, Y),$$

где $H(X, Y) = H(X) + H(Y/X) = H(Y) + H(X/Y)$ представља ентропију два зависна обједињена система. Предложена формула има универзалну важност, независно од природе расподеле, и велики практичан значај јер показује могућу добит (економију) информације између два система, ако се задовољимо посматрањем само једног од њих. Количина добијене информације $I_{Y \leftarrow X}$ зависи од јачине корелационе везе. Систем има максималну количину информације ако се налази у стању равнотеже. У раду је описана и метода за оцену тачности код оних лабораторијских аналитичких метода које раде по принципу одвага-раствор-мерење¹. Изложене методе су илустроване на примеру примене ламинарног пламена за одређивање K_2O и Na_2O у силикатним материјалима². Већа информативност је добијена при одређивању K_2O .

(Примљено 10. фебруара 1977.)

REFERENCES

1. V. V. Nalimov, "The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis", Pergamon Press, Oxford-London-Paris-Frankfurt, 1963, p. 177.
2. B. Milenković, S. Vičentić i M. Vičentić, "Uproščena varijanta određivanja parametara regresionog modela u plamenoj spektroskopiji", 6. Jugoslovensko posvetovanje iz splošne in uporabne spektroskopije, Bled, 12-15. oktober 1976, p. AA-4
3. D. Malić, "Kibernetička termodinamika", Građevinska knjiga, Beograd, 1976, p. 24
4. K. Doerffel, "Statistik in der Analytischen Chemie", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1966, p. 203
5. E. S. Venttsel, "Teoriya veroyatnosti", Izd. Nauka, Moskva 1969, p. 486
6. B. S. Milenković, Bull. Soc. chim. Beograd, 42, 325 (1977)

COMPARATIVE ANALYSIS OF MERITS OF DIFFERENT ELECTRO-CHEMICAL REACTORS. I. STATIONARY PARALLEL PLATE CELLS*

ALEKSANDAR R. DESPIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, 11001 Belgrade

(Received 24 May 1977)

An optimization procedure has been worked out for industrial electrochemical reactors (electrolyzers), which can be used in three different ways: a) for finding optimal current density and flow rate of the electrolyte under given technical and economic conditions of running a process; b) for finding optimal cell design parameters for a given process and given economic conditions, and c) for comparing qualities of different types of reactors in performing a given process under given economic conditions. The figure of merit Q , which should be minimized in the optimization procedure, is the cost of unit weight of the product at the exit of the reactor. An equation has been derived for this figure, which takes into account: a) process parameters, b) technical parameters for the given cell, and c) economic parameters. These taken into calculation, the dependence of Q on the current density and the diffusion layer thickness (representative of the flow rate) can be found. Optimal diffusion layer thickness is obtained as a solution of a polynomial of the 12th order. This enables the finding of the optimal current density, and with these two, the minimum Q is obtained. The procedure has been applied to the electrochemical synthesis of Nylon 6.6 in a parallel reactor. The dependence of Q_{\min} on the interelectrode distance, the electrode length, the unit price of space used by the plant, and the price of unit electrical energy has been evaluated.

There are three motives at least for working out a general optimization procedure for electrochemical reactors (electrolyzers):

- (a) given the process, the plant and the economic factors outside his influence (cost of energy, depreciation cost etc.), the electrochemical engineer is faced daily with the problem of running the plant at optimum of the operational parameters he controls (mainly current flowing through the cell and flow rate of electrolyte);
- (b) in constructing a plant of a given type, for given process parameters, one should have some rational grounds for deciding about optimum cell design parameters (primarily electrode dimensions and interelectrode distance);
- (c) in recent years, research in electrochemical engineering produced a number of new types of electrochemical reactors. Classical monopolar and bipolar parallel plate cells face competition from spirally wound parallel plate cells, from the packed bed and fluidized bed systems of different kinds as well as from rotating electrode stacks and similar developments. Hence, for any new process developed in a laboratory, one is faced with a choice of the optimal type of reactor to perform the process on an industrial scale.

* Reported at the 27th Meeting of the ISE, Zürich, September 1976

Numerous pieces of research have been reported deriving optimization procedures for different types of cells¹⁻⁵. In this work an attempt is made to find a general method, applicable to any type of cell in typical applications for obtaining guide in coping with each of the above situations.

The derived method has then been tested on stationary parallel plate cells in a typical industrial application.

I. BASIS OF COMPARISON AND COMMON FEATURES

The most general criterion of merits of a particular electrochemical reactor in performing a given electrochemical process is the cost of operation, Q , per unit amount of product at the exit from the reactor.

This is determined by three factors: share in the investment cost of the plant, Q_I , cost of raw materials, Q_M and the cost of energy, Q_E , assuming the cost of maintenance (labour) to be similar for all types and negligible. Thus,

$$Q = Q_I + Q_M + Q_E \quad (\$/\text{kg}) \quad (1)$$

1. Cost of plant (Depreciation cost)

For all types of reactors the total depreciation cost must be proportional to the price of the cell and of the necessary auxiliaries, C , and the cost of space used up by the reactor, H . The depreciation cost per unit weight of product, Q_I , must be proportional to the total cost of the plant divided by the productivity of the reactor, P . The latter is defined as the total amount of product per unit time. Hence,

$$Q_I = k_I \frac{(C + H)}{P} \quad (\$/\text{kg}) \quad (2)$$

The constant k_I takes into account terms under which the capital is obtained and is inversely proportional to the active life of the reactor (total production time) so that it has the dimension of (time)⁻¹.

One can assume that the price of the reactor per unit weight of the reactor, q_R , is similar for all types, if the electrodes are built of the same material and if they are of similarly complex structure, *i. e.* involve a similar input of labour. Hence,

$$C = q_R G_R \quad (3)$$

where G_R is the total weight of the reactor (cell plus auxiliaries).

The space factor should be independent of the type of the reactor and dependent only on its size and geometry. Thus, it must depend on the cost of the floor area, H_F , and the cost of the building, H_B . The former is in some proportion with the floor area $x_R z_R$ occupied by the reactor itself, x_R and z_R being its horizontal dimensions. The latter should not only be proportional to the volume of the building but should also be in some (e. . roughly linear) relationship with its height. Hence,

$$H = H_F + H_B = \frac{q_F}{k_F} x_R z_R + \frac{q_B}{k_B} x_R z_R y_R \left(a + b \frac{y_R}{k_y} \right) \quad (4)$$

where y_R is the vertical cell dimension, q_F and q_B are unit costs of the floor area ($\$/m^2$) and building ($\$/m^3$) while k_F , k_B and k_y are ratios of using respectively the area, the room and the height of the building by the reactor.

Equation (4) makes it possible to optimize the cell geometry, for one and the same cell volume, V_R , $x_R z_R = V_R/y_R$. Introducing that into (4) and differentiating with respect to y , one obtains from $(\partial H/\partial y)_V=0$,

$$(y_R)_{opt} = \left[\frac{k_B k_y q_F}{b k_F q_B} \right]^{1/2} \quad (5)$$

i. e. the optimal height of the cell is determined basically by ratios of costs and of efficiency of use of the floor area and room volume and height and is independent of the total cell volume, V_R .

Returning that into (4) one obtains for the space factor with optimal cell dimensions

$$H = \left[2 \sqrt{\frac{b d_F q_B}{k_F k_B k_y}} = \frac{q_B a}{k_B} \right] V_R \quad (6)$$

If one defines a specific productivity, p_G , as the amount of product per unit time and unit weight of the reactor, and p_V as that per unit time and unit volume of the reactor ("the space-time yield"), then

$$P = p_G G_R = p_V V_R \quad (7)$$

and hence,

$$Q_I = k_I \left[\frac{q_R}{p_G} + \frac{1}{p_V} \left(\frac{q_B}{k_B} a + 2 \sqrt{\frac{q_F q_B b}{k_F k_B k_y}} \right) \right] = k_I \left(\frac{q_R}{p_G} + \frac{q_H}{p_V} \right), \quad (8)$$

q_H being the unit cost for the space factor.

The specific productivities, p_G and p_V , can be related to some basic features common to all reactors as are the current, I (A), and the weight, G_R (kg R), and volume, V_R (m³ R), of the reactor respectively. Thus,

$$p_G = \frac{M I \eta_F}{10^3 n F G_R} \quad (\text{kg/kg R h}) \quad (9)$$

and

$$p_V = \frac{M I \eta_F}{10^3 n F V_R} \quad (\text{kg/m}^3 \text{ R h}). \quad (10)$$

M is the molecular weight and n the number of electrons exchanged for obtaining one molecule of the product (in the anodic or cathodic process as the case may be), while η_F is the faradaic efficiency. The Faraday constant F should be taken as 26.8 Ah/mol.

Introducing (9) and (10) into (8) one obtains

$$Q_I = \frac{10^3 k_I n F}{M} \cdot \frac{1}{I \eta_F} (q_R G_R + q_H V_R) \quad (11)$$

2. Cost of raw materials

The cost of raw materials per unit weight of product, Q_M , should differ from one reactor to another only in as much as they differ in the faradaic yield of the process. If the latter is defined as the ratio between the obtained weight of the product to the theoretical one, *i. e.*

$$\eta_M = G_p / (G_p)_{\text{theor.}} \quad (12)$$

the cost of materials should be

$$Q_M = (Q_M)_0 / \eta_M, \quad (13)$$

where $(Q_M)_0$ is the cost of the material per unit weight of product at 100% conversion.

The efficiency of using the raw material, η_M , and the efficiency of using the current η_F , are not necessarily the same. They in fact are the same only if the solution is not recirculated.

3. Cost of energy

The energy to be spent per unit weight of the product consists of electrical energy needed to run the electrochemical process (the faradaic energy), E_F , that needed to circulate the solution through the reactor (the pumping energy), E_P , and that needed for heating (or cooling) the solution to the desired temperature (the thermal energy), E_T . Assuming that pumping is done using electrical energy, the total cost of energy per unit weight of product is

$$Q_E = Q_{E,F} + Q_{E,P} + Q_{E,T} = (E_F + E_P) q_E + E_T q_T, \quad (14)$$

where q_E and q_T are prices per unit of electrical and thermal energy respectively.

a) The faradaic energy

The electrical energy spent per unit time for running the faradaic process must be

$$E'_F = \frac{VI}{10^3} \text{ (kW)} \quad (15)$$

where V is the voltage across a unit cell and I is the current over the whole of the electrode (cathode or anode) surface area, or else, the former is the total cell voltage and the latter is the current over the electrode surface of one unit cell in a bipolar reactor.

To obtain E_F , one must take the weight of the product obtained per unit time, which is

$$G_P = \frac{MI \eta_F}{10^3 nF} \quad (16)$$

and hence,

$$E_F = \frac{E'_F}{G_P} = \frac{nFV}{M \eta_F} \text{ (kWh/kg)}, \quad (17)$$

i. e. is (at the first sight) independent of current and dependent on cell voltage only. The latter is composed of the reversible part, V_R , being equal to the difference between the reversible electrode potentials and an irreversible part reflecting the kinetics of the electrode processes, *i. e.*

$$V = V_R + V_t = E_{R,a} - E_{R,c} + V_t. \quad (18)$$

b) *The pumping energy*

This is used in order to achieve a diffusion layer thickness sufficiently small as to allow reasonable current densities before running into high concentration polarization of the relevant electrode process. It is determined essentially by the friction factor which in turn depends on the Reynolds number needed to achieve a desired δ , and the cell geometry. Hence, little generalization can be made at this stage. If the pumping force is expressed as a pressure head at the entrance to the reactor, p (Pa), with v (m^3/s) as the flow rate, the pumping power must be

$$E'_P = \frac{\Delta p v}{10^3} \quad (\text{kW}) \quad (19)$$

and hence

$$E_P = \frac{E'_P}{G_P} = \frac{nF}{MI \eta_F} \Delta p v \quad (\text{kWh/kg}). \quad (20)$$

c) *The thermal energy*

In a sufficiently large compact reactor it is produced by the Joule's heat and is to be removed (e. g. by input of frigories in an external cooler) if isothermal conditions are to be maintained in a steady-state operation. The thermal power must be

$$E'_T = \frac{V_t I}{10^3} \quad (\text{kW}), \quad (21)$$

where V_t is the irreversible part of V , *i. e.* the cell voltage from which the reversible potential difference determined by the anodic and cathodic process thermodynamics, V_R , is subtracted (*cf.* eq. 18). Hence, with eq. (16)

$$E_T = \frac{E'_T}{G_P} = \frac{nFV_t}{M \eta_F}. \quad (22)$$

d) *Effect of electrode process parameters*

It is seen that two of the three energy terms depend on the irreversible part of the cell voltage. If one considers that most electrode processes follow a polarographic curve type of current density — potential relationship, using the kinetic equation for the mixed activation and diffusion control of the process, one can write for each point at the cathode⁶

$$i_c = \frac{i_{L,c}}{1 + \frac{i_{L,c}}{i_{0,c}} \exp \frac{\alpha_c n_c F}{RT} (E_c - E_{R,c})}, \quad (23)$$

where $i_{L,c}$, e , $i_{0,c}$ and n_c are the local diffusion limiting current density, the exchange current density and the number of electrons exchanged in one act in the cathodic process, respectively, and E_c is the actual potential of the cathode.

A corresponding equation can be written for the anodic process.

The mass transfer parameters $i_{L,c}$ and $i_{L,a}$ depend on the diffusion layer thicknesses, δ_c and δ_a respectively:

$$i_{L,c(a)} = \frac{n_{c(a)} E D_{c(a)} C_{c(a)}^0}{\delta_{c(a)}} \quad (24)$$

The total current flowing through the cell, I , is an integral of the local current density over the whole of the electrode surface area.

The irreversible part of the cell voltage V_t is composed of the two overvoltages, cathodic ($E_c - E_{R,c}$) and anodic ($E_a - E_{R,a}$), as well as of the ohmic drop in the electrolyte, which is a product of the total electrolyte resistance, R_e , and the total current flowing through the cell. The former is dependent on cell geometry and in some cases can be rather complex.

Hence, it is seen that V_t is a function of the current flowing through the cell and of the diffusion layer thickness.

The current I and the diffusion layer thickness δ are the operational variables that can be changed by the plant operator (δ can be varied by changing the flow rate of electrolyte). Hence, they are to be optimized for a situation defined by all other fixed parameters. Also, it is essential to compare different electrochemical reactors at optimum values of these operational parameters which may differ from one reactor to the other. Hence, Q should be expressed as $Q = f(I, \delta)$ and a minimum of this function should be sought.

II. FIGURE OF MERIT FOR PARALLEL PLATE CELLS

Any parallel plate cell (classical monopolar, bipolar or spirally wound, stationary or rotating) can be represented by a parallel plate sandwich with two metal sheets as electrodes of thickness d_a and d_c (for anode and cathode respectively) and an electrolyte layer of thickness d_e inbetween (the latter can comprise a membrane layer as well). The different types of the parallel plate cells differ only in the way the sandwich is cut into parts and stacked, in the way the electricity is supplied, as well as in the way the flow of electrolyte is provided. Since the difference between the stationary and the rotating electrodes in treating the last problem is rather basic, this analysis is concerned with the former type of cells only.

1. Contribution of the depreciation cost

a) The weight of the reactor

With ρ_a and ρ_c as the densities of the anode and cathode material (kg/m^3), the total weight of the stationary parallel plate reactor without electrolyte is

$$G_R = S [d_a \rho_a + d_c \rho_c] + G_C + G_B + G_V + G_T, \quad (25)$$

the electrode surface area (and current density) being the same for the anode and the cathode. For this type of reactor, *i. e.* $S_a = S_c = S$.

In monopolar cells d_c and d_a represent half of the thickness of the cathode and anode respectively, assuming that all electrodes are working both sides (all other solutions being inferior). In bipolar cells ($d_c + d_a$) is again equal to the total electrode thickness, the boundary between the cathode and the anode material not necessarily being at half the thickness.

G_C , G_B , G_V and G_T are the weight of the cell casing, the bus bars, the pumping equipment and the cooling equipment respectively.

As for the bus bar weight, G_B , if the energy loss at the bus bars is to be kept at a constant level, it must be proportional to the square of the current flowing through the cell from the outer circuit. If there are N sandwiches stacked inbetween the bus bars

$$G_B = \rho_B L s = g_B \left(\frac{I}{N} \right)^2. \quad (26)$$

In monopolar cells N is always close to 1, and since in bipolar cells $N \gg 1$ this speaks in favour of bipolar arrangements.

The constant g_B can be calculated if one decides about the allowable loss of energy at the bus bars. If that is taken to be e. g. 1% of the total energy consumption, for a given length, L , one must adjust the bus bar cross sectional area, s , accordingly. Thus, with the total bus bar resistance, R_B ,

$$R_B \left(\frac{I}{N} \right)^2 = \frac{1}{\kappa_B} \frac{L}{s} \left(\frac{I}{N} \right)^2 = 0.01 E, \quad (27)$$

and therefore

$$s = \frac{L}{0.01 \kappa_B E} \left(\frac{I}{N} \right)^2. \quad (28)$$

Replacing (28) into (27) one obtains

$$g_B = \frac{\rho_B L^2}{0.01 \kappa_B E}. \quad (29)$$

For a reasonably well built reactor $G_C \ll G_p$, and hence can also be neglected in equation (25).

The weight of the pumping and cooling equipment, however, are proportional to the pumping power, E'_p , and cooling power, E'_T , respectively.

$$G_V = k_p E'_p; \quad G_T = k_T E'_T. \quad (30)$$

b) *The volume of the reactor*

V_R is obtained simply as

$$V_R = S(d_a + d_c + d_e) + V_P + V_T, \quad (31)$$

similar considerations applying as above.

c) Equation for the contribution of the depreciation cost

Replacing (26) and (31) into (25) one obtains

$$Q_I = \frac{10^3 k_I n F}{M} \frac{1}{I \eta_F} \left\{ S \left[q_R (\rho_a d_a + \rho_c d_c) + q_H (d_a + d_c + d_e) \right] + \left[q_R (k_P E'_P + k_T E'_T) + q_H (k'_P E'_P + k'_T E'_T) \right] \right\}, \quad (32)$$

E'_P and E'_T are given by equations (50) and (52) derived later on.

2. The energy contribution

a) The contribution of the faradaic energy to the value of Q , $Q_{E,F}$, can be evaluated on the ground of following considerations:

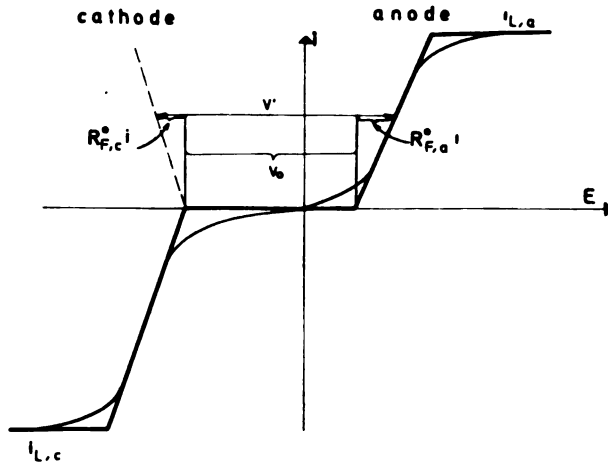


Fig. 1. A schematic representation of a local current density in a parallel plate cell as a function of voltage placed on the electrodes without ohmic drop in the electrolyte.

It is a reasonable assumption that the optimum of operating conditions should be in the region of the half-wave potential, $E_{1/2}$, of the relevant electrode process.

When so, it is justified to use at each point at the electrode along the flow of the electrolyte a linear approximation to the polarographic curve (cf. Fig. 1), *i. e.*

$$V' = V_0 + (R_{F,a}^0 + R_{F,c}^0) i \quad (i < i_{L,a(c)}), \quad (33)$$

remembering that i represents a local current density and $R_{F,a}^0$ and $R_{F,c}^0$, local faradaic resistances at the anode and the cathode respectively. Hence, V' represents a local electrode potential difference.

Using equations (23) and (24) one can deduce that

$$V_0 = E_{0,a}^0 - E_{0,c}^0, \quad (34)$$

and the latter are

$$E_{0,a}^0 = E_{R,a} - \frac{RT}{\alpha_a n_a F} \left(\ln \frac{i_{0,a} \delta}{n F D_a C_a^0} + 2 \right) \quad (35)$$

and

$$E_{0,c}^0 = E_{R,c} + \frac{RT}{\alpha_c n_c F} \left(\ln \frac{i_{0,c} \delta}{n F D_c C_c^0} + 2 \right), \quad (36)$$

assuming that the diffusion layer thickness is the same at both electrodes since it depends on hydrodynamics only.

The faradaic resistance of the cell at a particular unit of electrode surface area observed is

$$\begin{aligned} R_F^0 &= (R_{F,a}^0 + R_{F,c}^0) = \frac{4 RT}{F} \frac{1}{\alpha_a n_a i_{L,a}} + \frac{1}{\alpha_c n_c i_{L,c}} = \\ &= \frac{4 RT}{F^2} \left[\frac{1}{\alpha_a n_a^2 D_a C_a^0} + \frac{1}{\alpha_c n_c^2 D_c C_c^0} \right] \delta, \end{aligned} \quad (37)$$

where the diffusion coefficients $D_{a(c)}$ must be taken in (m^2/h).

The limiting condition in equation (33) is reflecting the fact that if i becomes larger than the limiting current density for the cathodic or the anodic process, the faradaic efficiency, η_F , falls sharply down, with a resulting increase in all terms constituting Q . Hence, reactors should be operated so that at no point the following condition

$$\frac{i}{i_{L,a(c)}} = \frac{i_{a(c)} \delta_{a(c)}}{n F D_{a(c)} C_{a(c)}^0} < 1 \quad (38)$$

is violated.

To obtain the cell voltage V , one should add to V' , the voltage drop in the electrolyte due to its ohmic resistance and the current flow. Locally, in the parallel plate reactors, the electrolyte resistance per unit surface area is

$$R_e^0 = \frac{d_e}{\kappa_e} \quad (39)$$

and hence

$$V = V' + R_e^0 i = V_0 + (R_{F,a}^0 + R_{F,c}^0 + R_e^0) i. \quad (40)$$

There is a shortcoming in the stationary parallel plate reactor in that at a constant flow rate of the electrolyte provided by pumping, the diffusion layer thickness is not constant along the flow of the electrolyte (cf. eq. (42)). Its change following the change in the hydrodynamic boundary layer thickness is shown schematically in Fig. 2.

Hence, as a matter of principle, one should find the average δ_{av} value by integrating the corresponding function $\delta(y)$ and also the average current density

value for a given voltage V , by introducing $\delta(y)$ into $R_{F,a}$ and $R_{F,c}$ terms of equation (40) and integrating it. Instead, in further considerations, those average values δ_{av} and i_{av} are taken as independent variables and the whole optimization procedure was carried out by finding those δ_{av} and i_{av} at which Q is at minimum. This is justified as long as the extreme values of i and δ at the end of the electrode do not violate the condition (38).

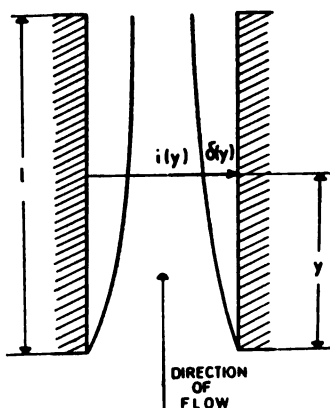


Fig. 2. A schematic representation of the development of the diffusion layer along the flow of electrolyte.

Hence, introducing (40) into (17) one obtains

$$Q_{E,F} = E_F q_E = \frac{nF}{M \eta_F} \left[V_0 + (R_{F,a}^0 + R_{F,c}^0 + R_e^0) i_{av} \right] q_E. \quad (41)$$

Both V_0 and R_F depend on δ_{av} , *i. e.* on the hydrodynamics of the reactor via equations (34), (35) and (36) as well as (37).

b) *The contribution of the pumping energy* used to attain a certain δ_{av} value, $Q_{E,P}$, can be calculated for the parallel plate reactors if one assumes (a) that hydraulic resistances before the fluid enters between the electrodes and after it leaves that space are negligible compared to the hydraulic resistance between the plates and (b) that Reynolds number is sufficiently small that the flow remains laminar throughout.

One can assume that the diffusion layer thickness is in some proportion, α , with the hydrodynamic boundary layer. The latter is related to the linear flow velocity of the electrolyte passed the electrode, u , at sufficiently large distance that the front of the velocity profile becomes flat, and to the distance from the entering edge, y , by the equation of Blasius⁷. Hence,

$$\delta_{(y)} = 5 \left[\frac{\eta_e y}{\rho_e u} \right]^{1/2} \alpha. \quad (42)$$

(Note that the requirement for a flat front limits the applicability of the following derivations to cases in which the condition $\delta < \alpha d_e$ is satisfied).

The average diffusion layer thickness is obtained by integrating (42) over the active part of the electrode. If the electrode contains a part of the length y_0 at the

entrance and exit of the electrolyte (cf. below) and the active part is of the length l , then

$$\delta_{av} = \frac{5\alpha}{I} \left[\frac{\eta_e}{\rho_e \mu} \right]^{1/2} \int_{y_0}^{y_0+1} y^{1/2} dy = 5\alpha \frac{[(y_0+1)^{3/2} - y_0^{3/2}]}{i} \left[\frac{\eta_e}{\rho_e \mu} \right]^{1/2} \quad (43)$$

Hence, to obtain a desired δ_{av} value, one must drive the electrolyte at a velocity

$$u = 25\alpha^2 \frac{\eta_e}{\rho_e} \left[\frac{(y_0+1)^{3/2} - y_0^{3/2}}{l} \right]^2 \frac{1}{\delta_{av}^2} \approx 25 \frac{\eta_e I \alpha^2}{\rho_e \delta_{av}^2} \quad (44)$$

To achieve this one must apply a pressure difference

$$\Delta p = \frac{2F}{x d_e} \quad (45)$$

where the friction force, F , is a function of u , as⁷

$$F = 0.664 x [\eta_e \rho_e (1 + 2y_0) u^3]^{1/2} \quad (46)$$

Hence, introducing (44) into (46) and (45),

$$p = 166 \frac{\alpha^3 \eta_e^2}{\rho_e d_e} [1 + 2y_0]^{1/2} \frac{[(y_0+1)^{3/2} - y_0^{3/2}]}{l} \frac{1}{\delta_{av}^3} \quad (47)$$

The flow rate, v , is

$$v = N x d_e u \quad (48)$$

and in view of equation (44),

$$v = 25\alpha^2 N x d_e \left[\frac{(y_0+1)^{3/2} - y_0^{3/2}}{l} \right]^2 \frac{\eta_e}{\rho_e} \frac{1}{\delta_{av}^2} \quad (49)$$

Combining (47) and (49) one obtains for the pumping power

$$E'_{p} = 4.1 \alpha^5 \frac{\eta_e^3}{\rho_e^2} N x [1 + 2y_0]^{1/2} \left[\frac{(y_0+1)^{3/2} - y_0^{3/2}}{l} \right]^5 \frac{1}{\delta_{av}^5} \quad (50)$$

To obtain the cost of the pumping energy per unit weight of product, one must use equation (20) with $I = iS = iNx l$. Then,

$$Q_{E,P} = q_E E_P = q_E \frac{E'_P}{G_P} = \frac{4.1 \times 10^3 n F \alpha^5 \eta_e^3 [(y_0+1)^{3/2} - y_0^{3/2}]^5}{M \rho_e^2 l^6} (1 + 2y_0)^{1/2} \frac{q_E}{i \eta_F \delta_{av}^5} \quad (51)$$

It is seen that E_P is a very sharp function of δ , which speaks against forcing the electrolyte to very small values of the latter.

c) The contribution of the thermal energy, $Q_{E, T}$, is obtained using equation (22), with the same development as that leading to (41), i. e. the cooling power can be derived as

$$E'_{T} = \left[V'_0 + (R_{F,a}^0 + R_{F,c}^0 + R_e^0) i \right] \frac{I}{10^3} \quad (52)$$

where

$$V'_0 = V_0 - V_r, \quad (53)$$

and hence the cost per unit weight of product

$$Q_{E,T} = E_T q_T = \frac{nF}{M\eta_F} [V'_0 + (R_{F,a}^0 + R_{F,c}^0 + R_e^0) i] q_T. \quad (54)$$

d) *Problem of by-pass current in bipolar reactors*

In bipolar cells there is a decrease of faradaic efficiency, η_F , additional to that due to normal inefficiencies of the electrochemical process. This decrease is due to the fact that there is some current flowing through the electrolyte at its entrance to the cell and its exit, as shown in Fig. 3, between each electrode and

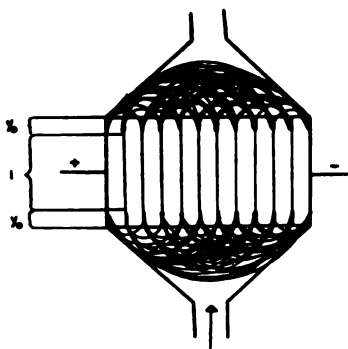


Fig. 3. By-pass current lines in a bipolar reactor.

the one which is not its nearest neighbour and counterpart, thus not being used in the electrode process as many times as there are cells in the stack.

It is difficult to generalize the entrance of the electrolyte to and exit from a bipolar reactor in such a way as to obtain an exact solution for that current short-circuiting the cell through the electrolyte — the by-pass current, I_{BP} . However, one can derive conditions which a well built bipolar cell should satisfy in order that this current becomes small compared to the main current stream passing through the electrodes of N cells, producing N -times the faradaic reaction, and hence to make its effect on η_F negligible.

In such a cell the metal electrodes should on both, the entrance and the exit of the electrolyte, extend into insulating spacers of length y_0 , as shown in Fig. 3, and if a voltage V is applied across each cell, it is obvious that the largest

electric field will be this between the end electrodes and (if one neglects the field in the entrance and exit rooms) will be $(NV/2y_0)$.

Hence, one can write for the current flow I_{BP} between the first and the last cell, the voltage equation

$$NV = V_0 + R'_F I_{BP} + \frac{1}{2} \frac{2y_0}{\kappa_e d_e x} I_{BP}, \quad (55)$$

R'_F , being the faradaic resistance of the electrode ends receiving the by-pass current. The factor $1/2$ in the last term arises from the fact that there are two by-pass channels (one to the entrance and one to the exit room) with the two resistances acting in parallel.

Since the main current stream is derived as

$$I = (V - V_0) / (R_F + d_e N / \kappa_e S),$$

the ratio of the two is

$$\frac{I_{BP}}{I} = \frac{(NV - V_0)}{(V - V_0)} \cdot \frac{(R_F + d_e N / \kappa_e S)}{(R'_F + y_0 / \kappa_e d_e x)}. \quad (57)$$

In a first approximation $V_0 \ll NV$; $R_F \ll d_e \kappa_e S$; $R'_F \ll y_0 / \kappa_e d_e x$, and taking into account that $S/N = xl$, one obtains

$$\frac{I_{BP}}{I} = \frac{NV}{(V - V_0)} \frac{d_e^2}{ly_0}. \quad (58)$$

For a typical case, e. g. $N=100$; $V=2V$; $(V - V_0)=1V$; $d_e=0.1\text{ cm}$; $l=50\text{ cm}$, and if one requires $(I_{BP}/I)=0.01$, y_0 comes to be 4 cm , which is reasonable from the point of view of the cell construction. Hence, the assumption that by-pass losses in bipolar cells can be made negligible by appropriate construction should be valid.

3. Equation of merit of the parallel plate reactors

Introducing equations (32), (13), and equations (41), (51), and (54) into equation (1) and rearranging one obtains

$$Q = \frac{K_1}{\eta_F} \frac{1}{i} + \frac{K_2}{\eta_F} \frac{1}{i \delta^5} + \frac{K_3}{\eta_F} i + \frac{K_4}{\eta_F} i \delta - \frac{K_5}{\eta_F} \ln \delta + \frac{K_6}{\eta_F} + \frac{K_7}{\eta_M} \quad (59)$$

where

$$K_1 = \frac{10^3 n F k_I}{M} [d_a \rho_a + d_c \rho_c] q_R + (d_a + d_c + d_e) q_H \quad (60)$$

$$K_2 = \frac{4.1 \times 10^3 n F}{M} \frac{\eta_e^3 \alpha^5}{\rho_e^2} \frac{[1 + 2y_0]^{1/2} [(y_0 + 1)^{3/2} - y_0^{3/2}]^5}{l^6} [q_E + k_I (q_R k_P + q_H k'_P)] \quad (61)$$

$$K_3 = \frac{n F d_e}{M \kappa_e} [q_E + q_T + k_I (q_R k_T + q_H k'_T)] \quad (62)$$

$$K_4 = \frac{n}{M} \frac{4RT}{F} \left(\frac{1}{\alpha_a n_a^2 D_a C_a^0} + \frac{1}{\alpha_c n_c^2 D_c C_c^0} \right) [q_E + q_T + k_I (q_R k_T + q_H k'_T)] \quad (63)$$

$$K_5 = \frac{nRT}{M} \left(\frac{1}{\alpha_a n_a} + \frac{1}{\alpha_c n_c} \right) [q_E + q_T + k_I (q_R k_T + q_H k'_T)] \quad (64)$$

$$K_6 = \frac{n_a(c) F}{M} \left\{ q_E (E_{R,a} - E_{R,c}) - [q_E + q_T k_I (q_R k_T + q_H k'_T)] \right\}.$$

$$\cdot \left\{ \frac{2RT}{F} \left[\frac{1}{\alpha_a n_a} + \frac{1}{\alpha_c n_c} \right] + \frac{RT}{F} \left[\frac{\ln(i_{0,a}/D_a C_a^0 F)}{\alpha_a n_a} - \frac{\ln(i_{0,c}/D_c C_c^0 F)}{\alpha_c n_c} \right] \right\} \quad (65)$$

$$K_7 = (Q_M)_0. \quad (66)$$

In deriving the above equations the bus-bar weight, the weight of the casing and the by-pass current are neglected in view of the preceding considerations.

III. APPLICATION OF THE DERIVED FIGURE OF MERIT TO THE USE OF STATIONARY PARALLEL PLATE CELLS IN THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF NYLON 6.6

The electrochemical conversion of acrylonitrile into adiponitrile has become a rather efficient member of the chain of reactions leading to the production of Nylon 6.6⁸. It was taken here as an object of exercise in the application of the above derived relationships to the industrial practice. Acrylonitrile, in a special aqueous electrolyte, undergoes electrochemical hydrodimerization at a lead cathode, the cathodic compartment being separated from the anodic one by an ion-exchange membrane. The parameters of equation (59) can be divided into three categories: (a) those of universal significance (α , F , R), (b) those which pertain to the selected reaction but are constant and quite well defined ($\alpha_{a(c)}$, $C_{a(c)}$, $D_{a(c)}$, η_E , $E_{a^0,a(c)}$, $i_{a^0,a(c)}$, κ_e , M , $n_{a(c)}$, n , $\rho_{a(c)}$, ρ_e , T) and (c) those which vary with the location of the plant or can be varied with the cell design and economy of its production (a , b , $d_{a(c)}$, d_e , η_M , η_F , k_I , k_P , k_P' , k_T , k_T' , l , q_R , q_H , q_E , q_T , y_0). Some of the parameters in the third category although taken as constants had to be given rather arbitrary values, while for the others a rather arbitrary range of values was investigated. The values of all parameters used in the following analysis are given with the list of symbols.

With respect to the first motive of this work, *i. e.* the daily optimization of operational parameters to adjust for the changes in economic conditions (price of electric energy, etc.) one should find how, for a given set of all other parameters, the Q value varies with i and δ . A typical variation is shown in Fig. 4. The surface is seen to exhibit a clear minimum. Hence, a general method for finding this minimum should be developed. This was done by making $(\partial Q/\partial i) = 0$ and $(\partial Q/\partial \delta)_i = 0$.

The solution of the two equations renders

$$i = \frac{K_2 + K_1 \delta^5}{(K_3 + K_4 \delta) \delta^5}, \quad (67)$$

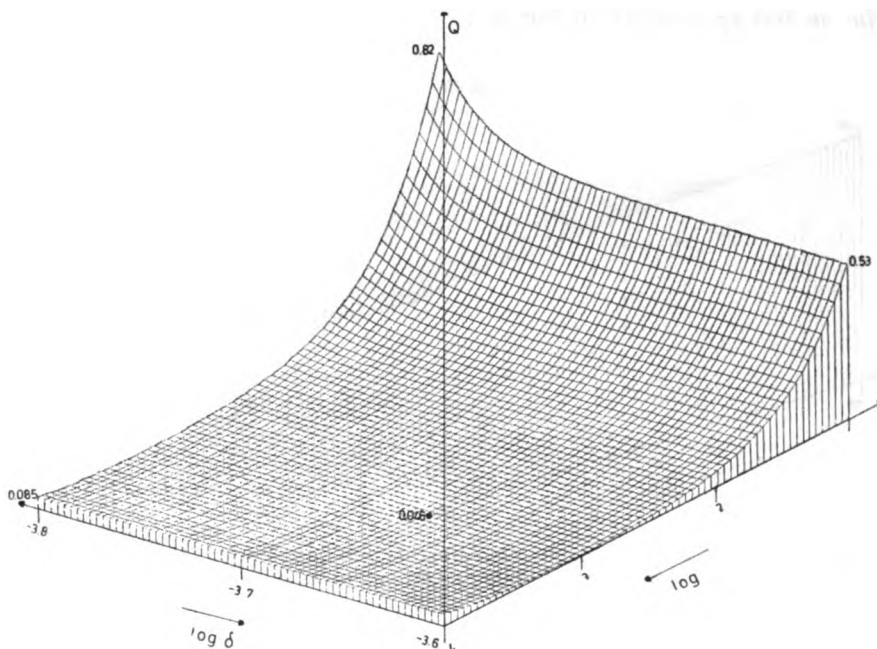


Fig. 4. Dependence of the figure of merit on average diffusion layer thickness and average current density in a stationary parallel plate cell ($l=1$ m; $d_e=0.004$ m; $q_R=0.1$ \$/kg; $q_H=50$ \$/m²; $q_E=0.05$ \$/kWh; $q=0.05$ \$/kWh; other parameters being given in the appended list).

and a polynomial of 12th order for δ , *i. e.*

$$\delta^{12} - \frac{K_5^2}{K_4 K_1} \delta^{11} - \frac{K_5^2 K_3}{K_4^2 K_1} \delta^{10} - 8 \frac{K_2}{K_1} \delta^7 - \left(\frac{K_5^2 K_2}{K_4 K_1^2} + 10 \frac{K_3 K_2}{K_4 K_1} \right) \delta^6 - \frac{K_5^2 K_3 K_2}{K_4^2 K_1^2} \delta^5 + \\ + 16 \frac{K_2^2}{K_1^2} \delta^2 + 40 \frac{K_3 K_2^2}{K_4 K_1^2} \delta + 25 \frac{K_3^2 K_2^2}{K_4^2 K_1^2} = 0. \quad (68)$$

Only those values of δ could be relevant which are real, positive and in a reasonable range of values ($<10^{-2}$ m).

Replacing i and δ values, obtained from equations (67) and (68) by a numerical method, into equation (59), minimum values of Q are found as a function of different quantities taken as variables (cf. appended list). As an example of such optimization the changes of optimum operational parameter i and δ , as well as of Q_{min} , are shown in Figs. 5, 6 and 7 respectively, for changes in q_E and q_H . The results indicate that it would be advisable for any electrochemical plant to set up a computer programme, based on the above equations and with all the process and cell design parameters taken as they are, for a daily adjustment of operational parameters i and δ to variations in q_E .

In this way also the second and the third motive of this work have been satisfied. The dependence of Q_{min} on constructional parameters for the given type

of cell, *i. e.* on the electrode length and interelectrode spacing for given values of q_R , q_H , q_E and q_T is shown in Fig. 8.

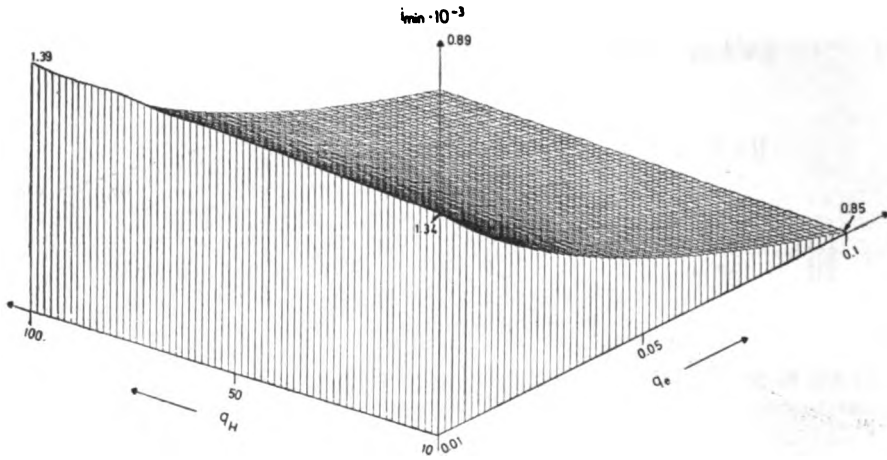


Fig. 5. Dependence of the optimal average current density on the price of electrical energy and the cost of space. Other parameters same as in Fig. 4.

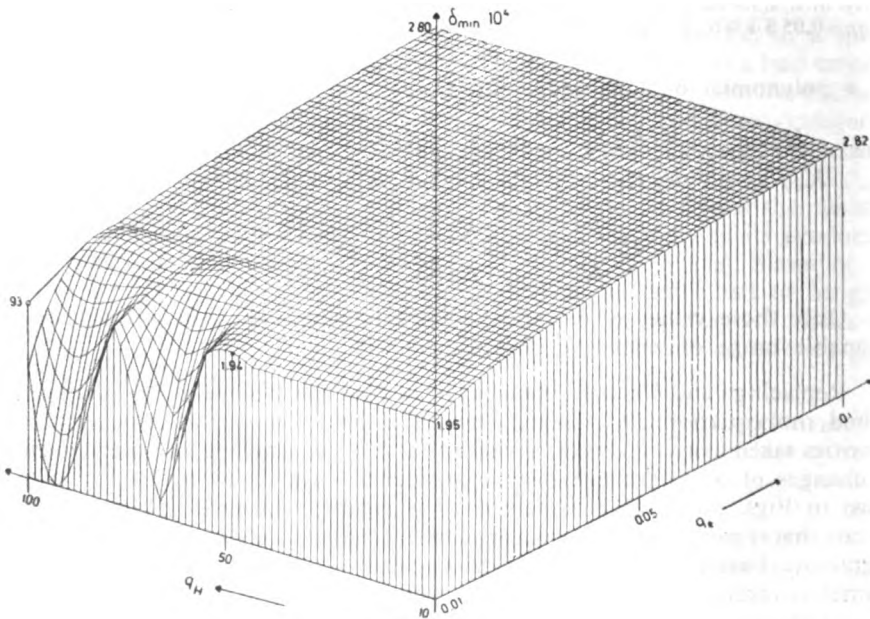


Fig. 6. Dependence of the optimal average diffusion layer thickness on the price of electrical energy and the cost of space. Other parameters same as in Fig. 4.

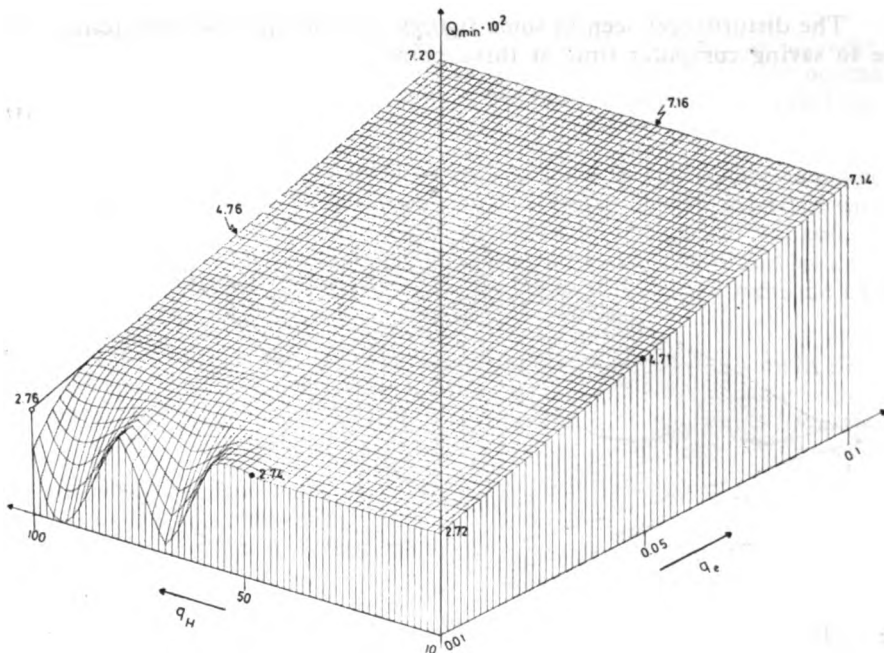


Fig. 7. Dependence of the minimal Q value on the price of electrical energy and the cost of space used by the plant. All the parameters but the q_e and q_H , same as in Fig. 4.

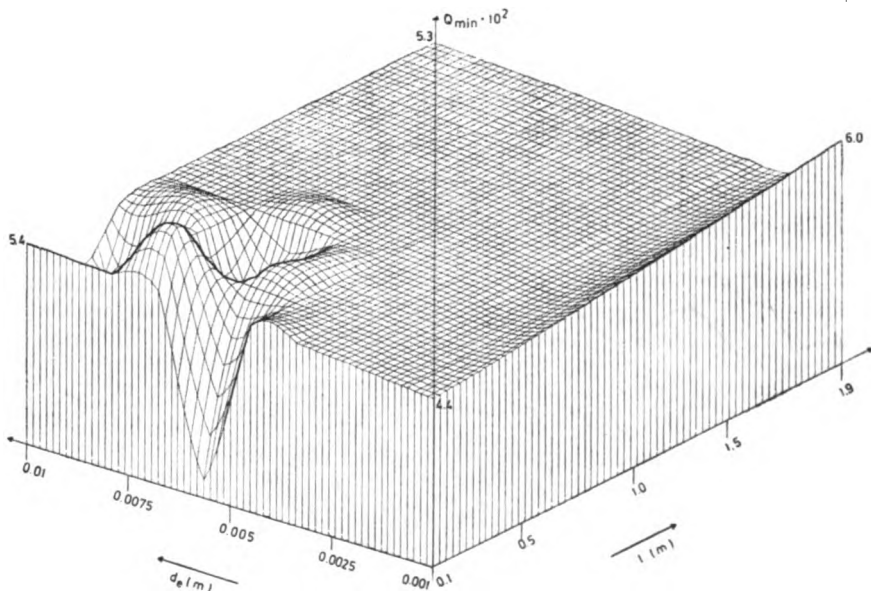


Fig. 8. Dependence of the minimal Q value on the cell design parameters l and d_e . Other parameters same as in Fig. 4.

The disturbances seen in some figures have no physical significance, but are due to saving computer time at three points.

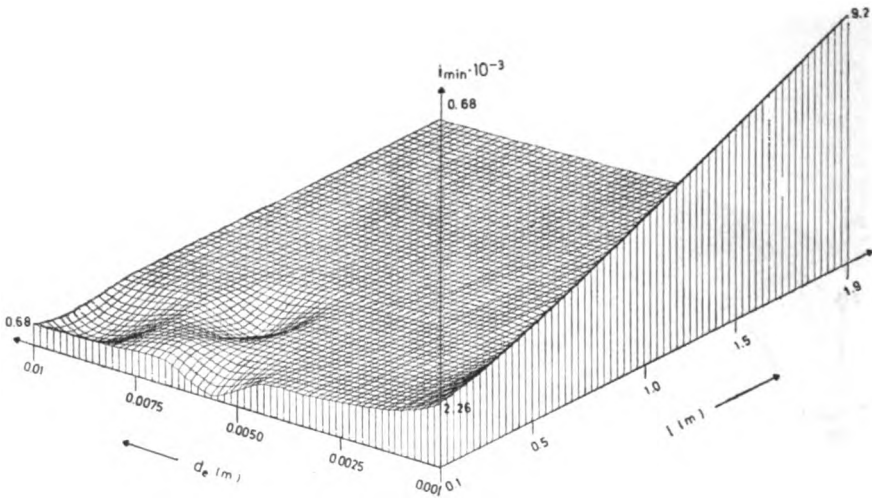


Fig. 9. Dependence of the optimal average current density on cell design parameters. Other parameters same as in Fig. 4.

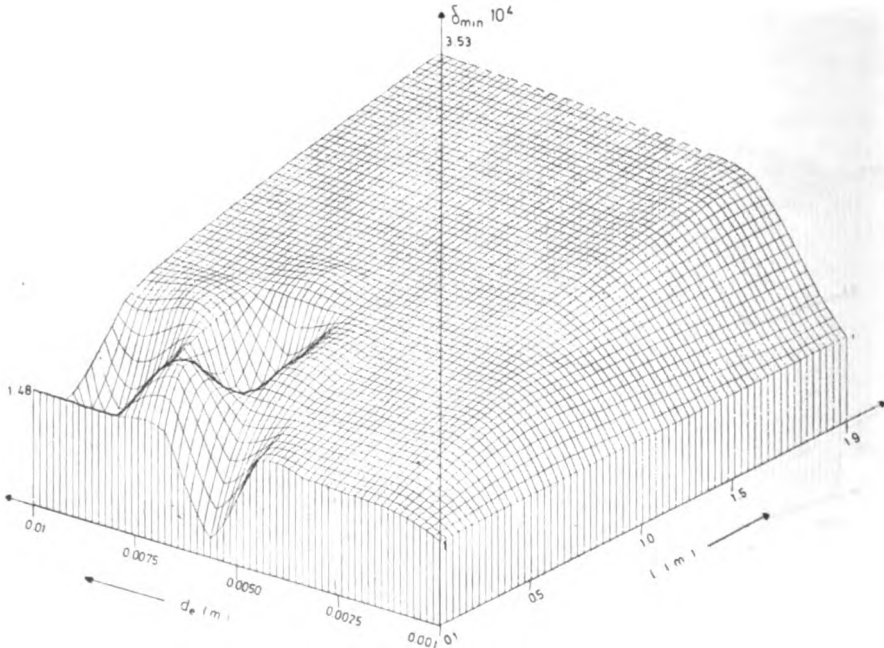


Fig. 10. Dependence of the optimal average diffusion layer thickness on cell design parameters. Other parameters same as in Fig. 4.

It is interesting to note that changes in Q_{min} values are in no case as large as are the changes in the independent variables. This is due to the fact that the optimal i and δ values adjust accordingly as to compensate those changes as seen in Figs. 5 and 6, as well as in 9 and 10.

Still, changes in the cost of product with changes in cell design parameters d_e and l , are not insignificant, and a proper cell design should therefore imply their optimization for the given set of other parameters. The effects of d_e and l are seen to be inter-dependent. Thus, at large d_e (e. g. 1 cm) the minimized cost, Q_{min} , slightly decreases with increasing l , while at small d_e (e. g. 1 mm) the trend is opposite.

The effect of cell design parameters on optimum values of i , as seen in Fig. 9, is quite marked. Considering the effect i has on Q (cf. Fig. 4), care should be exercised, when running the process in a cell of optimized design, not to move away from the optimum i , for that can easily destroy the effect of design optimization.

Similar is the situation with δ , as seen in Fig. 10. A sudden fall of Q_{min} at high l , towards an l -independent value (of 10^{-4} m) is due to the restriction $\delta < \alpha d_e$, since at small d_e values the hydrodynamic boundary layer thickness becomes comparable to the former.

In conclusion one should say that the results of the application of the optimization procedure presented here, demonstrate that a useful tool is obtained in the former, not only for assuring the optimum conditions of operation of a reactor at hand for performing a given electrochemical process but also for comparing virtues and vices of different type of reactors in a particular application.

An analysis of different types of reactors for this same application is being undertaken.

Acknowledgement: The author is indebted to Dr. M. Đorović for the mathematics rendering eqs. (67) and (68) as well as for computer calculations.

LIST OF SYMBOLS AND VALUES OF THE PARAMETERS EMPLOYED IN THE CALCULATIONS

		used value
a	— constant factor in the unit price of the building	1
α	— ratio of the diffusion layer thickness to the hydrodynamic boundary layer	0.1
$\alpha_{a(c)}$	— anodic (or cathodic) transfer coefficient	0.5
b	— factor of increasing the unit price of the building with height	—
$C^0_{a(c)}$	— bulk concentration of the reactant in the anodic (or cathodic) reaction	$a: 10^5$ (mol/m ³) $c: 10^2$ (mol/m ³)
C	— the price of the reactor	—
$d_{a(c)}$	— the thickness of the anode (or cathode)	2×10^{-3} (m)
d_e	— the thickness of the electrolyte (interelectrode distance)	var. $0.5 - 5 \times 10^{-3}$ (m)
$\delta_{a(c)}$	— the diffusion layer thickness at the anode (or cathode)	opt.*
$D_{a(c)}$	— the diffusion coefficient of species reacting at anode (or cathode)	3.6×10^{-6} (m ² /h)

* to be optimized

η_F	— the faradaic efficiency	1
η_M	— the material yield	1
η_e	— viscosity coefficient of the electrolyte	10^{-3} (kg/ms)
$E_{a(c)}$	— electrode potential of the anode or cathode	—
$E_{Ra(c)}$	— reversib. electrode potential of the anodic (or cathodic) reaction	a: 1.23 (V) c: 0 (V)
$E_{0, a(c)}$	— extrapolated electrode potential to zero current	—
$E_{1/2, a(c)}$	— the half-wave potential at the anode (or cathode)	—
E_F, E'_F	— faradaic energy per unit weight of product and faradaic power resp.	—
E_P, E'_P	— pumping energy per unit weight of product and pumping power resp.	—
E_T, E'_T	— thermal energy per unit weight of product and thermal power	—
F	— Faraday constant	26.8 (Ah/mol)
F	— friction force for the flow of electrolyte	—
g_B	— bus bar weight per unit current flowing through the cell	0
G_R	— the weight of the reactor	—
G_P	— the weight of product per unit time	—
$(G_P)_{\text{theor.}}$	— theoretical weight of product per unit time at 100% faradaic efficiency	—
G_C	— the weight of the reactor casing	0
G_B	— the weight of the bus bars	—
G_V	— the weight of the pumping equipment	—
G_T	— the weight of the cooling plant	—
H	— cost of space needed for the reactor	—
H_F	— cost of floor area	—
H_B	— cost of building	—
	— current density in a parallel plate cell	opt.*
$i_{a(c)}$	— current density at the anode (or cathode)	—
$i_{0, a(c)}$	— exchange current density for the anodic and cathodic process resp. (calc. as $k_{a(c)}/C_{a(c)}^0$)	—
$i_{L, a(c)}$	— the diffusion limiting current density at the anode (or cathode)	—
I	— total current at the electrodes in a parallel plate cell	—
$I_{a(c)}$	— total current at the anode (or cathode)	—
$I_{L, a(c)}$	— the diffusion limiting current at the anode (or cathode)	—
I_{BP}	— the by-pass current in bipolar reactors	—
k_I	— constant taking into account terms under which capital is obtained and inverse time of life of the reactor	5.8×10^{-5} (h ⁻¹)
k_F	— ratio of the cell floor to the total floor area used by the plant	—
k_B	— ratio of the cell volume to the total volume of the building used by the plant	—
k_v	— ratio of the cell height to the height of the building housing it	—
$k_{a(c)}$	— the rate constant of the anodic (or cathodic) process at the standard potential	a: 3.7×10^{-12} c: 3.7×10^{-11}
k_P, k'_P	— weight and volume of the pumping equipment per unit power resp.	0
k_T, k'_T	— weight and volume of the cooling plant per unit cooling power.	0
κ_B	— specific conductivity of the bus bar metal	—
κ_e	— specific conductivity of the electrolyte	10 ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$)
K_1, γ	— constants in the figure of merit defined by eq. (56) to (62)	—
l	— electrode length	var: 0.1 – 2 (m)
M	— molecular weight of the product	108
n	— number of electron exchanged per molecule of product	1
$n_{a(c)}$	— number of electrons exchanged in the anodic (or cathodic) reaction per molecule of reactant	a: 1 c: 1
N	— number of cells stacked between the bus-bars	—

P	— productivity of the reactor (amount of product per unit time)	—
pV	— specific productivity of the reactor per unit volume	—
Δp	— pressure head for forcing the electrolyte through a parallel plate cell	—
qR	— price of the reactor per unit weight	var. 0.01–1 (\$/kg)
qF	— cost of the floor per unit area	—
qB	— cost of the building per unit volume	—
qH	— complex cost of space defined by eq. (8)	var. 10–100 (\$/m ³)
qE	— cost of unit of electrical energy	var. 0.01–0.1 (\$/kWh)
qT	— cost of unit of thermal energy	var. 0.01–0.1 (\$/kWh)
Q	— the figure of merit (cost of product at the exit from the reactor)	opt.*
Q_I	— depreciation cost per unit weight of product	—
Q_M	— cost of material per unit weight	—
$(Q_M)_0$	— theoretical cost of material per unit weight of product at 100% material yield	—
Q_E	— cost of energy per unit weight of product	—
$\rho_{a(c)}$	— density of the anode (or cathode) material	$a: 24.4 \times 10^3$ (kg/m ³) $c: 11.2 \times 10^3$ (kg/m ³)
ρ_e	— density of the electrolyte	10^3 (kg/m ³)
ρ_B	— density of the bus-bar metal	—
R	— universal gas constant	2.3×10^{-3} (Wh/mol K)
R_F	— the total faradaic resistance of the two electrodes in the cell	—
$R_{F, a(c)}$	— the total faradaic resistance of the ρ node (or cathode)	—
$R_{F, a(c)}^0$	— faradaic resistance per unit area of the anode (or cathode)	—
R_e	— total electrolyte resistance between the electrodes in the cell	—
R_e^0	— electrolyte resistance per unit electrode area in a parallel plate cell	—
R_B	— the bus-bar resistance	—
s	— cross-sectional area of the bus-bars	—
$S_{a(c)}$	— total electrode surface area of the anode (or cathode)	—
S	— total electrode surface area in a parallel plate cell	—
T	— absolute temperature	300 (K)
v	— flow rate of the electrolyte	—
V_R	— total cell volume	—
V_P	— volume of the pumping equipment	—
V_T	— volume of the cooling plant	—
V	— cell voltage at a given current density	—
V_i	— cell voltage decreased by that required by the thermodynamics	—
V_0	— cell voltage extrapolated to zero current density	—
u	— linear flow velocity in between the electrodes	—
x_R, z_R	— horizontal dimensions of the reactor	—
y_R	— vertical dimension of the reactor	—
y_0	— length of insulated part of the electrodes in bipolar parallel plate cells	3×10^{-2} (m)

ИЗВОД

УПОРЕДНА АНАЛИЗА ВАЉАНОСТИ РАЗНИХ ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИХ РЕАКТОРА.
I. СТАЦИОНАРНА ЂЕЛИЈА СА ПАРАЛЕЛНИМ ЕЛЕКТРОДАМА

АЛЕКСАНДАР Р. ДЕСПИЋ

Технолошко-механички факултет Универзитета у Београду, П. бр. 494, 11001 Београд

Приказан је оптимизациони поступак за индустријске електрохемијске реакторе (електролизере) који се може користити за три различите сврхе: а) за налажење оптималне густине струје и оптималног протока електролита за дате техничке и економске услове вођења процеса; б) за налажење оптималних конструктивних параметара ћелије за дати процес и дате економске услове; с) за упоређивање квалитета разних типова реактора у датим условима примене.

За критеријум ваљаности, Q , који треба да буде минимизиран у овом оптимизационом поступку узета је цена коштања јединице тежине производа на изласку из реактора.

Изведена је једначина за Q која узима у обзир (а) процесне параметре, (б) параметре конструкције ћелије и (с) економске параметре. Када се они дефинишу, добија се зависност Q од густине струје и дебљине дифузионог слоја (која одражава проток електролита). Оптимална дебљина дифузионог слоја добија се решавањем полинома 12-ог реда. Ово омогућава налажење оптималне густине струје, а са ове две величине добија се минимална вредност Q .

Поступак је примењен на оптимизацију електрохемијске синтезе најлона 6,6. Приказана је зависност минималне Q вредности од међуелектродног растојања, дужине електрода, јединичне цене коштања простора који заузима постројење и цене јединице електричне енергије.

(Примљено 24. маја 1977)

REFERENCES

1. C. Wagner, *Advanc. Electrochem. Electrochem. Eng.*, **2**, 1 (1962)
2. A. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 2046 (1971)
3. N. Ibl, "Topics of Electrochemical Engineering", Plenary Lecture at Electrochem. Eng. Symp., Univ. of Newcastle-upon-Tyne 1971
4. D. L. Schweg, T. Z. Fahidy, *Chem. Ind.*, **380** (1975)
5. D. J. Pickett, *Ibid.*, 374 (1975)
6. K. J. Vetter, "Elektrochemische Kinetik", Springer Verlag, Berlin 1961; J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry", Vol. 2, Plenum Press, New York 1973
7. H. Schlichting, "Boundary Layer Theory", 4th Ed., McGraw-Hill, New York 1960
8. M. Baizer, *Chem. Eng.*, **70**, No. 10, 69 (1963); cf. also J. H. Prescott, *Ibid.*, **72**, No. 11, 238 (1965)

REDUCTION OF Bi(III) AT A MERCURY ELECTRODE IN AN ACIDIC MEDIUM

MILJAN G. PJEŠČIĆ

Faculty of Engineering, University of Titograd, 81000 Titograd

and

MILENKO V. ŠUŠIĆ and DRAGICA M. MINIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, 11001 Belgrade

(Received 20 January 1977; revised 18 May 1977)

The reduction process $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}$ at a Hg electrode from HCl solutions has been found by polarographic and cyclic voltammetric methods to be irreversible within the pH range 1.30–3.40. As pH decreases the reversibility of the process increases, so that at low pH the process becomes completely reversible. The kinetic parameters ω_{1a} and k^0 have also been determined by the above mentioned methods and thus a reduction mechanism is proposed on the basis of the results obtained

INTRODUCTION

Trivalent Bi has polarographically been investigated rather extensively, mainly from the analytical point of view. For instance, well defined bismuth waves suitable for analytical determinations have been obtained from HNO_3 , HCl and H_2SO_4 solutions¹. Lingane² and Swinehart *et al.*³ recommend tartaric solutions for the determinations of bismuth beside lead, cadmium and copper, while Yamaushi⁴ recommends H_3PO_4 as supporting electrolyte. Masachi⁵ and Tsuiki⁶ give similar advice. Bond⁷ has studied the behaviour of bismuth in HClO_4 , HNO_3 and HCl solutions by polarographic method using direct and alternating currents. He has shown that bismuth forms with perchlorate ions a complex compound, with nitrate ions a very unstable complex, while its combination with chloride ions (1–10 M) gives rise to rather stable complex compounds BiCl^{2+} , BiCl_2^+ , BiCl_3 , BiCl_4^- , BiCl_5^{2-} and BiCl_6^{3-} . All the above mentioned studies are of analytical character, hence the purpose of our work was to determine the kinetic parameters and propose a mechanism of reduction of Bi(III) at a mercury electrode in acidic chloride solutions.

EXPERIMENTAL

Apparatus and Reagents

Measurements were made on a Copenhagen PO 4 d polarograph, a Beckman 30 electroscan and a Beckman pH-meter. The Bi(III) solution was prepared by dissolving metallic bismuth in HNO_3 and HCl. The pH of the solution was adjusted by a KOH solution. All the chemicals used were analytical reagent grade (Carlo Erba). Gelatine was used as peak suppressor. The drop time was 2.5 s, while the mercury flow rate was 3.5 mg s^{-1} . Experiments were performed at room temperature (20°C).

RESULTS

Our polarographic measurements have shown, in agreement with data from the literature¹⁻⁷, that Bi (III) from HNO₃ and HCl solutions is reduced to metal state. The half-wave potential, as well as the rate constant, is independent of pH over the range 1.30–3.40 (Fig. 1). This indicates that hydrogen ions are not

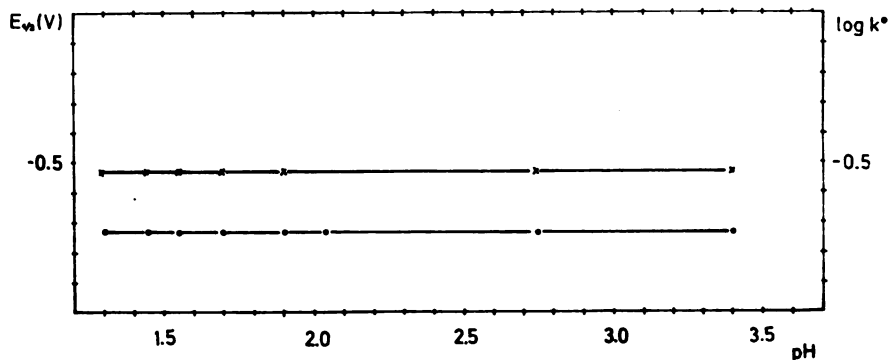


Fig. 1. Dependence of the half-wave potential and k^0 on pH for Bi (III) in a HCl solution; o— $E_{1/2}$ as a function of pH; x— $\log k^0$ as a function of pH.

involved in the electrode reaction within the quoted pH range. By an analysis of polarographic waves, as well as by cyclic voltammetric method, it has been established that the process of reduction is irreversible. As pH decreases the process of Bi (III) reduction is getting more and more reversible, so that at low pH (<1) the process becomes quite reversible. The wave height slightly decreases with increasing pH over the quoted range because of hydrolysis. From an analysis of polarographic

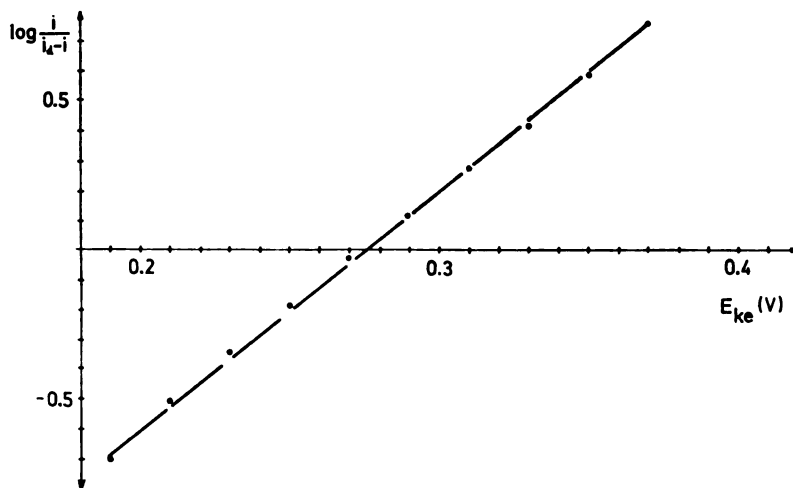


Fig. 2. A plot of E_{ke} versus $\log \frac{i}{i_d - i}$ for Bi (III) in a HCl solution at pH=1.55.

waves ⁸ it has been found that $\Delta E/\Delta \log \frac{i}{i_d - i} = 0.123 \text{ V}$ (Fig. 2), whence it follows that $\alpha = 0.44$, since $n_a = 1$.

Using the technique of cyclic voltammetry ^{9,10} it has been established that the process of reduction of Bi(III) at a mercury electrode is irreversible, since the potential difference between anodic and cathodic peaks at all polarization rates is larger than 19 mV — a value predicted theoretically for a three-electron reversible process. As polarization rate increases, so do i_p and E_p (i_p is peak current, and E_p is peak potential), hence from experimental data by means of the expression

$$i_p = 0.227 n F A C_0 k^0 \exp \left[\frac{n_a F}{RT} (E_p - E^0) \right] \quad (1)$$

it has been found that $\Delta \log i_p / \Delta E_p = 6.8$ (Fig. 3), *i. e.* that $\alpha n_a = 0.41$. From polarographic waves recorded at maximum currents (Fig. 4) it has been found that for the first third of the wave

$$\Delta E / \Delta \log i = 126 \text{ mV}. \quad (2)$$

According to diagnostic criteria for the determination of the mechanism of electrode reaction ^{12,13}, if the slope $\Delta E / \Delta \log i$ is 120 mV, the first step of the process is a slow one. From the foregoing, it follows that in the reduction of bismuth from

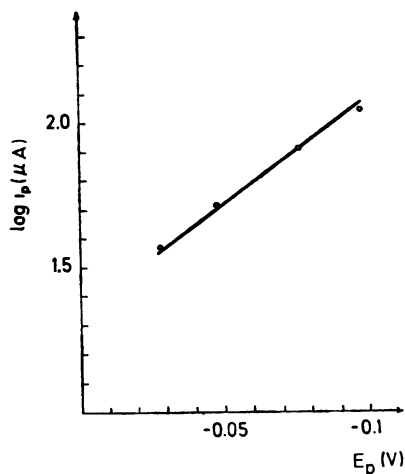


Fig. 3. A plot of $\log i_p$ versus E_p for Bi(III) in a HCl solution at $pH=2.0$.

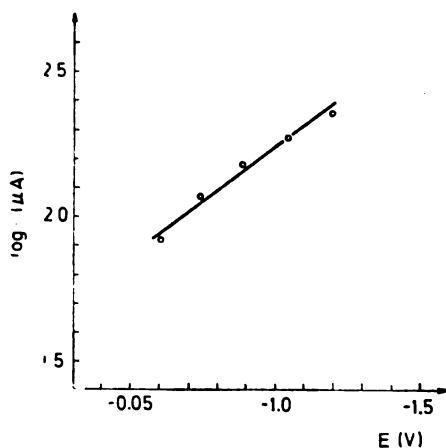


Fig. 4. A plot of $\log i$ versus E for Bi(III) in a HCl solution at $pH=1.4$.

a HCl solution at a mercury electrode the first step is slow and, consequently, it is this step that determines the kinetics of the electrode process of reduction. The Bi(III) waves were recorded at different concentrations, and currents were measured at a potential of 150 mV. On the basis of these measurements a straight line of $\log i$ as a function of $\log C_{Bi}$ was drawn (Fig. 5). The slope of this curve is $\Delta \log i /$

$\Delta \log C_{Bi} = 0.7$, which demonstrates that the electrochemical process is a first-order reaction. From the above presented results it follows that Bi (III) from HCl

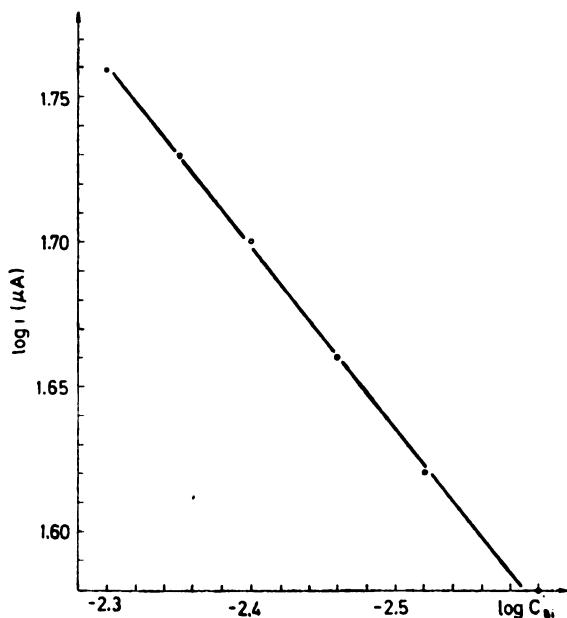
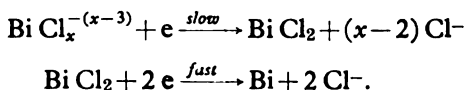


Fig. 5. A plot of $\log i$ versus $\log C_{Bi}$ in a HCl solution at $pH=2.0$.

solutions at a bismuth concentration $C_{Bi} < 1 M$ in the pH range 1.30–3.40 is reduced by the following mechanism:



ИЗВОД

РЕДУКЦИЈА ВИ (III) НА ЖИВИНОЈ ЕЛЕКТРОДИ У КИСЕЛОЈ СРЕДИНИ

МИЉАН Г. ПЈЕШЧИЋ

Технолошки факултет Универзитета у Титограду, 81000 Титоград

и

МИЛЕНКО В. ШУШИЋ и ДРАГИЦА М. МИНИЋ

Природно-математички факултет Универзитета у Београду, 11001 Београд

Извршено је испитивање електрохемијског понашања ВИ (III) у раствору хлороводоничне киселине на живиној електроди у интервалу pH 1,3–3,4. Показано је да је процес редукције ВИ (III) до метала иреверзибилан изузев на $pH < 1$. Нађени су кинетички параметри α_n и k° и показано да је размена првог електрона најспорији процес. Предложена еј схема електродне реакције.

(Примљено 20. јануара 1977; ревидирано 18. маја 1977)

REFERENCES

1. I. Kolthoff, J. Lingane, "Polarography", Interscience Publishers, New York, London 1952
2. J. Lingane, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 585 (1943); **16**, 147 (1944)
3. D. Swinehart, A. Garrett, W. MacNevin, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 729 (1943)
4. S. Yamaushi, *Bunseki Kagaku*, **15**, 5 (1966); [*Chem. Abstr.*, **66**, 16263 n]
5. G. Masachi, H. Masao, J. Daido, *Nippon Kagaku Zasshi*, **91**, 345 (1970); [*Chem. Abstr.*, **73**, 41219 d]
6. M. Tsuike, *Denki Kagaku*, **28**, 687 (1960); [*Chem. Abstr.*, **55**, 26788 c]
7. M. Bond, *Electrochim Acta*, **17**, 769 (1972)
8. L. Meites, Y. Israel, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4903 (1963)
9. S. Polcyn, I. Shain, *Anal. Chem.*, **38**, 370 (1966)
10. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964)
11. L. Meites, "Polarographic Techniques, Irreversible Processes", John Wiley and Sons, New York-London-Sydney 1965, pp. 232-253
12. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry", Vol. 2, Plenum Press, New York 1970, p. 1081
13. B. Lovreček, I. Mekjavić, *Electrochim. Acta*, **14**, 301 (1969)

DIE pH-ABHÄNGIGKEIT DER ADSORPTION VON SAUERSTOFF AUS WÄSSERIGEN PERCHLORATLÖSUNGEN AN SILBER BEI OFFENEM STROMKREIS

HERIBERT GRUBITSCH und VLADAN J. ZLATANOVIĆ

Institut für anorganisch-chemische Technologie und Analytische Chemie der Technischen Universität in Graz, und Fakultät für Technologie und Metallurgie, Universität in Skopje

(Eingegangen 11 Juni 1976)

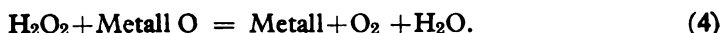
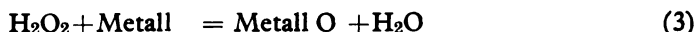
Es wurde die spontane Adsorption von O_2 aus sauerstoffgesättigten, wässrigen Perchloratlösungen an Silber in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit bei verschiedenen pH-Werten der Elektrolyten und mittels kathodischer Ladekurven galvanostatisch untersucht. Die Sauerstoffadsorption nimmt mit steigendem pH-Wert des Elektrolyten zu, besitzt im neutralen pH-Bereich ein Maximum. Ein zweites Maximum erreichen die Meßwerte im stark alkalischen pH-Bereich, dieser Anstieg wird jedoch wahrscheinlich durch eine OH^- -Ionenadsorption vorgetäuscht. Die Doppelschichtkapazität ist unabhängig von der adsorbierten O_2 -Menge, aber stark abhängig von dem pH-Wert des Elektrolyten. Die Doppelschichtkapazität besitzt im neutralen pH-Bereich ein Minimum. Je nach pH-Bereich, zeigen die galvanostatischen Ladekurven ein oder zwei Reduktionsplateaus, die einer O_2 - bzw. H_2O_2 -Reduktion entsprechen. Diese Erscheinung ist im neutralen pH-Bereich am besten zu beobachten. Es wird angenommen, dass im neutralen pH-Bereich mehr H_2O_2 entsteht. Das Ruhepotential der O_2 -gesättigten Silberoberfläche nimmt pro pH-Einheit um 15 mV zu negativeren Werten ab. Die Resultate zeigen daß der Sauerstoff an Silber in sauerstoffgesättigten, wässrigen Elektrolyten bei offenem Stromkreis in molekularer Form adsorbiert wird, bzw. daß bei Reduktion des adsorbierten Sauerstoffes und des als Zwischenprodukt entstehenden H_2O_2 vier Elektronen teilnehmen.

PROBLEMSTELLUNG

Bei der kathodischen Reduktion von molekularem Sauerstoff an Silber² wird H_2O_2 als Zwischenprodukt gebildet. Daher können zwei Elektrodenbruttoreaktionen auftreten:



Die kathodischen Polarisationskurven¹ zeigen, daß bei Sauerstoffreduktion an Silber zwei Reduktionsplateaus entstehen, die mit der Reduktion nach Gl. 1 und 2 erklärt werden können. Silber katalysiert allerdings den H_2O_2 -Zerfall^{2,3}, daher ist die Konzentration des H_2O_2 nach Reduktion von Sauerstoff sehr klein. Nach der Gl. (1) bildet sich H_2O_2 und unter der kathodischen Wirkung des Metalls, bzw. Silber, erfolgt nach²:



Die weitere Reduktion des Sauerstoffzerfalls kann wieder nach Gl. (1) verlaufen. Daher kann das System Silber — Sauerstoff wie eine Sauerstoffredoxelektrode betrachtet werden.

Es wird vermutet, dass im Verlauf der Sauerstoffreduktion Zwei — bzw. Vierelektronenprozesse stattfinden ⁴⁻⁷.

Nach Bagotskii u. a. ⁴ verläuft die Reduktion des Sauerstoffs in schwach sauren Lösung als Zweielektronenprozeß. Es ist festgestellt worden, daß in einem breiten pH — Bereich drei Elektronen an dem Prozeß teilnehmen. Dæs erklärt man mit der Möglichkeit, daß gleichzeitig Zwei- und Vierelektronenprozesse in Verhältnis 1 : 1 stattfinden. Die Zahl der Elektronen, die in neutraler Lösung an einem Elektrodenprozeß teilnehmen, ändert sich mit der Geschwindigkeit der Potentialänderung. Diese Erscheinung wurde mit der Vergrößerung der Geschwindigkeit der H₂O₂ — Bildung und gleichzeitig mit der Vergrößerung des Elektrodenpotentials erklärt.

Man hat festgestellt ³, daß molekularadsorbierter Sauerstoff bei kleinen Stromdichten reduziert wird, während erst bei grösseren Stromdichten in atomarer Form adsorbierter Sauerstoff reduziert wird.

Bisher wurden vor allem die anodischen Oxidschichten auf Silber in wässrigen, alkalischen Lösungen untersucht. Man hat nur spärliche Informationen über das System Silber-Sauerstoff in wässrigen, sauerstoffgesättigten Elektrolyten mit verschiedenen pH Werten bei offenem Stromkreis. Deshalb wurde eine Untersuchungsserie der spontanen Sauerstoffadsorption an Silber in Abhängigkeit vom pH Wert der Elektrolyten durchgeführt.

EXPERIMENTELLES

Die Versuche wurden in einer Meßzelle aus Pyrexglass von etwa 400 ml Inhalt bei 25°C durchgeführt. Die Elektrolytlösungen wurden aus tridestilliertem Wasser (Quarzapparat) und p. a. Chemikalien Merck bzw. Fluka hergestellt. Die entsprechenden Sauerstoffkonzentrationen wurden durch Einleiten hochgereinigter Sauerstoff-Stickstoffgemische eingestellt.

Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsanordnung gibt Rädlein²⁴. Die Arbeitselektrode (AE), auf der die Sauerstoffadsorption und die Bestimmung des adsorbierten Sauerstoffs durch Reduktion untersucht wurde, bestand aus einem Zylinder aus 99,9% Ag (Oegussa, Graz, Austria). Der Silberzylinder wurde in einem Teflonhalter befestigt und mit „Plastic Epoxide“ (F. Bühler, Nr. 20-8130-8132) eingekittet. Vor dem Einsatz in die Zelle, wurde die Arbeitselektrodenoberfläche mit 600-er CSi — Naßschleifpapier (Carbimet 600, F. Bühler) geschliffen und dadurch aktiviert. Es wurde keine oxidierende Nachbehandlung der Elektrodenoberfläche angeschlossen, um die Entstehungen von Sauerstoff-Chemisorptionsschichten zu vermeiden. Die auf der Ag - Oberfläche durch die Schleifbehandlungen an Luft gebildeten O₂ - Adsorptionsschichten können durch Vorpolarisation leicht entfernt werden, im Gegensatz zu Phasenoxiden ⁸⁻¹⁰. Die damit erhaltenen Resultate sind gut reproduzierbar ^{11, 12}. Die geometrische Elektrodenoberfläche betrug 1,13 cm².

Es wurde ein 1,1 Elektrolytssystem gewählt, das möglichst schwach komplexbildend ist und gleichzeitig keine spezifisch adsorbierbaren Komponenten enthält. Diesen Forderungen entspricht das System Na⁺, H₃O⁺, ClO₄⁻ und OH⁻. Die Ionenstärke betrug immer 1. Diese hohe Ionenstärke wurde gewählt, um den Ohmschen Spannungsabfall gering, und die Aktivitätskoeffizienten des Hydronium-Ions und des gelösten Sauerstoffs möglichst konstant zu halten.

Es wurden potentiokinetische und galvanostatische Untersuchungen durchgeführt. Die ersteren dienten zur Feststellung der Versuchsbedingungen, die endgültige Meßserie wurde mit Hilfe der galvanostatischen Methode durchgeführt.

Bei der Aufnahme der Strom-Spannungskurven tritt die Potentialänderung kontinuierlich (20 mV pro min) auf. Die Stromänderung tritt so schnell auf, daß schon vor dem nächstem Potentialschritt ein Quasigleichgewicht erreicht wird.

Zur Durchführung eines Versuches wurde zunächst das gereinigte Gas eine Stunde lang in den Elektrolyten eingeleitet. Nach dieser Zeit ist der Elektrolyt mit Sauerstoff gesättigt ¹².

Um die richtige Einstellung des oxidfreien Ausgangszustandes der Silberoberfläche für die nachfolgenden Sauerstoffadsorptionsmessungen zu erreichen, wurde der Meßzyklus in zwei Teilen durchgeführt: Vorpolarisation und Meßpolarisation. Das Ruhepotential der Silberelektrode wurde zunächst 10 min lang in dem sauerstoffgesättigten Elektrolyten registriert. Dann wurde kathodisch mit -2 mA/cm^2 vorpolarisiert und das Potential des Wendepunktes (WP), der sich mit der Elektrolytzusammensetzung ändert, bestimmt. Durch Änderung der Impulsdauer wird dann die Vorpolarisation so eingestellt, dass kathodisch genau bis zum Wendepunkt reduziert wird ¹⁴. So erhält man eine von Sauerstoff freie Elektrodenoberfläche.

Nach Erreichen des WP wird der Stromkreis eine Minute geöffnet, in dieser Zeit adsorbiert sich Sauerstoff auf dem Silber, der durch den folgenden kathodischen Meßimpuls von -25 mA/cm^2 reduziert wird. Dieser Zyklus wurde 10 mal wiederholt, und dann erst wurde mit der eigentlichen galvanostatischen Meßserie begonnen.

Bei der Vorpolarisation wurde kein anodischer Stromimpuls angewendet, im Gegensatz zu vorhergehenden Arbeiten ^{12, 14-16}. Der Grund dafür ist, daß bei der vorliegenden Arbeit die Entstehung von schwer reduzierbaren Phasenoxyden vermieden werden sollte, um das Vorliegen einer Sauerstoff-freien und unveränderten Silberoberfläche zu Beginn der Adsorption sicherzustellen.

Die Meßserie erstreckt sich auf Adsorptionszeiten von 1 bis 1800 s, wobei vor jeder Messung bis zum WP vorpolarisiert wurde. Die Zeit - Potentialkurve der galvanostatischen Reduktion des adsorbierten Sauerstoffs wurde auf dem Oszillographenschirm gespeichert und photographiert ²⁰. Zur ermittlung der zur Reduktion des Sauerstoffs verbrauchten Strommenge Q_0 muß von der gesamten geplanten die zur Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht benötigte Strommenge $C_D E$ abgezogen werden:

$$Q_0 = i t - C_D E$$

Die so berechnete Coulomb - Menge Q_0 ist proportional der Menge des adsorbierten Sauerstoffs.

Um die Subtraktion von $C_D E$ durchführen zu können, muß C_D für Silber in allen verwendeten Elektrolyten bekannt sein. Die publizierten Doppelschichtkapazitätswerte, ^{11, 17-19} die sehr stark voneinander abweichen, werden neu bestimmt; ein Großteil der nötigen C_D - Werte wurde unseres Wissens noch nie gemessen, so daß eine vollständige Meßserie der Doppelschichtkapazität von Silber bei allen Versuchsbedingungen durchgeführt werden mußte.

Von den verschiedenen Methoden ¹⁶ der Bestimmung der Doppelschichtkapazität wurde die galvanostatische ausgewählt ^{20, 21}.

MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Ergebnisse der Messung der Doppelschichtkapazität sind in Tafel I und Abb. 1 und 2 dargestellt.

TAFEL I

Doppelschichtkapazität von geschliffenen Ag-Oberflächen in Elektrolytlösungen H_3O^+ , Na^+ , ClO_4^- , OH^- der Ionenstärke 1, in Abhängigkeit vom pH-Wert.

pH	C_D ($\mu\text{F/cm}^2$)
-0,25	57,10
0,85	63,10
1,60	41,65
3,25	38,92
5,90	10,96
11,20	33,26
12,00	52,41
13,05	63,63
14,20	124,14

Es zeigt sich, daß die Doppelschichtkapazitätswerte unabhängig von der Adsorptionsdauer und daher auch von der Menge des adsorbierten Sauerstoffs sind. Dagegen kann wie erwartet eine Abhängigkeit der Doppelschichtkapazität vom pH-Wert festgestellt werden, wobei die kompetitive Adsorption von Wasser bzw. Hydroxylionen einen wesentlichen Einfluß haben dürfte.

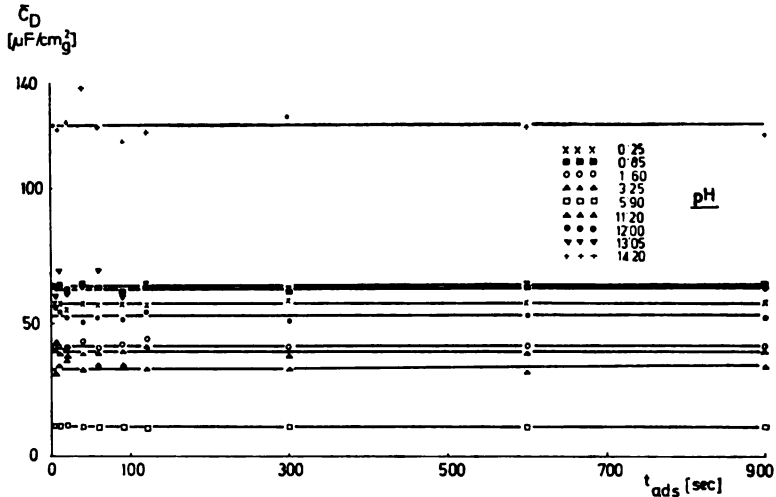


Abb. 1. Doppelschichtkapazität in Abhängigkeit von der Adsorptiondauer für verschiedene pH-Werte, Ionenstärke 1, luftgesättigte Lösung bei 1 at, 25°C, bezogen auf einen cm² geometrischer Oberfläche.

Wenn man Abb. 2 und Abb. 3 vergleicht, ist festzustellen, daß das Doppelschichtkapazitätsminimum dem Ladungsmaximum im neutralen pH — Bereich entspricht.

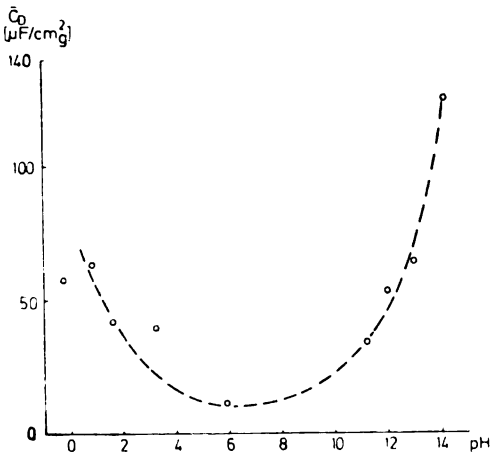


Abb. 2. Doppelschichtkapazität (Tafel I) in Abhängigkeit von pH bezogen auf einen cm² geometrischer Oberfläche.

Dieser Verlauf der Kurve adsorbierte Sauerstoffmenge/ pH erklärt sich aus der Adsorptionskonkurrenz der pH-bestimmenden Hydronium- bzw. Hydroxylionen mit den gelösten Sauerstoffmolekülen. Im neutralen Bereich ist die Konzentration

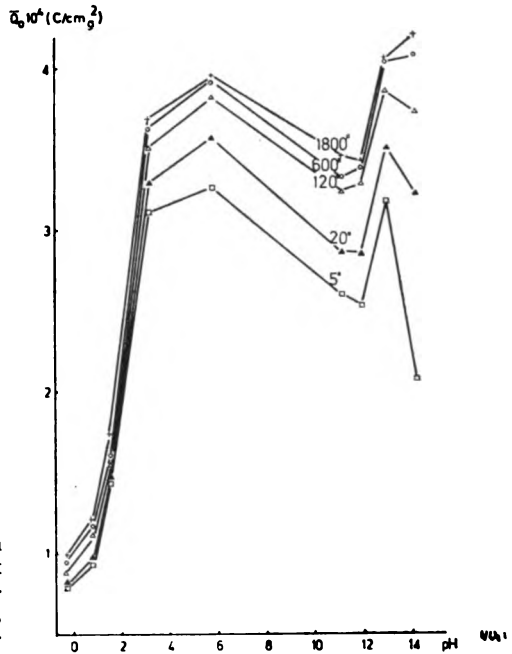


Abb. 3. Sauerstoffaufnahme, ausgedrückt in der äquivalenten Ladung, in Abhängigkeit vom pH-Wert, Adsorptionsdauer als Parameter. Ionenstärke 1, luftgesättigte Lösung, 25°C, bezogen auf die geometrische Oberfläche.

dieser Ionen kleiner als die des Sauerstoffs, der daher auf der nahezu von H₃O⁺ bzw. OH⁻ freien Silberoberfläche optimal adsorbieren kann. Die große Zunahme der Doppelschichtkapazitäten im stark alkalischen Elektrolyten könnte sich durch mögliche Hydroxylionen-Adsorption erklären ¹¹.

Für die Berechnungen der adsorbierten Sauerstoffmengen wurden Doppelschichtkapazitäten entsprechend Abb. 2 und Tafel I zugrunde gelegt.

Die Belegung der Silberoberfläche mit Sauerstoff nimmt mit steigenden pH-Wert des Elektrolyten zu und erreicht im neutralen Bereich ein Maximum, im schwach alkalischen Bereich nimmt sie wieder ab. Im stark alkalischen Bereich nimmt die Belegung wieder stark zu, um ein zweites Maximum bei pH 14,20 zu erreichen (Abb. 3). Wie schon erwähnt, entspricht das Doppelschichtkapazitätsminimum dem Ladungsmaximum im neutralen pH-Bereich.

Der Wiederanstieg der Kurve im stark alkalischen Bereich erklärt sich wahrscheinlich durch Einwirkung der OH⁻ - Ionen ¹¹. Durch die Oxidation von Silber mit Sauerstoff wird bei größerer OH⁻ - Ionenkonzentration Ag₂OH bzw. Silberoxid-Bildung ermöglicht. Dadurch wird eine größere Ladungsmenge verbraucht und die Sauerstoffadsorption scheinbar größer als die im neutralen Bereich bzw. im schwach alkalischen Bereich.

Die erhaltenen Q₀-t_{ads} Kurven kann man über einen großen Bereich der Adsorptionszeit t_{ads} durch Geraden in halblogarithmischer Auftragung darstellen.

Wie aus Abb. 4 hervorgeht, kann die adsorbierte Sauerstoffmenge bzw. äquivalente Ladungsmenge analytisch durch:

$$Q_0 = A - B \log t$$

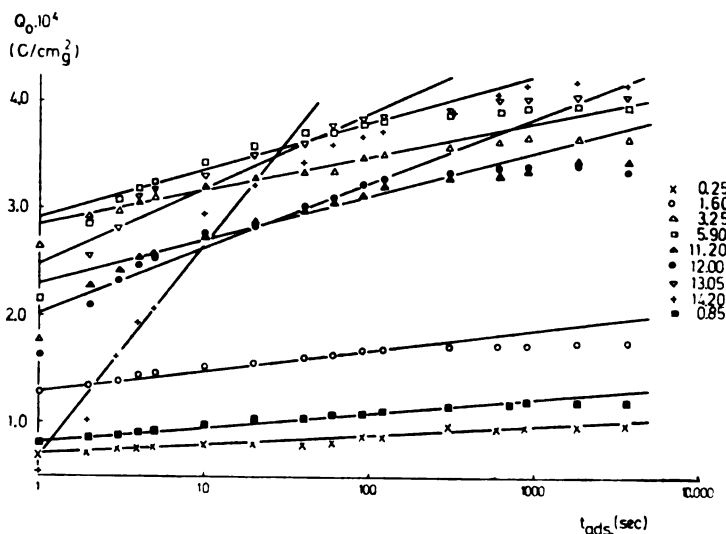


Abb. 4. Adsorbierte Sauerstoffmenge bzw. äquivalente Ladung entsprechen Abb. 3 in Abhängigkeit vom Logarithmus der Adsorptiondauer t_{ads} , pH-Wert als Parameter. Ionenstärke 1, luftgesättigte Lösung, 25°C, bezogen auf die Einheit der geometrischen Oberfläche.

mit A und B Konstanten, t – Adsorptionsdauer, Q_0 – 10^{-4} Coulomb, ausgedrückt werden. Die Werte für A und B sind in Tafel II dargestellt. Es zeigt sich daß

TAFEL II

Die Konstanten der Adsorptionsgleichung $Q = A + B \log t$ entsprechend Abb. 4

pH	A	B
-0,25	0,712	0,100
0,85	0,825	0,145
1,60	1,270	0,215
3,25	2,830	0,325
5,90	2,910	0,450
11,20	2,280	0,425
12,00	2,000	0,625
13,05	2,480	0,725
14,20	0,675	1,975

die Steilheit der $Q_0 - \log t$ Kurven (Konstante B) stark pH abhängig ist (Abb. 4) und mit steigendem pH – Wert des Elektrolyten zunimmt. Das bedeutet, daß sich die Adsorptionsgeschwindigkeit mit steigendem pH – Wert vergrößert¹⁴.

Die Abhängigkeit des Potentials von der Adsorptionszeit für die verschiedenen pH – Werte des Elektrolyten ist aus Abb. 5 zu entnehmen. Das Potential der

stationären Wasserstoffentwicklung bei der Messung bei -25 mA/cm^2 sinkt offenbar wegen einer Alkalisierung der Elektrodenoberfläche ab.

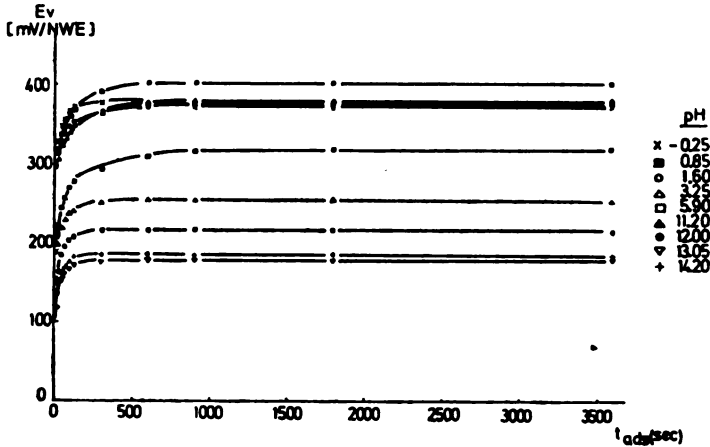


Abb. 5. Ruhepotentiale der Silberelektrode bei verschiedenen pH-Werten in Abhängigkeit von der Adsorptionsdauer. Ionenstärke 1, luftgesättigte Lösung, 25°C.

Wie man aus Abb. 6 feststellen kann, ändern sich die Ruhepotentiale der O_2 - gesättigten Silberoberfläche, dargestellt gegen den pH - Wert, um 15 mV pro pH - Einheit.

Bisherige Arbeiten ^{4, 24} nehmen an, daß die Sauerstoffreduktion als Vierelektronen-Bruttoprozess verläuft. Diese Bruttoreaktion an der Silberelektrode kann in (siehe oben) eine $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ - und $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ - Reaktion zerlegt werden.

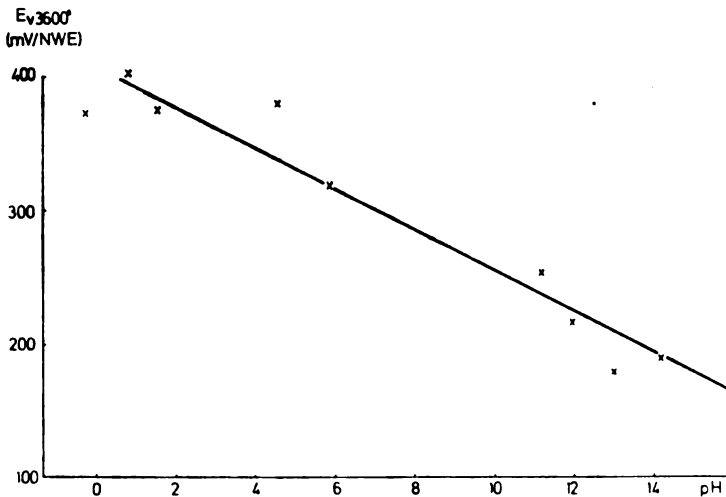
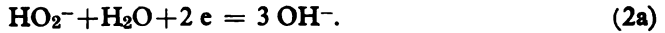


Abb. 6. Ruhepotentiale der O_2 -gesättigten Ag-Oberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert. Ionenstärke 1, luftgesättigte Lösung, 25°C.

Die Elektrodenreaktion verläuft in saurer Lösung nach Gl. (1), und in alkalischer Lösung nach:



Die weitere Reduktion verläuft nach Gl. (2) in saurer Lösung und in alkalischer Lösung nach:



Aus den thermodynamischen Daten folgt, daß H_2O_2 leichter als O_2 reduzierbar ist. Bianchi² stellt fest, daß bei Sauerstoffreduktion an Silber entstandenes H_2O_2 sich katalytisch zersetzt. Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen potentiostatischen

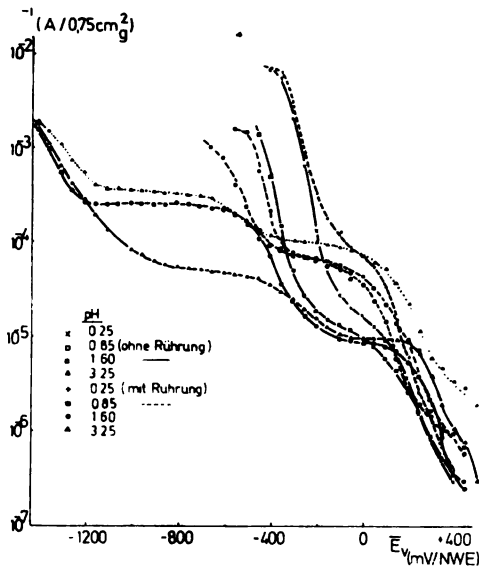


Abb. 7. Potentiokinetische Strom-Spannungskurven für verschiedene pH-Werte. Ionenstärke 1, luftgesättigte Lösung, 25°C, Spannungsänderung 20 mV/min.

Strom-Spannungskurven zeigen im schwach sauren pH-Bereich zwei Plateaus (Abb. 7), die die zwei Reduktionsstufen darstellen^{25, 26}. Auch die erhaltenen galvanostatischen Ladekurven zeigen im schwach sauren und neutralen pH-Bereich zwei Plateaus bzw. zwei Wendepunkte.

In 1*n* HClO₄ ist die Sauerstoffadsorption an Silber so klein, daß der Wendepunkt nur sehr schwach ausgeprägt ist. In schwach sauren Elektrolyten ist das Plateau bzw. der Wendepunkt deutlicher. Im neutralen pH-Bereich sind zwei Plateaus deutlich zu sehen, was zu der Folgerung führt daß hier eine elektrochemische H₂O₂-Reduktion stattfindet. Im alkalischen pH-Bereich erscheint nur noch ein Plateau. Nach Krasilščikov^{1, 2, 7} wird der Sauerstoff in schwach sauren, neutralen und schwach alkalischen Elektrolyten in zwei Stufen reduziert, wobei in schwach sauren und neutralen Elektrolyten mehr H₂O₂ festgestellt wird. In anderen pH-Bereichen bildet sich kein H₂O₂ oder zersetzt sich entstandenes H₂O₂ katalytisch sehr schnell wieder.

Die Resultate weisen darauf hin, daß der Sauerstoff an Silber in sauerstoffgesättigten Elektrolyten in einem großen pH-Bereich in molekularer Form adsorbiert ist ^{4, 28}.

Herrn Doz. Dr. F. Hilbert und dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung wird für die Hilfe und die Förderung dieser Arbeit bestens gedankt.

ИЗВОД

ЗАВИСНОСТ АДОРПЦИЈЕ КИСЕОНИКА НА СРЕБРУ У ВОДЕНИМ ПЕРХЛОРАТНИМ РАСТВОРИМА КОД ОТВОРЕНОГ СТРУЈНОГ КОЛА ОД рН-ВРЕДНОСТИ РАСТВОРА

ХЕРИБЕРТ ГРУБИЧ и ВЛАДАН С. ЗЛАТАНОВИЋ

Институт за неорганску хемијску технологију и аналитичку хемију Техничкој универзитету у Грацу, Аустрија, и Технолошко-механушки факултет Универзитету у Скопју

Извршена су испитивања адсорпције кисеоника из кисеоником засићених водених перхлоратних раствора на сребру као и зависност адсорпције од времена трајања исте и, рН-вредности електролита. Као радна метода примењена је галваностатска катодна редукција. Резултати су показали да са повећањем рН-вредности електролита, адсорпција кисеоника достиже у неутралном рН-подручју максимум. Други максимум се достиже у јако алкалном подручју, што би се могло објаснити вероватном апсорпцијом ОН јона. Капацитет електричног двојног слоја је независан, у мереном временском интервалу, од количине адсорбираног кисеоника али је јако зависан од рН-вредности електролита. Капацитет има у неутралном рН-подручју минимум вредности. У зависности од рН-вредности, показују галваностатске криве један или два редукциона платоа који одговарају редукцији О₂ односно Н₂ О₂. Појава је најизразитија у неутралном рН-подручју, због повећаног стварања Н₂ О₂. Потенцијал сребрне површине засићене кисеоником опада за око 15 mV по јединици рН, односно постаје негативнији. Из резултата се може закључити да се кисеоник у испитиваним електролитима адсорбира на сребру у молекулској форми, односно да при његовој редукцији и редукцији међупродукта Н₂ О₂ у реакцији учествују четири електрона.

(Примљено 11. јуна 1976)

LITERATURVERZEICHNIS

1. I. D. Nefedova, A. I. Krasilshchikov, *Zh. Fiz. Khim.*, **21**, 855 (1947)
2. G. Bianchi, F. Mazza, T. Mussini, "Electrochemical Processes of O₂ and H₂ O₂ in Meta, Corrosion and Protection" II. Internat. Congress on Metallic Corrosion, Mand M Bldg/ Houston, Tex., USA 1966
3. T. Hurlen, Y. L. Sandler, A. E. Pantier, *Electrochim. Acta*, **11**, 1463 (1966)
4. V. S. Bagotskii, L. N. Nekrasov, N. A. Shumilova, *Usp. Khim.*, **34**, 1697 (1965)
5. P. Delahay, *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 205 (1950)
6. G. V. Zuhraeva, N. A. Shumilova, M. R. Tarasevich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **161**, 151 (1965)
7. V. N. Nikulin, *Zh. Fiz. Khim.*, **35**, 84 (1961)
8. R. H. Burshtein, N. A. Shumilova, K. Goldberg, *Zh. Fiz. Khim.*, **20**, 789 (1946)
9. N. A. Shumilova, R. H. Burshtein, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **61**, 476 (1948)

10. R. H. Burshtein, V. I. Lukyanitsheva, *Zh. Fiz. Khim.*, **28**, 824 (1954)
11. L. Ramalay, C. G. Enke, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 947 (1965)
12. S. Saiger, *Dissertation*, Technische Universität, Graz 1971
13. J. Ives, "Reference Electrodes", Academic Press, New York 1961
14. H. Grubitsch, S. Saiger, *Werkstoffe Korrosion*, **11**, 951 (1973)
15. K. Nagel, R. Ochse, E. Lange, *Z. Elektrochem.*, **61**, 795 (1957)
16. I. El-Sayed, *Diplomarbeit*, Technische Universität, Graz 1971
17. V. I. Veselovskii, *Acta Physicochim. USSR*, **11**, 815 (1939)
18. J. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 71 (1950)
19. F. P. Bowden, E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. A* **120**, 59 (1928)
20. K. J. Vetter, "Elektrochemische Kinetik", Springer Verlag, Berlin 1961
21. G. Kortüm, "Lehrbuch der Elektrochemie", 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966
22. K. Raucher, J. Voigt, I. Wilke, "Chemische Tabellen", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962
23. D. O. Hayward, B. M. W. Trapnell, "Chemisorption", 2. Aufl., Butterworth, London 1964
24. G. Rädlein, *Z. Elektrochem.*, **61**, 727 (1957)
25. M. I. Kolthoff, C. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3110 (1941)
26. G. Siver, B. N. Kabanov, *Zh. Fiz. Khim.*, **22**, 53 (1948)
27. A. J. Krasilshchikov, *Ibid.*, **23**, 332 (1949)
28. A. J. Krasilshchikov, *Ibid.*, **26**, 217 (1952)
29. V. J. Zlatanović, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **40**, 505 (1975)

HYDROGEN EVOLUTION ON SILVER ELECTRODE BY A PULSATING OVERPOTENTIAL

KONSTANTIN I. POPOV, RADOSLAV R. ADŽIĆ, MIODRAG D. MAKSIMOVIĆ
and GORDANA R. OSTOJIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494, 11001 Belgrade,
and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

(Received 21 April 1977)

The hydrogen evolution on silver electrodes by a pulsating overpotential has been investigated. A decrease of the Tafel slope of $\eta_{av} - \log i_{av}$ curves in such an electrolysis in comparison to the slope of $\eta - \log i$ curve in d. c. electrolysis has been demonstrated. A mathematical model of the effects of the pulsating overpotential on hydrogen evolution on silver is given. Also the calculation of specific energy consumption in any kind of pulsating overpotential electrolysis has been demonstrated.

INTRODUCTION

The electrolysis by pulsating overpotential was used in the past mainly in the area of metal deposition¹⁻⁴. A number of beneficial effects of such electrolysis, in comparison to the constant overpotential processes, have been observed. It was shown that pulsating overpotential allows a control and improvement of the quality of metal deposits. Some of these effects were very pronounced, which called for more thorough study of such electrolysis.

It appeared interesting to study the effects of pulsating potential on some electrocatalytic reactions. It was recently shown that such electrolysis can be successfully applied to the electrocatalytic oxidation of formic acid⁵. This work is an extension of pulsating potential electrolysis to other electrocatalytic reactions. Here, we report the results of the pulsating overpotential electrolysis applied to hydrogen evolution reaction (HER) on silver electrodes.

EXPERIMENTAL

The studies have been carried out 0.1 M H₂SO₄ prepared from reagent grade acid and triply distilled water. A polycrystalline silver wire was used as the working electrode. The electrode was polished with alumina powder and washed with triply distilled water before the measurements.

The counter electrode was a platinized platinum electrode of a high surface area. Care was taken during the measurements to decrease the possibility of contaminating the silver electrode with platinum. The reference electrode was α -PdH bead in the same cell compartment. Hydrogen was bubbled through the electrolyte during the measurements. It was purified by passing it through molecular sieves. All measurements were carried out at room temperature. The standard electronic circuitry included Wenking potentiostat, PAR Universal programmer, Hewlett-Packard function generator and Tektronix oscilloscope.

A controlled pulsating overpotential was applied to the working electrode from a potentiostat driven by pulse generator at the input. The average overpotential between working and counter electrode was measured by d. c. vacuum-tube voltmeter. The average current density was measured by the d. c. ammeter connected to potentiostat at the recorder output. A validity of this method

of measuring the average current density was demonstrated in a previous paper ⁴. It was shown that the average current density calculated from the weight of deposited copper is the same as one measured by d. c. ammeter.

The measurements were done first by the steady-state potentiostatic technique. Then, the square-wave and triangular pulses, of different amplitude and frequency were applied to the cell, and $\eta_{av} - \log i_{av}$ curves obtained. In the case of square-wave pulsating overpotential the ratio of the pulse and pause was varied.

Fig. 1. illustrates the type of rectangular overpotential used in this work. The average value of pulsating overpotential, η_{av} , is given by

$$\eta_{av} = \frac{T_i}{T_i + T_p} \eta_A \quad (1)$$

where, T_i , is a pulse duration, T_p a pause duration and η_A the amplitude value of the pulsating overpotential.

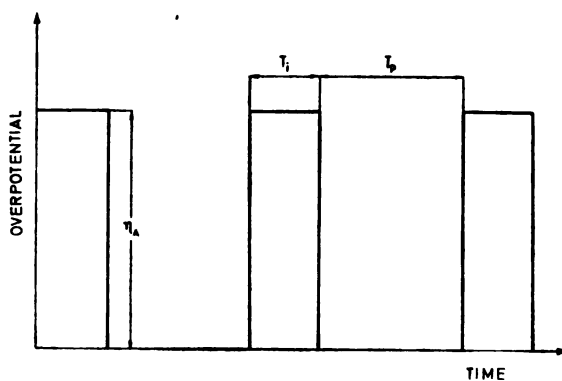


Fig. 1. The shape of square wave pulsating overpotential

Fig. 2. illustrates the triangular pulsating overpotential. The average value, η_{av} , is given by

$$\eta_{av} = \frac{1}{2} \eta_A \quad (2)$$

where η_A is the amplitude value of overpotential.

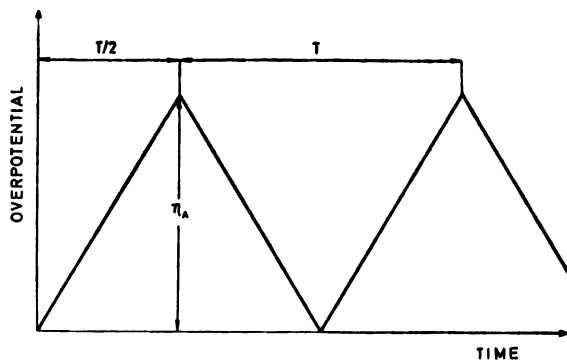


Fig. 2. The shape of triangular pulsating overpotential.

RESULTS

The hydrogen evolution on silver was chosen as the test reaction because of a high Tafel slope found for this reaction ⁶. Fig. 3. shows $\eta - \log i$ polarization

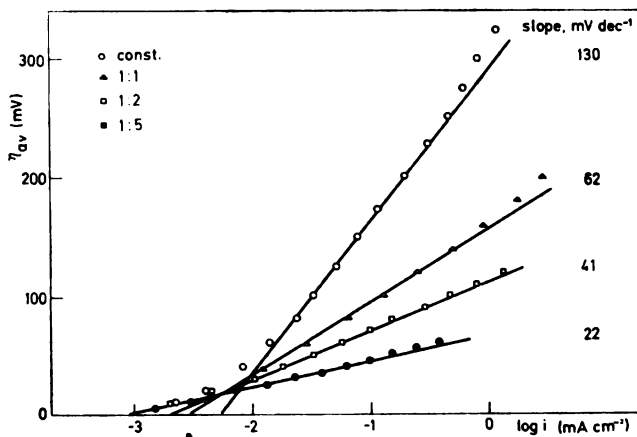


Fig. 3. $\eta - \log i$ relationship for hydrogen evolution by constant and square wave pulsating overpotential with different pulse to pause ratios.

curves for HER on silver obtained with constant overpotential and square wave pulsating overpotential electrolysis. In the latter case, the logarithm of average current is plotted against the average value of pulsating overpotential. The ratio of the pulse and pause was varied from 1 : 1 to 1 : 5 with a pulse duration of $T_t = 10$ ms. The amplitude value of pulsating overpotential was varied according to relation (1) to give the same average overpotential for all ratios of pulse to pause. A pulse duration (not the frequency) is taken to characterize the pulsating conditions.

It is seen (Fig. 3.) that the pulsating overpotential causes a decrease of Tafel slope which, in turn, depends on the ratio of the pulse and pause. With constant overpotential electrolysis the slope of 130 mV/dec was obtained, which agrees with observation of Bystrov and Krishtalik ⁶. However, the slope of $\eta_{av} - \log i_{av}$ curves decreases to 62 mV/dec with the ratio of the pulse and pause 1 : 1, while the ratios 1 : 2 and 1 : 5, decreases it to 41 mV/dec and 22 mV/dec respectively.

Fig. 4. illustrates the frequency dependence of average current density for the overpotential with 1 : 1 ratio of pulse and pause. It is seen that for a constant average overpotential it increases as the frequency decreases from 5000 Hz to 50 Hz. It is also seen that this effect is larger, the larger is the average overpotential. This effect may be due to some problems with charging of the double layer which are more pronounced at higher frequency. At relatively low frequencies this effect is probably negligible.

DISCUSSION

In a recent paper ⁴ it was shown that metal deposition by pulsating overpotential can be completely described by the following mathematical model:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

$$C(x, 0) = C_0 \quad (4)$$

$$C(\delta, t) = C_0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(0, t) = -\frac{i_0}{zFD} \left\{ \frac{C(0, t)}{C_0} \exp\left[\frac{\alpha_c F}{RT} \eta(t)\right] - \exp\left[-\frac{\alpha_a F}{RT} \eta(t)\right] \right\} \quad (6)$$

where the symbols have usual meaning*. $\eta(t)$ is a periodic function of time. The model given by eqs. (3)–(6) can be applied to calculate average value of current density, i_{av} . On the basis of eq. (6) we can write,

$$i_{av} = \frac{1}{T} \int_0^T i(t) dt \quad (7)$$

while the average overpotential is given by,

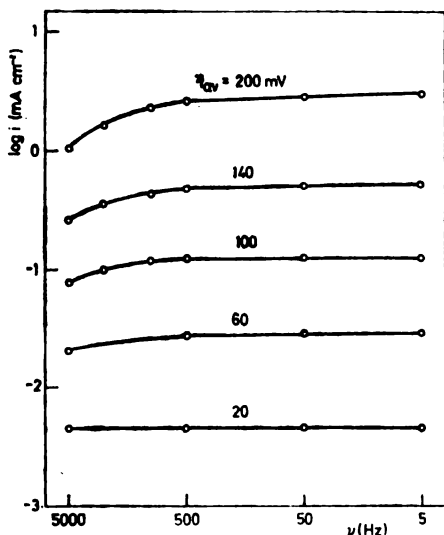


Fig. 4. Frequency dependence of average current densities for different values of average square wave overpotential with 1:1 pulse to pause ratio.

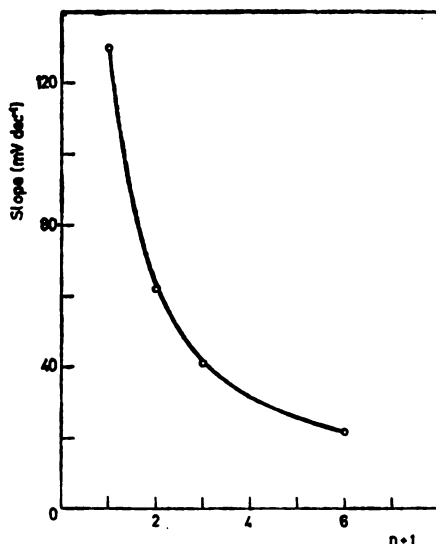


Fig. 5. Tafel slope as a function of the pulse to pause ratio in hydrogen evolution by square wave overpotential. Points are experimental values; the curve is calculated using the equation (15).

* In order to facilitate computation, cathodic overpotential is taken with positive and anodic overpotential with negative sign. Consequently, the proper changes are made in eq. 6. and further.

$$\eta_{av} = \frac{1}{T} \int_0^T \eta(t) dt \quad (8)$$

where T is a period of pulsation.

The experiments with square-wave, sinusoidal and triangular overpotential obey satisfactorily the above model. The average values of overpotential calculated from oscilloscope traces of overpotential and eq. (8) were the same as those measured by a d. c. voltmeter. The average values of current density, measured by the d. c. ammeter were the same as those calculated from the weight of deposited copper.

Square wave pulsation.

In the case of HER in the activation controlled range of overpotential there is no need for use of the above definitions of i_{av} and η_{av} in order to explain the effect of pulsation, assuming the effects of the double layer charging can be ignored. The relation between the pulse and pause is given by

$$T_p = n T_t \quad (9)$$

where n is a positive number, or zero. Then, according to the relations (1), η_{av} can be written in the form

$$\eta_{av} = \frac{1}{n+1} \eta_A \quad (10)$$

analogously, the average current density, i_{av} , is given by

$$i_{av} = \frac{1}{n+1} i_A, \quad (11)$$

where i_A is the current density which corresponds to the amplitude overpotential η_A in constant overpotential electrolysis. The relationship (11) is correct when the current during the pause ($\eta_A = 0$) is zero. This is valid for the processes which obey the Butler-Volmer equation at frequencies of pulsation such that the effect of double layer charging is negligible.

For a constant overpotential electrolysis the current density, i_A , and overpotential, η_A , are related by Tafel equation

$$\eta_A = a + b \log i_A \quad (12)$$

where a and b are constants.

It can be shown that the average current density and average overpotential of pulsating potential electrolysis are also related by Tafel equation. Combining the eqs. (10), (11) and (12) gives for the average current density and average overpotential Tafel equation

$$\eta_{av} = a' + b' \log i_{av} \quad (13)$$

where

$$a' = \frac{a + b \log(n+1)}{n+1} \quad (14)$$

and

$$b' = \frac{b}{n+1}. \quad (15)$$

From eq. (15) it follows that an increase of n leads to the decrease of the Tafel slope b' . The same has been observed experimentally, as shown in Fig. 3.

The question arises, what is the physical basis of the decrease of the Tafel slope? It can be shown that it is a consequence of the exponential character of $\eta-i$ relationship in the region of activation controlled reaction. The eq. (11) can be rewritten in the form

$$i_{av} = \frac{i_0}{n+1} \exp \left[(n+1) \frac{2.3 \eta_{av}}{b} \right]. \quad (16)$$

For a constant η_{av} an increase of n causes i_{av} to increase, since the exponential term in eq. (16) increases faster than the hyperbolic term decreases for

$$\eta_{av} > \frac{b}{2.3(n+1)}. \quad (17)$$

That means that the effect of pulsating overpotential, observed in HER on silver, should be observed in any activation controlled electrochemical reaction.

Fig. 5 gives the plot of slopes b' against n , a ratio of pulse and pause. The points represent experimental values of slopes obtained from straight lines given in Fig. 3, while the line is calculated from the slope obtained with constant overpotential electrolysis and eq. (15). The agreement between calculated and experimental values of Tafel slope, confirms the model of the effects of pulsating overpotential on HER.

One can also define the average exchange current density of pulsating overpotential electrolysis, which, according to eq. (16) is

$$i_{0\ av} = \frac{i_0}{n+1}. \quad (18)$$

It is seen that $i_{0\ av}$ decreases as n increases, which is also found in Tafel plot of Fig. 3.

Triangular Pulses.

The effect of triangular pulsating overpotential on Tafel slope can be analysed in the following way. The average current and average overpotential for this type of pulsating overpotential (Fig. 2) can be obtained by averaging their values during period of time $T/2$.

From Fig. 2 it follows that

$$\eta(t) = \frac{2\eta_A}{T} t, \quad \text{for } 0 \leq t \leq \frac{T}{2} \quad (19)$$

and

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{2\eta_A}{BI} t\right) - \exp\left(-\frac{2\eta_A}{B'T} t\right) \right] \tag{20}$$

where $B = RT\alpha_c F$ and $B' = RT\alpha_a F$.

η_{av} and i_{av} in this case, have to be calculated on the basis of eqs. (7), (8) and with (19), (20) one obtains,

$$\eta_{av} = \frac{\eta_A}{2} \tag{21}$$

and

$$i_{av} = \frac{i_0}{\eta_A} \left\{ B \left[\exp\left(\frac{\eta_A}{B}\right) - 1 \right] + B' \left[\exp\left(-\frac{\eta_A}{B'}\right) - 1 \right] \right\} \tag{22}$$

when $\eta_A > B$ eq. (22) reduces to

$$i_{av} = \frac{i_0}{\eta_A} B \left[\exp\left(\frac{\eta_A}{B}\right) - 1 \right] \tag{23}$$

or

$$\log i_{av} = \log i_0 + \log \left\{ \frac{B}{\eta_A} \left[\exp\left(\frac{\eta_A}{B}\right) - 1 \right] \right\} \tag{24}$$

In order to check experimental results on the basis of eq. (24) it has to be modified by introducing eq. (21) and experimental slope $B = b/2.3 = 130/2.3$ mV.

This gives

$$\log i_{av} = \log i_0 + \log \frac{130}{4.6 \eta_{av}} \left[\exp\left(\frac{4.6 \eta_{av}}{130}\right) - 1 \right] \tag{25}$$

which now can be used to compare experimental and calculated values. Fig. 6

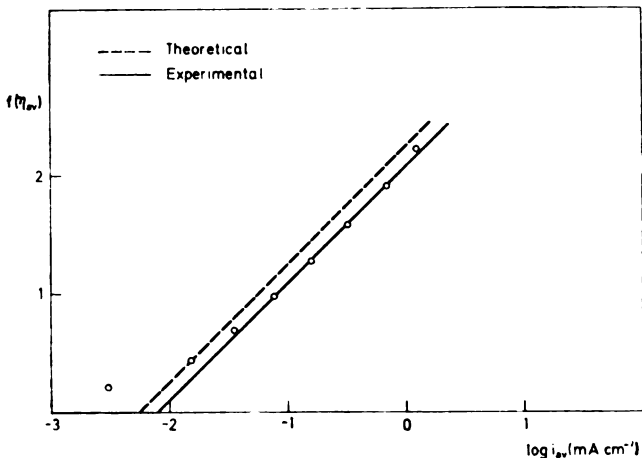


Fig. 6. The plot of $f(\eta_{av}) = \log \left\{ \frac{130}{4.6 \eta_{av}} \left[\exp\left(\frac{4.6 \eta_{av}}{130}\right) - 1 \right] \right\}$ - vs. $\log i_{av}$ for hydrogen evolution by triangular pulsating overpotential.

shows the agreement of experimental and calculated slopes which indicate the correctness of eq. (24) although a certain difference in exchange current densities exist.

Energetics of Pulsating Potential Electrolysis.

The energetics of pulsating overpotential electrolysis is also an interesting parameter and should be analysed in detail. The energy consumption in electrolysis is necessary to consider on the basis of specific energy consumption, W_{sp} , defined as the ratio of consumed electrical energy, W , and the amount of product Q . In the case of constant current electrolysis *i. e.*, constant overpotential, when the time required to reach the steady state is negligible with respect to the time of electrolysis, it can be written,

$$W_{sp \text{ d.c.}} = \frac{W_{dc}}{Q_{dc}} = \frac{\eta_{dc} I t}{\mu I t} = \frac{\eta_{dc}}{\mu} \quad (26)$$

where μ is the electrochemical equivalent,

$$\mu = \frac{M}{zF} \quad (27)$$

When the overpotential and current are periodic functions of time, then eq. (26) has to be written in the following form,

$$W_{sp, \text{ puls.}} = \frac{W_{puls}}{Q_{puls}} = \frac{\int_0^T \eta(t) i(t) dt}{\mu \int_0^T i(t) dt} \quad (28)$$

where T is a period of function.

The eq. (28) indicated that for comparison of energetics of pulsating potential electrolysis, with that of d. c. electrolysis, it is necessary to define effective values of current and overpotential.

On the basis of eq. (28) it is possible to compare the energy consumption for any shape of pulsating overpotential as well as for a d. c. electrolysis in the case of equal average current densities.

In this work the specific energy consumption for square wave ($W_{sp, s}$) and triangular ($W_{sp, T}$) pulsating overpotential electrolysis will be compared with each other and with d. c. ($W_{sp, \text{ d. c.}}$) electrolysis. For this comparison the ratios $W_{sp, \text{ d. c.}}/W_{sp, s}$, $W_{sp, \text{ d. c.}}/W_{sp, T}$ and $W_{sp, T}/W_{sp, s}$ will be analysed.

It can be shown that these ratios, in the Tafel range, can be given by following expressions, if the conditions $i_{d.c.} = i_{av, T} = i_{av, S}$ are fulfilled

$$\frac{W_{sp,dc}}{W_{sp,T}} = \frac{\left[\exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) - 1 \right] \ln \left\{ \frac{B}{\eta_{A,T}} \left[\exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) - 1 \right] \right\}}{\frac{\eta_{A,T}}{B} \exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) - \exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) + 1} \quad (29)$$

$$\frac{W_{sp,dc}}{W_{sp,S}} = \frac{\eta_{A,S} - B \ln(n+1)}{\eta_{A,S}} \quad (30)$$

and

$$\frac{W_{sp,T}}{W_{sp,S}} = \frac{\frac{\eta_{A,T}}{B} \exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) - \exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) + 1}{\left[\exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) - 1 \right] \ln \left\{ (n+1) \frac{B}{\eta_{A,T}} \left[\exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) - 1 \right] \right\}} \quad (31)$$

The details of calculation of these expressions are given in the Appendix.

The comparison of ratios (29)–(31) as a function of $\eta_{A, T}$ is given in Fig. 7 for $n=1$). Fig. 7 shows that $W_{sp, dc} < W_{sp, T} < W_{sp, S}$. This is correct for

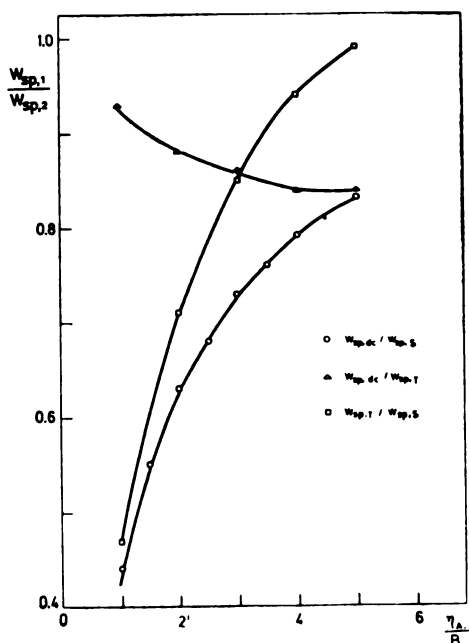


Fig. 7. The comparison of ratios $\frac{W_{sp,dc}}{W_{sp,T}}$, $\frac{W_{sp,dc}}{W_{sp,S}}$ and $\frac{W_{sp,T}}{W_{sp,S}}$ as a function of $\eta_{A,T}$.

$\eta_{A,T} < 5B$. At higher overpotentials a diffusion control takes place, when these equation do not apply.

This analysis shows that in pulsating overpotential electrolysis with square wave and triangular pulsation there is no saving in specific energy for a given process.

APPENDIX

1. The calculation of $W_{sp,s}$.

On the basis of eq. (28) and conditions

$$0 < t < \frac{T}{n+1} : \eta = \eta_{A,s}, \quad i = i_{A,s}$$

$$\frac{T}{n+1} < t < T : \eta = 0, \quad i = 0$$

we can write

$$W_{sp,s} = \frac{\int_0^{T/(n+1)} \eta_{A,s} i_{A,s} dt}{\mu \int_0^{T/(n+1)} i_{A,s} dt} = \frac{\eta_{A,s}}{\mu} \quad (\text{A-1})$$

2. The calculation of $W_{sp,T}$.

On the basis of eq. (19) and eq. (20) (only in the Tafel region) $W_{sp,T}$ (eq. 28) can be written in the following form

$$W_{sp,T} = \frac{\int_0^{T/2} \frac{2\eta_{A,T}}{T} t i_0 \exp\left(\frac{2\eta_{A,T}}{BT} t\right) dt}{\mu \int_0^{T/2} i_0 \exp\left(\frac{2\eta_{A,T}}{BT} t\right) dt} = \frac{B \frac{\eta_{A,T}}{B} \exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) - \exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) + 1}{\mu \exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) - 1} \quad (\text{A-2})$$

3. The calculation of the ratios $W_{sp,dc}/W_{sp,T}$, $W_{sp,dc}/W_{sp,s}$ and $W_{sp,T}/W_{sp,s}$ as a function of only one overpotential as shown in Fig. 7 (all in Tafel region).

Dividing eq. (26) with (A-2) gives,

$$\frac{W_{sp,dc}}{W_{sp,T}} = \frac{\eta_{dc}}{B} \frac{\exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) - 1}{\frac{\eta_{A,T}}{B} \exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) - \exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) + 1} \quad (\text{A-3})$$

On the basis of equality of currents $i_{dc} = i_{av, T}$ and eq. (23) it follows.

$$i_0 \exp\left(\frac{\eta_{dc}}{B}\right) = i_0 \frac{B}{\eta_{A,T}} \left[\exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) - 1 \right] \tag{A-4}$$

or

$$\eta_{dc} = B \ln \left\{ \frac{B}{\eta_{A,T}} \left[\exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) - 1 \right] \right\} \tag{A-5}$$

Substituting (A 5) in (A-3) the expression (29) is obtained.

In the same way, dividing eq. (26) with (A-1) gives,

$$\frac{W_{sp,dc}}{W_{sp,s}} = \frac{\eta_{dc}}{\eta_{A,s}} \tag{A-6}$$

and from $i_{dc} = i_{av, s}$ it follows

$$i_0 \exp\left(\frac{\eta_{dc}}{B}\right) = i_0 \frac{1}{n+1} \exp\left(\frac{\eta_{A,s}}{B}\right) \tag{A-7}$$

or,

$$\eta_{dc} = \eta_{A, s} - B \ln(n+1) \tag{A-8}$$

Substitution of (A-8) in (A-6) gives the expression (30).

For the Fig. 7 we need also the ratio $W_{sp, dc}/W_{sp, T}$ given as a function of $\eta_{A, T}$. On the basis $i_{av, s} = i_{av, T}$ i. e.,

$$i_0 \frac{1}{n+1} \exp\left(\frac{\eta_{A,s}}{B}\right) = i_0 \frac{B}{\eta_{A,T}} \left[\exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) - 1 \right] \tag{A-9}$$

one obtains,

$$\eta_{A,s} = B \ln \left\{ (n+1) \frac{B}{\eta_{A,T}} \left[\exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) - 1 \right] \right\} \tag{A-10}$$

Substitutions of (A-10) in eq. (30) gives,

$$\frac{W_{sp,dc}}{W_{sp,s}} = \frac{\ln \left\{ \frac{B}{\eta_{A,T}} \left[\exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) - 1 \right] \right\}}{\ln \left\{ (n+1) \frac{B}{\eta_{A,T}} \left[\exp\left(\frac{\eta_{A,T}}{B}\right) - 1 \right] \right\}} \tag{A-11}$$

Finally, dividing eq. (A-11) with (29) gives eq. (31).

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are indebted to Prof. A. R. Despić for helpful discussion and to Research Funds of the Republic of Serbia and of the Serbian Academy of Sciences and Arts for financial support.

ИЗВОД

ИЗДВАЈАЊЕ ВОДНИКА НА СРЕБРУ ПУЛСИРАЈУЋОМ ПРЕНАПЕТОШЋУ

КОНСТАНТИН И. ПОПОВ, РАДОСЛАВ Р. АЏИЋ, МИОДРАГ Д. МАКСИМОВИЋ
и ГОРДАНА Р. ОСТОЈИЋ

Технолошко-металушки факултет Универзитета у Београду и Институт за електрохемију, ИХТМ, Београд

Испитивано је издвајање водоника на сребру пулсирајућом пренапетошћу. Упоредени су Тафелови нагиби $\eta_{av} - \log i_{av}$ кривих, добијених радом са пулсирајућом пренапетошћу, са нагибом $\eta - \log i$ криве добијене електролизом са једносмерном струјом. Дат је и математички модел који приказује утицај пулсирајуће пренапетости на издвајање водоника на сребру, као и прорачун специфичне енергије при оваквом начину вођења електролизе у односу на електролизу са константном пренапетошћу.

(Примљено 21. априла 1977)

REFERENCES

1. A. R. Despić, K. I. Popov, *J. Appl. Electrochem.*, **1**, 275 (1971)
2. A. R. Despić, K. I. Popov, Transport Controlled Deposition and Dissolution of Metals in B. E. Conway and J. O'M. Bockris (Eds.) "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. VII, Plenum Press, New York 1972, p. 285
3. K. I. Popov, M. N. Vojnović, Lj. M. Vračar, B. J. Lazarević, *J. Appl. Electrochem.*, **4**, 267 (1974)
4. K. I. Popov, D. N. Keča, S. I. Vidojković, B. J. Lazarević, V. B. Milojković, *Ibid.*, **6**, 365 (1976)
5. R. R. Adžić, K. I. Popov, M. A. Pamić, *Electrochim. Acta*, submitted for publication
6. V. I. Bystrov, L. I. Krishtalik, *Elektrokhimiya*, **3**, 1345 (1976)

THE EFFECT OF ETHANOL VAPOUR ON THE RADIAL TEMPERATURE DISTRIBUTION OF A VERTICAL FREE-BURNING ARC

NADA Đ. KOVAČIĆ and VLADIMIR M. VUKANOVIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P. O. Box 550, 11001 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

(Received 29 June 1977)

The effect of ethanol vapour on the radial temperature distribution of a vertical free-burning arc has been examined. The formation of a higher temperature core at the arc axis may be related to chemical reactions between products of ethanol decomposition.

The temperature of arc plasma is related to a number of parameters and processes: electric power supplied to the arc, mass and energy transport, plasma composition (special role being played by elements of a low ionization potential), ionization processes, chemical reactions occurring in plasma, effect of external factors (such as magnetic field, plasma restriction by cooling etc.). The effect of chemical reactions on plasma characteristics of electric arcs used as excitation sources in spectrochemical practice is considered in papers 1-8.

The Elenbaas-Heller equation defines the balance between the electric energy supply to plasma and energy loss from plasma. At an arc current of about 10 A (which is most frequently used in spectrochemical practice) the plasma energy loss due to radiation can be neglected. The energy transport from the arc plasma is interpreted by processes of thermal conduction and convection. Convection plays a role in peripheral arc regions and in particular contributes to vertical energy dissipation. The Elenbaas-Heller equation of energy balance takes thermal conductivity into account.

The radial temperature distribution can be calculated from the basic data on the temperature dependence of thermal conductivity as well as of electric conductivity. Chemical reactions occurring in plasma substantially affect the shape of curves describing the dependence of thermal conductivity on temperature. In temperature regions where chemical reactions take place these curves exhibit pronounced peaks. If these peaks correspond to temperatures lower than at the arc axis, then the central zones of arc plasma are narrowed and the temperature at the arc axis is increased^{1, 4, 9}.

In view of the importance of using organic solvents^{10, 11} in introducing elements to be investigated into the plasma by nebulization, in the present work the effect of ethanol vapour on the radial temperature distribution of a free-burning vertical arc has been studied.

EXPERIMENTAL

The shape of the graphite electrodes used in this experiment is shown in Fig. 1. The radial temperature distribution of arc plasma was measured a) in the absence of ethanol vapour and b) in the presence of ethanol vapour. In this latter case, ethyl alcohol was placed in a broader electrode surrounding the anode.

The arc current was 10 A. On arc ignition and anode heating, ethanol was evaporating during 10 seconds. A graphite powder sample to which Zn O was added was placed in the crater of the anode. Arc plasma temperature was determined from the ratio of the Zn I 307.6 nm to Zn I 307.2 nm lines ¹².

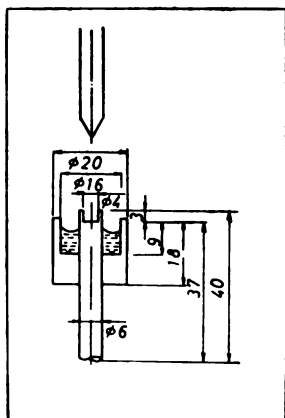


Figure 1. Shape of the electrode

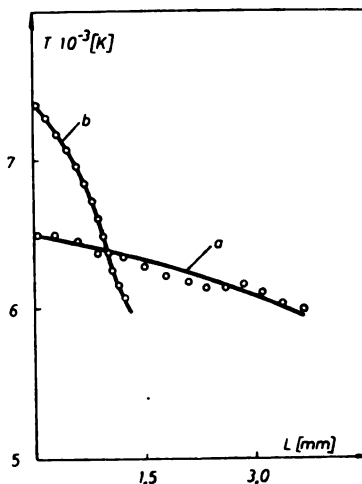


Figure 2. The radial temperature distribution of arc plasma in the absence of ethanol vapour (curve *a*) and in the presence of ethanol vapour (curve *b*)

The radial temperature distribution was determined for the arc cross section in the middle of the analytical gap. Experimental determination of the radial temperature distribution was made using an experimental technique described in paper ¹². By means of a Dove prism the image of the arc was rotated through 90° and projected on to the spectrograph slit. A Zeiss PGS-2 apparatus with a plane diffraction grating was used. The distribution of spectral line intensities corrected to background over the recorded arc cross section was derived from spectrograms, and from these data the radial distribution of the radiation intensity was calculated using the Abel integral equation.

The radial temperature distribution of arc plasma in the absence of ethanol vapour (curve *a*) and in the presence of ethanol vapour (curve *b*) is shown in Fig. 2.

By an analysis of emission spectra recorded in the presence of ethanol vapour it has been ascertained that the CH and OH radicals as well as C₂ are present, viz. the band system of OH at 306.4 nm for the transition A ²Σ⁺ → X ²Π (0,0), the band system of CH at 390.0 nm for the transition ²Δ → ²Π (0,0), and the Swan system of C₂ bands for the transition A ³Π_g → X ³Π_u (0,0), (0,1), (1,1)

DISCUSSION

The increase in temperature and formation of a higher temperature core in the central region of the arc plasma in presence of ethanol vapour may be related to chemical reactions between components arising from ethanol decomposition. Processes of dissociation and recombination affect the thermal conductivity of the arc plasma, which results in an increase in temperature at the arc axis. In the case of a vertical arc burning in air, the thermal conductivity and radial temperature distribution are determined mainly by the occurrence of the chemical reaction N + N → N₂ with a dissociation energy of 9.9 eV. A peak on the thermal conductivity curve appears at a temperature not much differing from that at the arc axis. Hence

the experimental curve of the radial temperature distribution (curve *a*), in accordance with theory¹, does not exhibit a sharp temperature gradient.

The introduction of ethanol vapour into the arc plasma gives rise to molecules and radicals with considerably lower dissociation energies. An analysis of chemical reactions in the C—H—O system¹⁴ indicates a large number of different species that may exist in some temperature ranges, such as H, C, O, O₂, H₂, C₂, CH, OH, CO₂, CH₂, C₂H, CH₄, C₂, H₂. The dissociation energies¹⁵ of some molecules and radicals which may find themselves in radial temperature zones of the arc plasma in presence of ethanol vapour are given in Table I.

TABLE I

	Reaction	E_D (eV)
a	$H + H \rightleftharpoons H_2$	4.47
b	$O + O \rightleftharpoons O_2$	5.08
c	$O + H \rightleftharpoons OH$	4.34
d	$C + H \rightleftharpoons CH$	3.47
e	$CO + O \rightleftharpoons CO_2$	5.40
f	$C + C \rightleftharpoons C_2$	6.2
g	$C + O \rightleftharpoons CO$	11.2

As is seen from the Table, all the energies, except for reaction f), are lower than that released in nitrogen recombination into N₂ molecules, hence the reactions quoted occur at temperatures lower than that at the arc axis.

The formation of the OH and CH radicals as well as C₂, which is apparent from the recorded molecular emission spectra, incontestably confirms the occurrence of reactions c), d), and f). But it is evident that other reactions given in Table I also take place. It is also very likely that in the peripheral regions of the arc plasma a number of additional reactions occur to form several different molecules and radicals.

The transport of the reaction energies of chemical reactions proceeding at temperatures lower than that at arc axis brings about an increase in temperature in central regions of the arc plasma as well as a steeper gradient of the radial temperature distribution. This statement is also consistent with experimental measurements of the radial distribution in the presence of ethanol vapour (see curve *b*).

In conclusion, it may be assumed that the formation of a higher temperature core at the arc axis in the presence of ethanol vapour is mainly due to chemical reactions between products of ethanol decomposition.

ИЗВОД

УТИЦАЈ ПАРА ЕТАНОЛА НА РАДИЈАЛНУ РАСПОДЕЛУ ТЕМПЕРАТУРЕ
ВЕРТИКАЛНОГ СЛОБОДНО ГОРУЋЕГ ЛУКА

НАДА Ђ. КОВАЧИЋ и ВЛАДИМИР М. ВУКАНОВИЋ

Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета, Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Испитиван је утицај пара етанола на радијалну расподелу температуре слободно горућег вертикалног лука. Формирање језгра више температуре у централним зонама плазме може да се доведе у везу са хемијским реакцијама између компонената насталих разлагањем етанола. Идентификовани радикали СН, ОН као и C_2 , на основу молекулских емисионих спектра, потврђују одигравање реакција c), d) и f).

(Примљено 29. јуна 1977)

REFERENCES

1. V. Vukanović, N. Ikonov, B. Pavlović, *Spectrochem. Acta*, **26 B**, 95 (1971)
2. N. Ikonov, B. Pavlović, V. Vukanović, N. Rakićević, *Ibid.*, **26 B**, 117 (1971)
3. N. Ikonov, B. Pavlović, V. Vukanović, *Ibid.*, **26 B**, 127 (1971)
4. B. Pavlović, N. Ikonov, V. Vukanović, M. Todorović, *Ibid.*, **26 B**, 123 (1971)
5. B. Pavlović, V. Vukanović, N. Ikonov, *Ibid.*, **26 B**, 109 (1971)
6. N. Ikonov, B. Pavlović, V. Vukanović, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **34**, 327 (1969)
7. M. Todorović, B. Pavlović, V. Vukanović, N. Ikonov, *Proc. XVI Coll. Spectrosc. Inter., Heidelberg 1971*, p. 385.
8. V. Vukanović, *Proc. V Yug. Symp. Phys. Ionized. Gases, Hercegnovi 1970*, p. 706
9. R. Wienecke, *Z. Physik*, **146**, 39 (1956)
10. J. A. Dean, Th. C. Rains, "Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry", Vol. 1, M. Dekker, New York 1969, p. 105.
11. E. Pungor, "Flame Photometry Theory", Van Nostrand, London 1967, pp. 169–179.
12. P. W. Y. M. Boumans, "Theory of Spectrochemical Excitation", Hilger & Watts, London 1966.
13. V. Vukanović, in "Emissionsspektroskopie", Akademie-Verlag, Berlin 1964, p. 5.
14. D. Hebecker, U. Heilemann, in "Physik und Technik des Plasmas" Akademie-Verlag, Berlin 1974, p. 319.
16. A. G. Gaydon, "Dissociation Energies" 2nd ed., Chapman and Hall, London 1953.

THE DYNAMICS OF A BELT-TYPE EXTRACTOR WITH BACK MIXING

MIODRAG BOGOSAVLJEVIĆ, ALEKSANDAR TOLIĆ

Faculty of Technology, University of Novi Sad, 21000 Novi Sad

and

JOVAN PETROVIĆ

The "Miloje Zakić" Industry, 37000 Kruševac

(Received 24 February 1977)

A mathematical model of a belt-type extractor is presented, based on a stagewise model with back mixing. Starting from this model the dynamic behaviour of the extractor is described by differential difference equations, i. e. transfer equations and corresponding block schemes.

INTRODUCTION

Problems on the dynamics of extraction were relatively rarely treated as shown in the review paper by Pollock and Johnson¹. Particularly interesting papers were published on the analyses of the dynamic behaviour of pulsed columns², multiple-mixer column³ and belt-type extractors⁴. The last one starts from the diffusion model of extractor described by a system of differential equations. This system is afterwards transferred into differential difference equations, analyzing the dynamic behaviour of the belt-type extractor.

This behaviour of the belt-type extractor is in our paper represented by the stagewise model with back mixing-backflow model and evaluated by differential difference equations.

A belt-type extractor is a complex dynamic system. Its functional scheme is shown in Fig. 1, but the detailed description is given in the paper by Bogosavljević⁴.

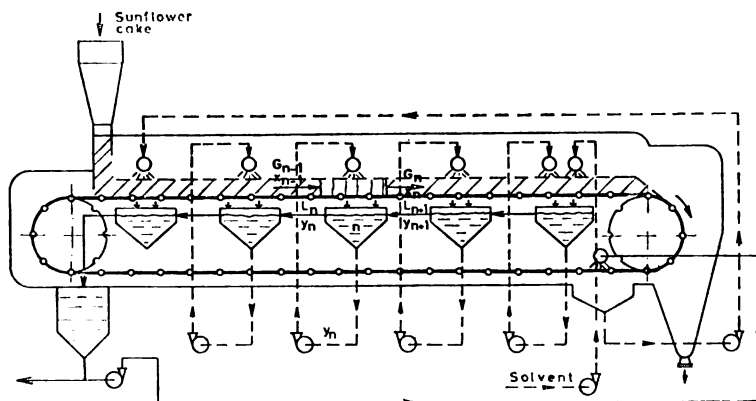


Fig. 1. Functional scheme of De Smet type of extractor

THEORETICAL

Accepted assumptions

Starting from the main assumption that we are dealing with the stagewise model with back mixing, the extractor was considered as a system of N segment-stages, whose number corresponds the number of receiving vessels under the belt of the extractor.

For the sake of a simpler mathematical treatment and solution of the dynamics of the extractor, the following assumptions have been accepted:

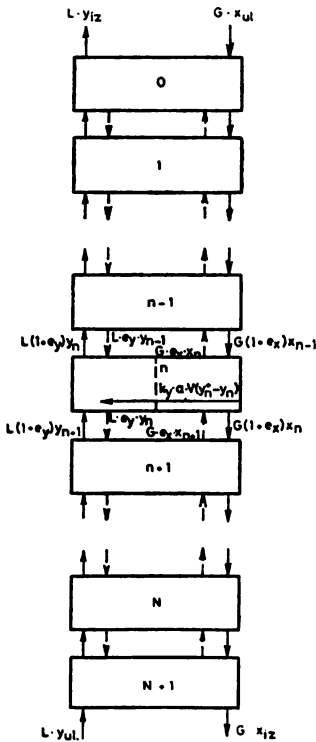
- Each of the ends of the backflow model has been enlarged by one stage, *i. e.* by 0 and $N+1$ -stage, respectively. These stages are fictive and enable the application of basic equations for any stage of extractor including the ends the of extractor, *i. e.* the stages 1 and N (Fig. 2);

- Constant flow of liquid (L) and solid (G) phase, as well as constancy of temperature, density and other physical parameters;

- Presence of back mixing in both phases and the constancy of the coefficient of back mixing, e_y in phase L and e_x in phase G , disregarding volume changes due to mass transfer;

- The solid phase is in the shape of bidimensional plates with enclosed solute;

- Constancy of volume of mass transfer in the solid phase.



Basic equation

For the n th stage of the adopted model (Fig. 2) it is possible to derive the basic equations referred to the state in stages, *i. e.* balance equation, equilibrium equation and the equation of stage efficiency. Combination of these equations will give the total equation for the n th stage of the extractor which is valid for any extractor stage including stage 1 and N .

a) Balance equation

Considering the n th stage as the dynamic element (with recylation) it is possible to estimate the following balance equation for the rate of solute concentration changes in both phases, taking into account the porosity of the layer of solid phase G .

For the liquid phase (solvent) the rate of solute concentration changes will be expressed by

Fig. 2. Scheme of backflow model

the equation:

$$\epsilon_y V \frac{d y_n}{d t} = L(1+e_y) y_{n+1} + L e_y y_{n-1} - L(1+e_y) y_n - L e_y y_n + k_y a V (y_n^+ - y_n) \tag{1}$$

For the solid phase (cake) it will be as follows:

$$\varepsilon_x V \frac{dx_n}{dt} = G(1 + e_x)x_{n-1} + G e_x x_{n+1} - G(1 + e_x)x_n - G e_x x_n - k_x a V(x_n - x_n^+) \quad (2)$$

assuming that:

$$k_x a V(x_n - x_n^+) = k_y a V(y_n^+ - y_n). \quad (3)$$

Summation of the equations (1) and (2) will give the balance equation for the n th stage:

$$\begin{aligned} \varepsilon_y V \frac{dy_n}{dt} + \varepsilon_x V \frac{dx_n}{dt} = & L(1 + e_y)y_{n+1} + L e_y y_{n-1} - L(1 + 2e_y)y_n + \\ & + G(1 + e_x)x_{n-1} + G e_x x_{n+1} - G(1 + 2e_x)x_n. \end{aligned} \quad (4)$$

b) Equilibrium equation

Taking into account the fact that we are dealing with solid-liquid extraction, equilibrium equation has been chosen in its linear form:

$$y_n = m x_n^+. \quad (5)$$

c) Efficiency equation

Considering the effect of back mixing, according to Procházka and Landau⁵, stage efficiency is defined by the equation

$$E = \frac{x_{ul} - x_n}{x_{ul} - x_n^+}, \quad (6)$$

where x_{ul} is given by the equation

$$x_{ul} = \frac{x_{n-1}(1 + e_x) + x_{n+1}e_x}{1 + 2e_x}. \quad (7)$$

Assuming the presence of cross-flow of phases within the belt stages and transversal mixing of liquid phase-solvent, it is possible according to Procházka and Landau⁵ to define the relation between the coefficient of efficiency of mass transfer *i. e.* the number of mass transfer units, by the following equation:

$$\begin{aligned} E = & (1 + \beta) \{1 - \exp[-(1/\beta)(1 - \exp(-(1 + e_y)t_y))]\} = \\ = & (1 + \beta) \{1 - \exp[-(1/\beta)(1 - \exp(-\beta(1 + e_x)t_x))]\} \end{aligned} \quad (8)$$

where

$$t_x = \frac{k_x S}{G} \quad (8a)$$

$$t_y = \frac{k_y S}{L} \quad (8b)$$

$$\beta = \frac{1 + 2e_x}{1 + 2e_y} \frac{G}{Lm} \quad (8c)$$

d) Total equation of the n th segment of belt

Combination of Eqs. (5), (6), (7) and (8) will result in

$$y_n = \frac{m}{E} x_n - \frac{m(1-E)(1+e_x)}{E(1+2e_x)} x_{n-1} - \frac{m(1-E)e_x}{E(1+2e_x)} x_{n+1} \quad (9)$$

which give the dependence of solute concentration changes y_n in a liquid phase on x_n concentration in the solid one, as well as on coefficient of the direction of equilibrium line m , efficiency coefficient E and phase flow in a stage.

Analogous terms of the Eq. (9) could be obtained for the concentrations y_{n+1} and y_{n-1} , too.

Substitution of the terms for y_{n+1} , y_n , y_{n-1} in Eq. (4) will result in the total equation of material balance for n th stage of belt segment:

$$\begin{aligned} & \left(\varepsilon_x V + \varepsilon_y V \frac{m}{E} \right) \frac{dx_n}{dt} - \frac{V \varepsilon_y m(1-E)(1+e_x)}{E(1+2e_x)} \frac{dx_{n-1}}{dt} - \frac{V \varepsilon_y m(1-E)e_x}{E(1+2e_x)} \cdot \\ & \cdot \frac{dx_{n+1}}{dt} = \frac{(1+e_y)m(1-E)e_x}{E(1+2e_x)} x_{n+2} + \left[L(1+e_y) \frac{m}{E} + L(1+2e_y) \cdot \right. \\ & \cdot \left. \frac{m(1-E)e_x}{E(1+2e_x)} + G e_x \right] x_{n-1} - \left[L(1+e_y) \frac{m(1+e_n)(1-E)}{F(1+2e_x)} + \frac{L(1+2e_y)m}{E} + \right. \\ & \left. + \frac{Lm(1-E)e_x e_y}{E(1+2e_x)} + G(1+2e_x) \right] x_n + \left[\frac{L(1+2e_y)m(1-E)(1-e_x)}{E(1+2e_x)} + \right. \\ & \left. + \frac{L e_y m}{E} + G(1+2e_x) \right] x_{n-1} - \frac{L e_y m(1+e_x)(1-E)}{E(1+2e_x)} x_{n-2}. \quad (10) \end{aligned}$$

Equation (10) represents the total equation for the n th segment of belt expressed over the solute concentration in the solid G phase.

Transfer functions of the system

Dynamics of the process assumes the unsteady state of the process described by the corresponding equation. Dynamic characteristics of the process will be observed over the deviation of concentration x in the transient state:

$$\Delta x = x - x^0 \quad (11)$$

Subtracting the equation of steady-state for the n th stage from the total equation will give the equation for the transient state:

$$\begin{aligned} & a_{1n} \frac{d \Delta x_n}{dt} - a_{2n} \frac{d \Delta x_{n-1}}{dt} - a_{3n} \frac{d \Delta x_{n-2}}{dt} - a_{4n} \Delta x_{n+2} + a_{5n} \Delta x_{n+1} - a_{6n} \Delta x_n + \\ & + a_{7n} \Delta x_{n-1} - a_{8n} \Delta x_{n-2}, \quad (12) \end{aligned}$$

where

- a_{1n} — coefficient following (dx_n/dt) in Eq. (10),
- a_{2n} — coefficient following (dx_{n-1}/dt) in Eq. (10),
- a_{3n} — coefficient following (dx_{n+1}/dt) in Eq. (10),
- a_{4n}, \dots, a_{8n} — coefficient following the variables $x_{n+2}, \dots, x_{n-1}, x_{n-2}$ in the Eq. (10), respectively.

Assuming that the two fictive stages, 0-stage and $N+1$ -stage, are employed in the model, the general Eq. (12) holds for all stages from $n+1$ to $N=n$.

Considering the influence of transportation lagging τ_r , limiting and initial conditions:

$$\begin{aligned}
 \Delta x_n(0) &= \Delta y_n(0) = 0 \\
 &\text{for } n = 1, 2, 3, \dots, N \\
 \Delta x_0(0) &= U(t) = 1 \\
 \Delta x_{n+1}(t) &= 0 \\
 d\Delta x_0/dt &= 0 \\
 \Delta x_{n+2}(t) &= 0 \\
 d\Delta x_{n-1}(0)/dt &= 0 \\
 d\Delta x_{n+1}(0)/dt &= 0
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

Laplace transformation of the Eq. (12) under the limiting and initial conditions (13) gives the following expression:

$$\begin{aligned}
 a_{1n} s \Delta x_n(s) + a_{6n} \Delta x_n(s) &= a_{2n} s \exp(-s \tau_r) \Delta x_{n-1}(s) + \\
 + a_{7n} \exp(-s \tau_r) \Delta x_{n-1}(s) + a_{3n} s \exp(+s \tau_r) \Delta x_{n+1}(s) + \\
 + a_{5n} \exp(+s \tau_r) \Delta x_{n+1}(s) + a_{4n} \exp(+s 2 \tau_r) \Delta x_{n+2}(s) - \\
 - a_{8n} \exp(-s 2 \tau_r) \Delta x_{n-2}(s).
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

Dividing Eq. (14) by the term:

$$\frac{a_{7n} \exp(-s \tau_r) a_{5n} \exp(+s \tau_r) a_{6n}}{a_{7n} \exp(-s \tau_r) a_{3n} \exp(+s \tau_r)}
 \tag{15}$$

will give the relation with new constants, having the form of a transfer function:

$$\begin{aligned}
 \Delta x_n(s) &= \frac{1}{T_n s + 1} [K_1 \exp(-s \tau_r) (\tau_{m-1} s + 1) \Delta x_{n-1}(s) + \\
 + K_2 \exp(+s \tau_r) (\tau_{m+1} s + 1) \Delta x_{n+1}(s) + K_3 \exp(+s 1 \tau_r) \Delta x_{n+2}(s) - \\
 - K_4 \exp(-s 2 \tau_r) \Delta x_{n-2}(s)]
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

where:

- $T_n = a_{1n}/a_{6n}$ — time constant,
- $K_1 = a_{7n}/a_{6n}$ — constant for the variable $\Delta x_{n-1}(s)$,
- $K_2 = a_{7n}/a_{6n}$ — constant for the variable $\Delta x_{n+1}(s)$,
- $K_3 = a_{4n} a_{3n}/a_{6n} a_{5n}$ — constant for the variable $\Delta x_{n+2}(s)$,
- $K_4 = a_{8n} a_{3n}/a_{6n} a_{5n}$ — constant for the variable $\Delta x_{n-2}(s)$,
- $\tau_{m-1} = a_{2n}/a_{7n}$ — time constant,
- $\tau_{m+1} = a_{3n}/a_{5n}$ — time constant.

The structural block scheme of the Eq. (16) is given in Fig. 3.

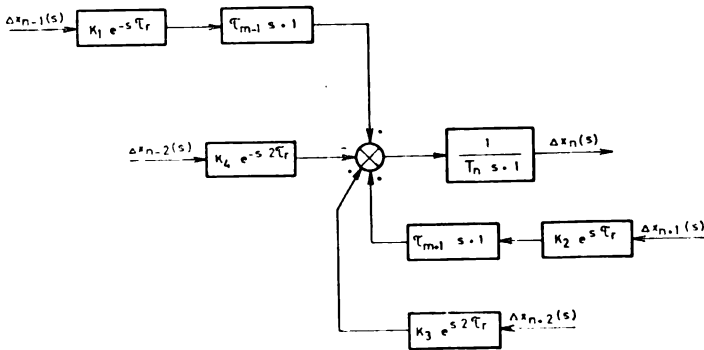


Fig. 3. Structural block scheme of concentration changes for n th segment of the extractor

Combination of the transfer functions for each of the mentioned stages will give the transfer function for the extractor as a whole, concerned as the complex

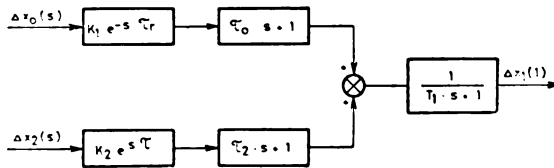


Fig. 4. Structural block scheme of N -stage of the extractor

dynamic system, *i. e.* combination of structural block schemes for stages will result in the complex structural block scheme for the more complex system, as well as for the extractor as a whole (Fig. 5).

Starting from the general Eq. (16), the transfer function for the first stage ($n=1$) will be as follows:

$$\Delta x_1(s) = \frac{1}{T_1 s + 1} [K_1 \exp(-s \tau_r) (\tau_0 s + 1) \Delta x_0(s) + K_2 \exp(+s \tau_r) (\tau_2 s + 1) \Delta x_2(s)] \tag{17}$$

whose structural block scheme is given in Fig. 4.

For the second stage ($n=2$) the following equation holds:

$$\Delta x_2(s) = \frac{1}{T_2 s + 1} [K_1 \exp(-s \tau_r) (\tau_1 s + 1) \Delta x_1(s) - K_4 \exp(-s 2 \tau_r) \Delta x_0(s)] \tag{18}$$

with its structural block scheme given in Fig. 6.

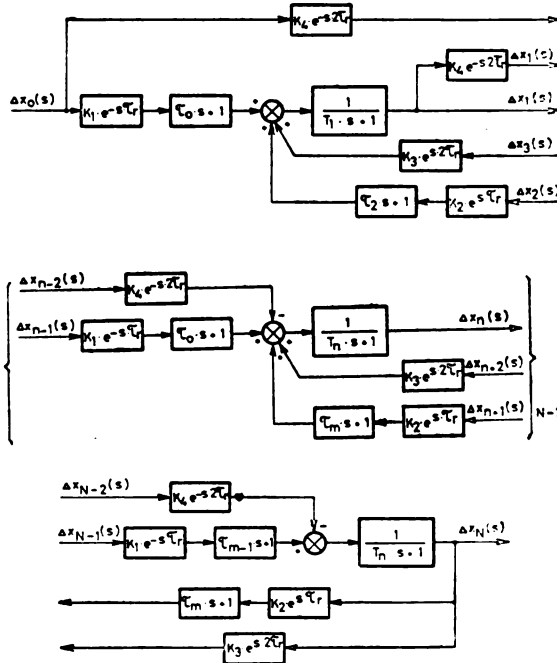


Fig. 5. Structural block scheme of concentration changes for the first stage

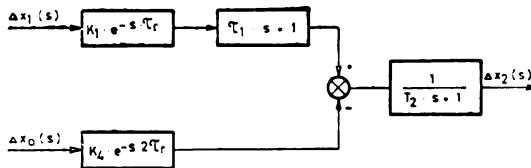


Fig. 6. Structural block scheme of concentration changes for the second stage

Substitution in the general Eq. (16) $n=N$ gives the transfer function for the end of the extractor:

$$\Delta x_n(s) = \frac{1}{T_n s + 1} [K_1 \exp(-s \tau_r) (\tau_{m-1} s + 1) \Delta x_{n-1}(s) - K_4 \exp(-s 2 \tau_r) \Delta x_{n-2}(s)] \tag{19}$$

taking into account that $\Delta x_{n+1}(s)$ and $\Delta x_{n+2}(s)$ equal zero.

The structural block scheme for the Eq. (19) is given in Fig. 7.

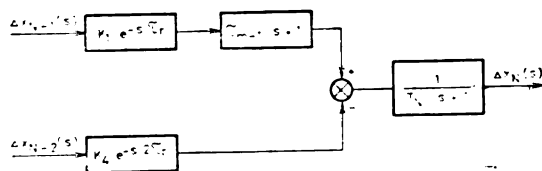


Fig. 7. Structural block scheme of concentration changes for the N -stage

Combination of the transfer functions for the first and second stage results in the relation between $\Delta x_0(s)$ and $\Delta x_2(s)$:

$$G(s) = \frac{\Delta x_2(s)}{\Delta x_0(s)} = K \frac{(\tau_1' s + 1) \exp(-s 2 \tau_r)}{\tau_0^2 s^2 + 2 \xi \tau_0 s + 1} \tag{20}$$

where:

$$K = \frac{a_{72} a_{71} - a_{61} a_{82}}{a_{61} a_{62} - a_{72} a_{51}} \tag{21}$$

$$\tau_0 = \frac{a_{11} a_{22} - a_{22} a_{33}}{a_{61} a_{62} - a_{72} a_{51}} \tag{22}$$

$$\tau_1' = \frac{a_{22} a_{21} - a_{11} a_{82}}{K(a_{61} a_{62} - a_{72} a_{51})} \tag{23}$$

$$2 \xi \tau_0 = \frac{a_{11} a_{62} + a_{61} a_{22} - a_{22} a_{51} - a_{72} a_{31}}{a_{61} a_{62} - a_{72} a_{51}} \tag{24}$$

Namely, the combination of structural block schemes for the first and second stages will result in a structural block scheme giving the dynamic relation between the inlet of the first stage and the outlet from the second stage (Fig. 8).

Repetition of the given procedure for N stages will result in the total transfer function giving the relation between the output and input concentration of solvent in the solid phase. Final expression for the transfer function would be very complex if all of the used constants were defined.

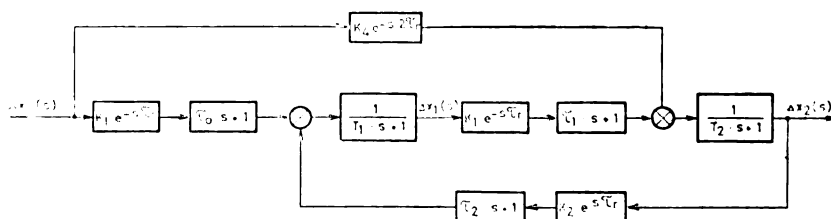


Fig. 8. Structural block scheme (Fig. 5 and 6) of concentration dependence Δx_2 on the outlet of the second stage in the concentration changes Δx_0 as the step change on the inlet of the first segment

CONCLUSION

By setting up of the expressions for the transfer functions for the N stage of the belt type extractor, on the basis of the back flow model, the analyses of dynamic behaviour of the extractor could be done. It allows the determination of the optimal conditions for the extractor's work.

Such an analysis will require the high capacity analogou computer as the most usual number of stages in the belt-type extractor goes from 10 to 20. Alternative solution of this problem involves a digital computer what will be the subject of our further work.

NOTATION

a	— interfacial area per unit volume,
k_y, k_x	— overall mass transfer coefficient vs. G and L phase,
m	— distribution coefficient, defined by the equation $y = m x^*$,
n	— denotes a stage of extractor,
V	— volume of the extractor stage,
y, x	— solvent concentrations in solid, or liquid phase, resp.
x^*	— equilibrium concentration.
L	— liquid phase flow (solvent),
G	— solid phase flow,
E	— stage efficiency,
e_y, e_x	— back mixing coefficients in solid, or liquid phase, resp.
τ_r	— transportation lag,
τ_m	— capacity lag,
s	— Laplace transform variable,
e_x, e_y	— hold-up of x, y in volume (V),
$G(s)$	— transfer function,
ul, iz	— indicies denoting the magnitudes on the inlet, and outlet, resp.
o	— upper indicies denoting the value of a variable in a steady state,
Δ	— small perturbation about the mean position-deviation,
l_y, l_x	— number of mass transfer units calculated on x , and y -phase, resp.
ξ	— damping coefficient.

ИЗВОД

ДИНАМИКА ТРАКАСТОГ ЕКСТРАКТОРА СА ПОВРАТНИМ МЕШАЊЕМ

МИОДРАГ БОГОСАВЉЕВИЋ, АЛЕКСАНДАР ТОЛИЋ

Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, 21000 Нови Сад

и

ЈОВАН ПЕТРОВИЋ

Индустрија „Милоје Закић“, 37000 Крушевац

У раду је дат математички модел екстрактора типа тракастог транспортера, узимајући као базу ступњевити модел са повратним мешањем. Полазећи од овог модела динамичко понашање екстрактора приказано је у облику диференцијално-диференцијалних једначина, односно преносних функција и одговарајућих структурних блок схема.

(Примљено 24. фебруара 1977.)

REFERENCES

1. G. G. Pollock, I. A. Johnson, *Can. J. Chem.*, **47**, 469 (1969)
2. J. W. Watjen, R. M. Hubbard, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **9**, 614 (1963)
3. D. A. Jones, W. L. Wilkinson, *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, Hague 1971*, paper 91
4. M. Bogosavljević, *Zbornik radova Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu*, No. 4, 5 (1973)
5. J. Procházka, J. Landau, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **31**, 1685 (1966)

NOTE — БЕЛЕШКА

THE EFFECT OF AROMATIC AMINES ON THE CORROSION OF ZINC
IN ALKALINE SOLUTIONS

LAZAR Ž. VORKAPIĆ, ALEKSANDAR R. DESPIĆ and DRAGUTIN M. DRAŽIĆ

*Electrochemistry Department, Institute of Chemistry, Technology, and Metallurgy, Belgrade, and
Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494, 11001 Belgrade*

(Received 16 December 1976)

The dissolution rate of zinc metal in aqueous solutions of potassium hydroxide was followed in time by measuring the amount of evolved hydrogen. The zinc samples were pretreated with either monobenzylamine, dibenzylamine, tribenzylamine or sulphonated benzylamine. The hydroxide concentration was varied from 1 to 10 N. It was shown that the amines act either as corrosion inhibitors or activators, depending on the KOH concentration and the duration of exposure which lasted up to 150 hrs.

Amines are known to act as corrosion inhibitors for some metals in acid and neutral media¹⁻³. In alkaline media, however, they are mostly very slightly soluble. This makes it impractical to use them as additives to the electrolyte so that their possible effect on corrosion has so far missed the attention. Still, low solubility, should if anything be in line with an increased tendency of adsorption of the dissolved molecules onto a metal surface and, hence, they should be expected to have some influence on the corrosion behaviour. This communication is to report of an attempt to acquire some information on the effect of mono- di- and tri-benzylamine (BA, DBA and TBA resp.) as well as of the sulphonated dibenzylamine (SDBA) on the corrosion behaviour of zinc in concentrated alkaline solutions.

The corrosion of zinc has been investigated in a manner described in more detail at another instance⁴ by using the test tube of Dirkse and Timmer⁵ to measure the volume of hydrogen evolved on the enclosed zinc sample immersed in the electrolyte, as a function of time. Since benzylamines are insoluble in alkalies in the present experiments, the zinc samples have been first immersed into BA and DBA as pure liquids while in the case of TBA, which is crystalline, hot alcoholic solution of the substance was used. The samples have then been transferred into the alkaline aqueous solution. One has maintained that when such insoluble substances are concerned it is easier to approach the adsorption equilibrium by desorption of an excess of the adsorbed substance, then by waiting for the very dilute substance to come by diffusion from the bulk of solution. Moreover, if the adsorbed substance should have an effect this should show more strongly if an excess is present than at equilibrium. SDBA is soluble in water. Hence, aqueous solutions have been prepared in concentrations of 10^{-3} , 10^{-2} and 10^{-1} M. The zinc samples were immersed into those solutions for 20 min and then transferred into the hydroxide solutions.

The rate of corrosion of zinc has been observed as a function of time, and that in the presence of additive, V , has been compared with the one observed in pure hydroxide solution V_0 , to render the inhibition or activation factor expressed as V_0/V and V/V_0 resp.

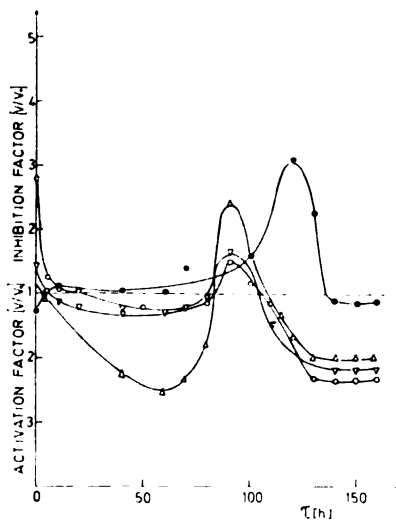


Fig. 1.

Inhibition and activation factors for the effect of DBA on corrosion of zinc in alkaline solutions as functions of time. KOH concentrations: 1 N (Δ), 3 N (∇), 6 N (\bullet) and 10 N (\circ).

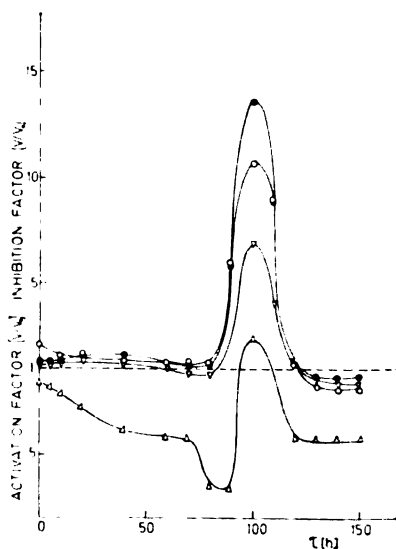


Fig. 2.

Inhibition and activation factors for the effect of SDBA (adsorbed from $10^{-1} M$ solution) on the corrosion of zinc in alkaline solutions as functions of time. KOH concentrations: 1 N (Δ), 3 N (∇), 6 N (\bullet), 10 N (\circ).

The time dependence of that quantity for different additives and different KOH concentrations is shown in Figs. 1 and 2. Although reproducibility may be questioned on the grounds of a rather low precision of the measurements (slopes of volumetric curves), several interesting phenomena can be established beyond doubt:

Most substances in most of the hydroxide concentrations act as activators of corrosion during most of the period of observation. The effect is largest in the most dilute hydroxide, and smallest in 6 N hydroxide.

Some inhibitive effect in 6 N hydroxide is exhibited by BA, DBA and SDBA adsorbed at higher concentrations ($>10^{-2} M$).

BA and SDBA adsorbed at concentrations $>10^{-2} M$ exhibited a distinct and reproducible change of effect after about 50 to 80 hrs turning sharply into good inhibitors with an impressive inhibiting capacity (reduce the corrosion rate up to 13 times) being at maximum after about 100 hrs. The effect could be observed visually, the bubble formation at the zinc surface suddenly ceasing (decrease by an order of magnitude).

After a period of about 30 hrs of low corrosion rate, the phenomenon reverses again, the rate of corrosion increasing to an extent comparable (with SDBA) or even larger (with BA) than before the appearance of the arrest.

It is interesting to note that in the case of TBA an inverse phenomenon is taking place. With the same time schedule the corrosion rate relatively sharply increases, passes through a maximum and then decreases again.

It is not possible at this moment to offer an explanation of the observed behaviour. It is likely that some slow chemical change of the additive is taking place, forming an intermediate species with considerable protective capacity.

It would be of interest to perform a more detailed study towards isolating the species, for a good corrosion inhibitor may be found in that way.

Acknowledgement: The authors acknowledge gratefully the sponsorship of the National Science Foundation — Washington, D. C. (Project GF-31507) as well as the help of Miss M. Jevremović and Mr. M. Trbović in carrying out the experimental work.

REFERENCES

1. H. Kaesche, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 191 (1958)
2. A. J. Alzybeeva, A. B. Dorobhov, S. Z. Levin, *Zashchita Metallov*, **7**, 481 (1971)
3. V. P. Persiantseva, J. L. Rozenfel'd, N. M. Gavrish, *Ibid.*, **7**, 392 (1971)
4. L. Ž. Vorkapić, D. M. Dražić, A. R. Despić, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1389 (1974)
5. T. P. Dirkse, R. Timmer, *Ibid.*, **116**, 162 (1969)

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

Le Bulletin de la Société chimique Beograd publie des travaux relevant de la chimie théorique et appliquée en anglais, français, allemand, russe et serbo-croate. Les auteurs sont priés de bien vouloir envoyer leurs manuscrits à l'adresse suivante: Mlle Radmila Lukić Tehnološko-metalurški fakultet, 4, rue Carnegie, b. p. 494, 11001, Belgrade, Yougoslavie.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

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

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

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

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAAL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, IJ. LORENC, U. MIOČ, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VBLIČKOVIĆ

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

САДРЖАЈ — TABLE DES MATIÈRES

<i>Milutin Stefanović, Slobodan Mladenović, Miodrag Đermanović and Dragoslav Jeremić: Sesquiterpene Lactones from <i>Laserpitium Siler</i> L. (<i>Umbelliferae</i>)</i>	639
<i>Milica Mišić-Vuković, Nikola Ljubotenski and Konstantin Jeremić: Catalytic Hydrogenation of the N-Oxide Function of Substituted 2-Carboxypyridine N-Oxides</i>	649
<i>Ratko M. Jankov: Microbial Transformation of Steroids. V. Aromatization of the Ring A of Androstane Steroids by <i>Mycobacterium phlei</i></i>	655
<i>Momčilo Miljković and Đorđe Glišin: Synthesis of Macrolide Antibiotics. III. Stereoselective Synthesis of Methyl-2,6-Dideoxy-2-C, 3-O, 4-C, 6-C-Tetramethyl-α D-Glucopyranoside Representing the 11-O-Methyl Derivative of the C-9-C-15 Segment of Erythronolide A</i>	659
<i>Мирослав А. Перјал и Кајарина М. Појов-Перјал: Хемија 2,4-диоксотиазолидина. V. Реакција натријумове соли 2,4-диоксотиазолидина са етилестрима хлормравље и бромсирћетне киселине</i>	663
<i>Dragomir B. Karaulić, Nenad O. Juranić, Slobodan I. Macura and Dušan R. Vučelić: An Analysis of Proton NMR Relaxation in a Water — Zeolite System. I. The Water — Zeolite 13 X System</i>	667
<i>Dragomir B. Karaulić, Nenad O. Juranić, Slobodan I. Macura and Dušan R. Vučelić: An Analysis of Proton NMR Relaxation in a Water — Zeolite System. II. The Water — Zeolite 4 A System</i>	675
<i>Branislav S. Milenković: Estimate of Reproducibility of Dependent Systems in Analytical Chemistry by Means of Information Measure</i>	681
<i>Aleksandar R. Despić: Comparative Analysis of Merits of Different Electrochemical Reactors. I. Stationary Parallel Plate Cells</i>	693
<i>Miljan G. Pješčić, Milenko V. Šušić and Dragica M. Mimić: Reduction of Bi (III) at a Mercury Electrode in an Acidic Medium</i>	715
<i>Heribert Grubitsch und Vladan J. Zlatanović: Die pH-Abhängigkeit der Adsorption von Wasserstoff aus wässrigen Perchloratlösungen an Silber bei offenem Stromkreis</i>	721
<i>Konstantin I. Popov, Radoslav R. Adžić, Miodrag D. Maksimović and Gordana R. Ostojić: Hydrogen Evolution on Silver Electrode by Pulsating Overpotential</i>	231
<i>Nada Đ. Kovačić and Vladimir M. Vukanović: The Effect of Ethanol Vapour on the Radial Temperature Distribution of a Vertical Free-Burning Arc</i>	743
<i>Miodrag Bogosavljević and Aleksandar Tolić: The Dynamics of a Belt-Type Extractor with Back Mixing</i>	747
<i>Lazar Ž. Vorkapić, Aleksandar R. Despić and Dragutin M. Dražić: The Effect of Aromatic Amines on the Corrosion of Zinc in Alkaline Solutions. (Note)</i>	757

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд
Штампа: ШИП Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

GHDBAX 42 (11) 761—888 (1977)
YU-ISSN 0017—0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК
ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА
BULLETIN БЕОГРАД
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
БЕОГРАД

КЊИГА 42 VOLUME

СВЕСКА 11 NO

ПРИКАЗИ — REVUES



1977

Гласник Хемиског друштва Београд је иласило Српској хемиској друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитетског у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део широкана штампања часописа покривен је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправе интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемиског друштва Београд објављује оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 80,00 дин.; за остале, као и предузета и установе цена износи 400,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, Д. ДЕЛИЋ, А. ДЕСПИЋ, Ђ. ДИМИТРИЈЕВИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Ј. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТИЊИЋ-ПОПОВИЋ, М. БЕЛАП и В. ШЕВЉАНОВИЋ

ELEKTROKEMIJA U ORGANSKOJ SINTEZI

IBRO TABAKOVIĆ

Tehnološki fakultet, Univerzitet u Banjaluci, 78000 Banjaluka

(Primljeno 13. januara 1978)

I Uvod

II Teorija

A. Metode istraživanja

1. Osnove elektrodnog procesa
2. Polarografija
3. Voltometrija na rotirajućoj disk elektrodi
4. Ciklička voltometrija
5. Kulometrija kod kontroliranog potencijala

B. Kontrola elektrodnih reakcija i određivanje optimalnih uvjeta elektrolize

1. Elektrodni potencijal
2. Izbor otapala i osnovnog elektrolita
3. Utjecaj pH
4. Elektrodni materijal
5. Temperatura

III Aparatura

IV Mehanistički problemi elektrodnih reakcija

V Primjeri sintetskih elektrodnih reakcija

1. Industrijske elektrosinteze
2. Nove reakcije

I. UVOD

Suviše dugo je područje elektroorganske sinteze smatrano „više vještinom nego naukom“. Ovakav stav je danas potpuno napušten zahvaljujući razvoju elektroanalitičkih metoda (posebno cikličke voltometrije i polarografije organskih spojeva) kao i shvatanja o važnosti brižljive kontrole uvjeta elektrolize (elektrodnog potencijala, elektrodnog materijala, otapala, pH itd.) koja je praćena izolacijom i identifikacijom produkta reakcije.

U organskoj sintezi elektrokemija ne nalazi onu primjenu koja bi se očekivala s obzirom na potencijalne mogućnosti specifičnih elektrodnih sinteza. Razlog za takvo stanje leži u činjenici da organski kemičari nisu dovoljno upoznati sa eksperimentalnim tehnikama elektroorganske sinteze, koje su sigurno manje komplikovane od nekih drugih heterogenih reakcija (katalitička hidrogenacija i sl.), koje organski kemičar rutinski upotrebljava u svojoj praksi.

Organski kemičar relativno lako može prići izvedbi neke elektroorganske sinteze uz minimum znanja iz elektrokemije. Rad na elektroorganskoj sintezi se obično sastoji od slijedećih faza:

- pregled literature i odabiranje reakcionih uvjeta koji zadovoljavaju kemijske i elektrokemijske varijable,
- odabiranje elektrolitske ćelije u koju su smješteni anoda, katoda (obično međusobno razdvojeni polupropusnom dijafragmom) i referentna elektroda,
- izbor odgovarajućih parametara (potencijal ili struja) snimanjem krivulje struja — potencijal za polazni supstrat u mediju otapalo — osnovni elektrolit,
- provođenje elektrolize (kod kontroliranog potencijala, odnosno konstantne struje), izolacija i identifikacija produkata reakcije.

Početniku u ovom području stoji na raspolaganju obimna literatura koja pokriva široki opseg primjene elektrokemije u organskoj sintezi, fizikalnoj kemiji, biokemiji i analizi organskih spojeva. Pregled cijelokupnog područja organske elektrokemije dat je u nekoliko knjiga¹⁻¹² i revijalnih radova¹³⁻²⁶. Teoretske i praktične osnove elektrolize²⁷⁻²⁹ i prikaz elektroanalitičkih metoda kao što su polarografija³⁰⁻³⁵ ciklička voltometrija³⁶⁻³⁹, kulometrija kod kontroliranog potencijala³⁹⁻⁴⁰, voltometrija na rotirajućoj disk elektrodi^{39,41,42} kronoamperometrija i kronokulometrija^{39,43,47} kronopotencijometrija^{39,48-50} i voltometrija na rotirajućoj ring-disk elektrodi⁵¹, date su u nizu monografija. U nekim radovima su razmatrani neki aspekti kao što su elektrokemijska sinteza cikličkih spojeva⁵²⁻⁵⁴, metaloorganskih spojeva⁵⁵, elektroliza u nevodenom mediju^{56,57}, te primjene elektroorganskih sinteza u industriji⁵⁸⁻⁶³.

Elektrokemijski metod redukcije i oksidacije organskih molekula ima, u odnosu na „klasične“ reducense i oksidanse, nekoliko veoma značajnih prednosti. Prvo, promjenom elektrodnog potencijala može se uvesti određena količina energije (reda veličine od 3 eV ili 250—270 kJ/mol) koja je potrebna za kemijsku reakciju. Drugo, elektrokemijske reakcije se odvijaju obično kod sobne temperature i određenog pH, tako da se mnogi osjetljivi spojevi oksidiraju ili reduciraju pod blagim uvjetima otopine. Treće, elektroda kao donor, odnosno akceptor elektrona omogućava „čistu“ reakciju uz minimum sporednih produkata što olakšava izolaciju. Elektrokemijska sinteza također omogućava razvoj kontinuiranog postupka i automatsku kontrolu, što je posebno značajno ukoliko se radi o sintezi sa potencijalnom primjenom u proizvodnji.

Nedostatak ove metode leži u činjenici da jedan mol supstance zahtjeva $n \times 96500$ kulona, gdje je n broj elektrona u reakciji. Ova poteškoća se može izbjeći konstrukcijom takve ćelije u kojoj je odnos površina elektrode/volumen ćelije veći, što omogućava da se reakcija završi u kraćem vremenu. Druga poteškoća je u potrebi da se izabere odgovarajući sistem otapalo-elektrolit, s obzirom da su organski spojevi uglavnom netopivi u vodi. Uz potrebu tetraalkilamonijevih soli kao elektrolita, elektroorganska sinteza se može provesti u nizu otapala kao što su: kloroform, DMF, HMPA, benzen, CH_3CN , CH_3COCH_3 , ROH, CH_3COOH i mnogim drugim.

II. TEORIJA

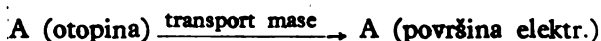
A. Metode istraživanja

Svaka instrumentalna tehnika zahtjeva dugogodišnji rad na razvoju teorije i eksperimentalne tehnike. Sretna okolnost je da danas postoji niz elektrokemijskih tehnika za koje nam stoje na raspolaganju komercijalni aparati. Postojeće elektroanalitičke metode kao što su polarografija, ciklička voltometrija, RDE voltometrija, RRDE voltometrija, kulometrija, spektroelektrokemija i druge metode, mogu se upotrijebiti za izučavanje reakcionih mehanizama, identifikaciju intermedijera i mjerenje konstanti rekacije kemijskih procesa. Elektrokemijske tehnike su posebno pogodne za studije procesa jednoelektronskog transfera, što je razlog da je organska elektrokemija dala veliki doprinos razumijevanju kemije radikal-iona⁶⁴.

Cilj ovog rada je da organskog kemičara upozna sa mogućnostima primjene elektrokemije u sintezi organskih spojeva, kao i primjenom najčešće upotrebljivanih elektroanalitičkih tehnika u izučavanju mehanizma i kinetike elektrodnih procesa.

1. Osnove elektrodnog procesa

Čak i najjednostavniji elektrodni proces (adsorbirani intermedijeri i reakcije na površini elektrode se ne diskutiraju) kao što je konverzija $A \xrightarrow{\pm ne} B$ predstavlja proces koji se odvija u tri stupnja



Brzina ukupnog elektrodnog procesa određena je najsporijim stupnjem reakcije. Radi toga je neophodno razmotriti i heterogeni elektron-transfer kao i transport mase.

Standardni elektrodni potencijal, E° , i promjena standardne slobodne energije za reakciju



su povezani poznatim izrazom

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

Elektron-transfer između organske molekule i elektrode je najčešće brz proces kod standardnog potencijala ($k^\circ > 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$), tako da se pod ovakvim uvjetima rastući dio krivulje struja — potencijal (vidi kasnije) može dobiti uzimajući u račun površinske koncentracije reaktanta, C_A , i produkta, C_B . Ovakav sistem je reverzibilan i podliježe Nernst-ovoj jednadžbi:

$$E = E^\circ \pm 2,3 (RT/nF) \log (C_A/C_B).$$

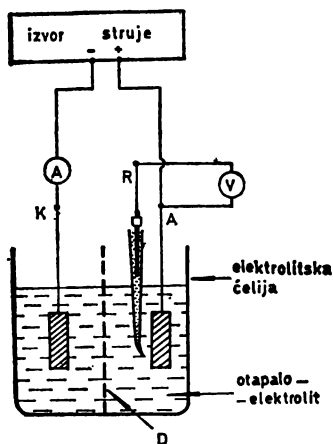
Ireverzibilne elektrodne reakcije se odvijaju malom brzinom kod E° i da bi se dobila veća brzina (struja) procesa potrebno je da se primjeni prenapon ($E - E^\circ$). Jednadžba za ireverzibilni proces ima slijedeći oblik⁶⁵⁻⁶⁷

$$i = nFAk^\circ \left\{ C_A \exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} (E - E^\circ) \right] - C_B \exp \left[\frac{(1 - \alpha) n F}{RT} (E - E^\circ) \right] \right\}$$

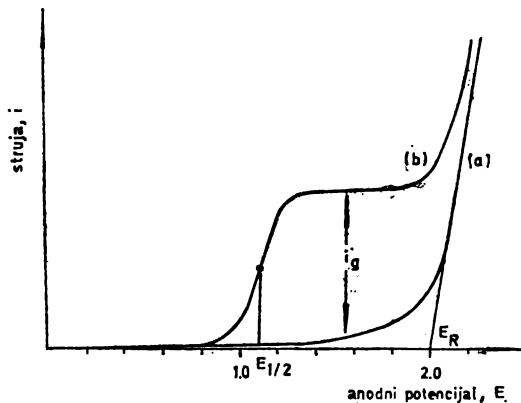
gdje je k° standardna konstanta brzine, α koeficijent prenosa i A površina elektrode. Pod normalnim eksperimentalnim uvjetima drugi eksponencijalni izraz je zanemarljiv tako da jednadžba poprime oblik

$$\log i = \log nFAC_A k^\circ - \frac{2,3 \alpha n F}{RT} (E - E^\circ).$$

Posljednja jednadžba pokazuje da možemo podesiti energiju aktivacije, E^\ddagger , neke elektrokemijske reakcije do tog stupnja da se reakcija odvija pri sobnoj temperaturi čak ako je E^\ddagger velika.



Slika 1. Shema aparature za elektrolizu



Slika 2. Krivulja struja — potencijal; (a) otapalo-osnovni elektrolit; (b) otapalo-osnovni elektrolit + supstrat

Za transport mase se može općenito reći da postoje tri tipa: migracija, difuzija i konvekcija. Transport migracijom, koji nastaje usljed utjecaja električnog polja, je zanemarljiv s obzirom na suvišak dodanog internog elektrolita pri izvođenju eksperimenta. Difuzija nastaje usljed koncentracionog gradijenta u okolini elektrode, a konvekcija usljed miješanja elektrolita. Ukoliko nema miješanja tada se transport odvija praktički samo putem difuzije. U slučaju definiranog načina miješanja, kakav je naprimjer kod rotirajuće disk elektrode (RDE), mora se voditi računa pored difuzije i o konvekciji.

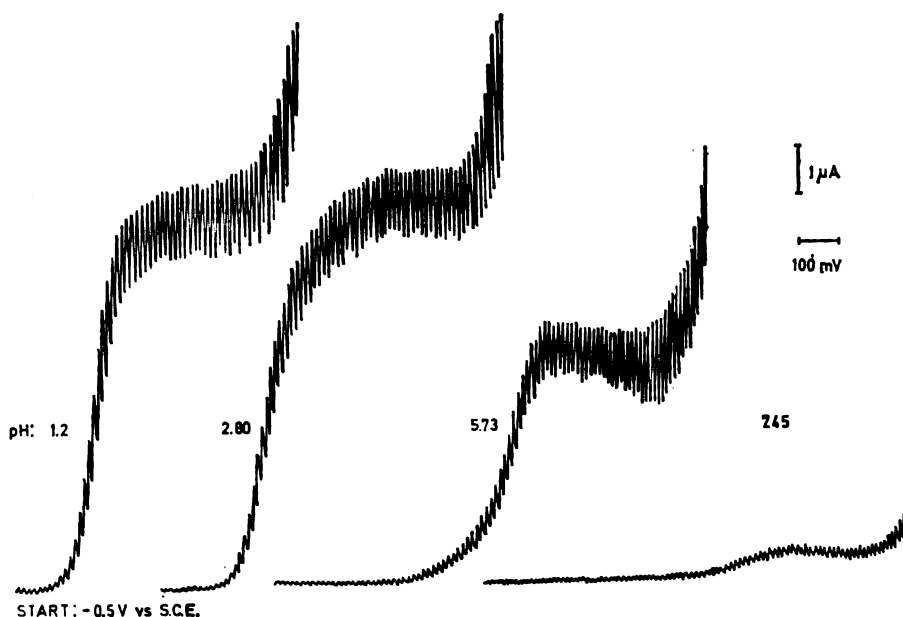
Elektrokemijska mjerenja obuhvataju najčešće tri varijable: elektrodni potencijal, E , gustoću struje, i , i vrijeme t . Krivulja struja-potencijal se može dobiti pomoću jednostavne aparature prikazane na sl. 1. Prikazana je jednostavna shema aparature za elektrolizu. Ona se sastoji iz nekog izvora istosmjerne struje, ampermetra (A) i voltmetra (V) sa velikim unutrašnjim otporom kojim se mjeri potencijal

između radne i referentne elektrode (R). Katoda (K) i anoda (A) se nalaze uronjene u sistem otapalo-elektrolit i međusobno su odvojeni polupropusnom dijafragmom (D). Pretpostavimo, da izučavamo neku anodnu reakciju. Ukoliko postepeno povećamo potencijal anode u odnosu na referentnu elektrodu i očitavamo dobivenu struju, na ampermetru dobivamo, za sistem otapalo-elektrolit, krivulju prikazanu na sl. 2a. Krivulja struja-potencijal (ili voltametrijska krivulja) ovog imaginarnog eksperimenta ne pokazuje značajniji porast struje u području od 0 do 2,0 V prema referentnoj elektrodi. Kažemo da otapalo i elektrolit nisu elektroaktivni u ovom području. Međutim, iznad 2,0 V struja pokazuje značajan porast sa malom promjenom potencijala. Potencijal kod kojeg se dešava ova promjena (E_R) naziva se granični potencijal razlaganja.

Ukoliko se u anodni dio elektrolitske ćelije doda neki organski supstrat, koncentracije od oko $10^{-3}M$, a elektrolit se pri tome miješa, dobije se voltametrijska krivulja prikazana na sl. 2b. Struja u ovom slučaju pokazuje prvo eksponencijalni porast i dostiže ravni plato kod tzv. granične struje, i_g . Na području platoa brzina elektrodnog procesa je kontrolirana difuzijom supstrata na elektrodu, dok u rastućem dijelu krivulje elektron-transfer predstavlja spori stupanj. Pod uvjetima difuzione struje i_g je linearno proporcionalno koncentraciji supstrata. Potencijal kod $i_g/2$ je važan parametar i predstavlja mjeru oksidabilnosti različitih elektroaktivnih spojeva. To je poluvalni potencijal, $E_{1/2}$, koji je za reverzibilan slučaj približno jednak E° .

2. Polarografija

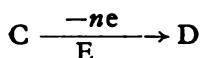
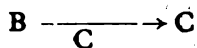
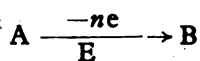
U klasičnoj polarografiji³⁰⁻³⁵ krivulja $i-E$ se dobiva variranjem potencijala kapajuće živine elektrode. Polarografija je jedna od prvih elektroanalitičkih metoda



Slika 3. Tipični polarogrami fenilhidrazona pirogroždane kiseline ($1 \cdot 10^{-3}M$)

struja će biti određena kinetikom ($A \rightarrow B$). Stavljanjem u odnos $1/i$ prema $1/w^{1/2}$, odsječak na $1/i$ osi će biti mjera kinetike kemijskog stupnja.

RDE voltometrija je našla primjenu u izučavanju ECE mehanizma, gdje E predstavlja elektrokemijski stupanj, a C — kemijski stupanj kao napr.

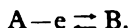


U istraživanju ECE mehanizma stavljanjem u odnos $i_g/w^{1/2}$ prema w može se dobiti uvid u kinetiku C-stupnja. Veličina $i_g/w^{1/2}$ predstavlja direktnu mjeru broja elektrona koji se prenose u ukupnom procesu. Kod manjih brzina rotacije intermedijerni produkt B ima relativno dosta vremena da reagira kemijski i stvori C koji se dalje oksidira. Naprotiv, kod većih brzina rotacije, B-specija „bježi“ sa elektrode prije nego se odvijee reakcija ($B \rightarrow C$). Kao ilustracija za ovakav slučaj se može navesti rad na izučavanju reakcije radikal-kationa 1,9-difenilantracena sa različitim piridinskim derivatima⁷¹.

4. Ciklička voltometrija

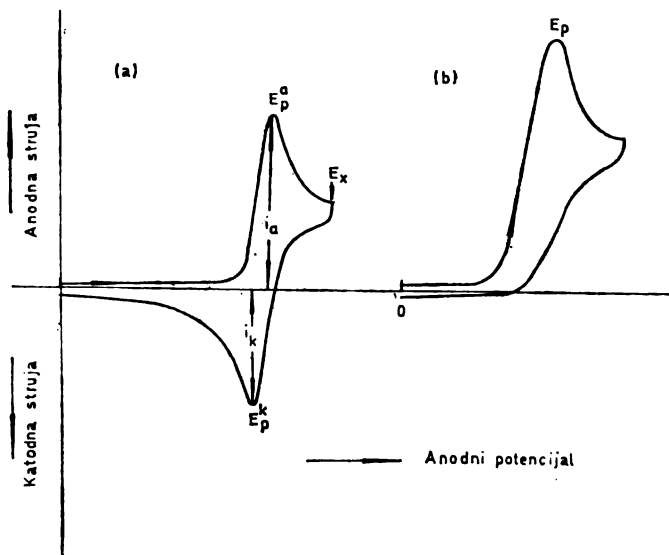
Ciklička voltometrija predstavlja izvanrednu tehniku za kvalitativno izučavanje homogenih reakcija i intermedijera nastalih u elektrodnoj reakciji. Danas nam stoje na raspolaganju komercijalni instrumenti sastavljeni iz potenciostata, generatora funkcija i X-Y pisača, odnosno osciloskopa. Krivulja struja-potencijal (ciklički voltamogram) se dobije na taj način da se potencijal elektrode u mirujućoj otopini mijenja linearno do nekog potencijala i opet nazad, tako da potencijal-vrijeme profil ima izgled nazubljene pile. Krivulja $i-E$ se ispisuje na X-Y pisaču za brzine promjene potencijala ($v < 0,8 \text{ V s}^{-1}$) ili osciloskopu za brže promjene ($v = 0,8 - 1000 \text{ Vs}^{-1}$).

Najjednostavnija elektrodna reakcija je ona u kojoj se uz prelaz jednog elektrona stvara stabilan produkt:

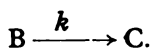
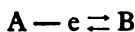


Takav elektrodni oksidacioni proces će dati ciklički voltamogram prikazan na slici 4a. Porast struje do pika krivulje je proporcionalan koncentraciji supstance A unutar otopine. Potencijal anodnog pika, E_p^a , je potencijal u maksimumu anodne struje, i_a . Budući da je difuzija osnovni način transporta mase na mirujuću elektrodu, struja nakon i_a vrijednosti opada, jer u procesu elektrolize opada koncentracija supstance A u okolišu elektrode, a raste koncentracija oksidirane forme B. Nakon promjene potencijala kod E_x , u katodnom smjeru supstanca B se reducira u obrnutom procesu.

Slika 4b prikazuje slučaj u kojemu supstanca B reagira kemijski dajući produkt C prema slijedećem mehanizmu



Slika 4. Ciklički voltamogrami za reverzibilni slučaj (a) i ireverzibilni slučaj (b).

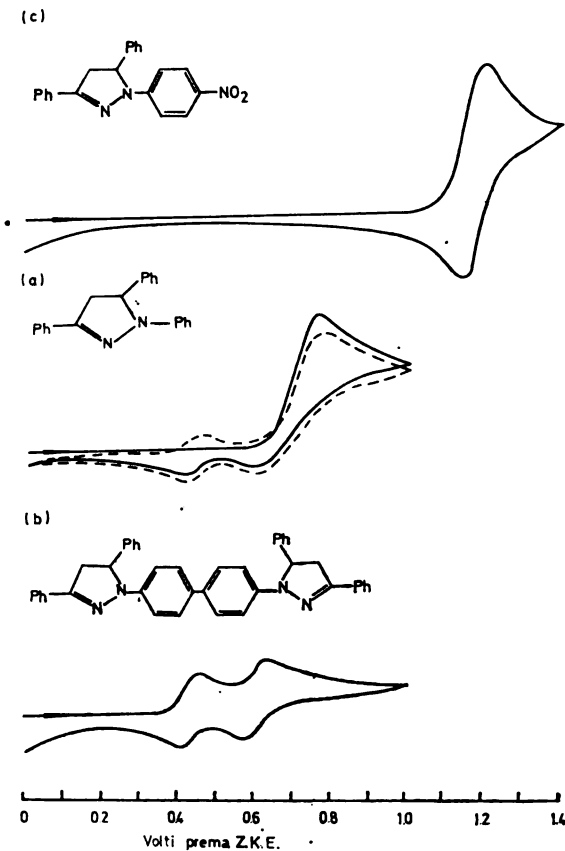


Ciklički voltamogram ne pokazuje stvaranje intermedijera B u vremenskoj skali eksperimenta i kažemo da je voltamogram na sl. 4b ireverzibilan. Na osnovu teorije³⁷, koja je u potpunosti u skladu sa eksperimentom, dokazano je da za reverzibilni slučaj: (i) separacija pikova ($E_p^a - E_p^k = 60 \text{ mV}$); (ii) pik potencijal, E_p , je neovisan o promjeni v ; (iii) strujna funkcija, $i_a/v^{1/2}$, je neovisna o v ; (iv) odnos $i_p^a/i_p^k = 1$.

Ciklički voltamogram za neku organsku molekulu, koji zadovoljava ove kriterije, jasno ukazuje da je produkt prelaza jednog elektrona stabilan radikal-ion. Ovakve osobine cikličke voltametrije čine ovu tehniku posebno pogodnom za studije kemije radikal-kationa i radikal-aniona.

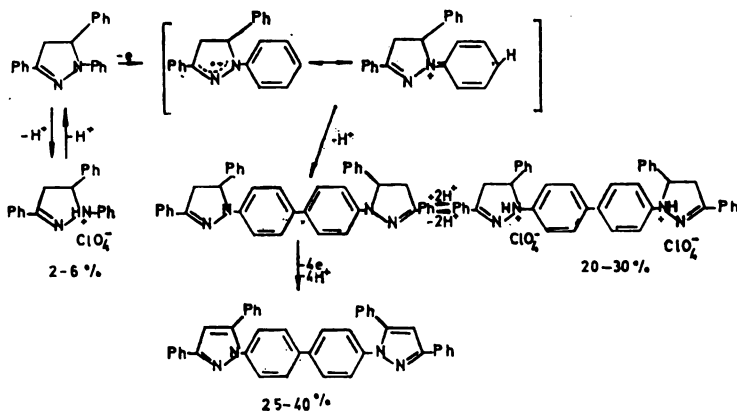
U našem radu⁷² smo upotrijebili cikličku voltametriju radi izučavanja oksidacije čalkonfenilhidrazona i 1,3,5-triarilpirazolina. Ovdje će se ukratko, ilustracije radi, razmotriti oksidacija pirazolina. Ciklički voltamogrami su prikazani na slici 5 za slučaj 1,3,5-trifenil- Δ^2 -pirazolina (sl. 5a), 4,4'-bis-[3,5-difenil- Δ^2 -pirazolinil-(1)-] bifenila (sl. 5b) i 1-*p*-nitrofenil-3,5-difenil- Δ^2 -pirazolina (sl. 5c). Voltamogram na slici 5a. pokazuje ireverzibilni pik kod $E_p = 0,77 \text{ V}$ i dva redukciona pika kod $0,62 \text{ V}$ i $0,40 \text{ V}$ koji su praćeni sa još jednim oksidacionim pikom kod $0,46 \text{ V}$ u drugom ciklusu. Dva oksidaciona para nastaju usljed nastalog dimera

čiji je voltamogram prikazan na slici 5b. Pomak E_p , za slučaj 1,3,5-trifenil- Δ^2 -pirazolina, sa logaritmom promjene brzine i koncentracije supstrata za 20 mV



Slika 5. Ciklički voltamogrami (a) $1 \cdot 10^{-3} M$ 1,3,5-trifenil- Δ^2 -pirazolina; (b) $0,5 \cdot 10^{-3} M$ 4,4'-bis-[3,5-difenil- Δ^2 -pirazolinil-(1)]-bifenila; (c) $1 \cdot 10^{-3} M$ 1-*p*-nitrofenil- Δ^2 -pirazolina; Pt-anoda; 0,3 V/s

ukazuje na proces dimerizacije nastalog radikal-kationa⁷³. Ukoliko je para-položaj blokiran nitro-grupom (sl. 5c) ne dolazi do dimerizacije nego se elektrodni proces



: Shema 2

odvija uz stvaranje stabilnog radikal-kationa na voltametrijskoj skali. Preparativna elektroliza, izolacije i identifikacija produkata reakcije zajedno sa cikličkom voltametrijom je omogućila formulaciju čitavog procesa koji je prikazan na shemi 2.

Ciklička voltometrija svakako predstavlja najpogodniju eksperimentalnu tehniku za kvalitativno istraživanje kemijskih reakcija specija koje nastaju nakon transfera elektrona, a čije je vrijeme polu-života u intervalu od 1 ms do 100 s.

5. Kulometrija kod kontroliranog potencijala

Za kulometriju kod kontroliranog potencijala⁴⁰ upotrebljava se obično elektroda veće površine. Elektroliza se izvodi kod kontroliranog potencijala (pomoću potencioštata ili ručnom kontrolom potencijala između radne i referentne elektrode), koji odgovara vrijednosti potencijala na platou i - E krivulje (polarogram ili RDE voltamogram) ili za oko 200 mV veće vrijednosti od pik-potencijala, E_p , dobivenog cikličkom voltametrijom.

Elektrolizom kod kontroliranog potencijala struja opada u toku vremena i površina ispod i - t krivulje predstavlja broj kulona proteklih u reakciji. Trajanje elektrolize u ovakvom eksperimentu je obično 10–300 min, što svakako ovisi o koncentraciji i površini elektrode.

Kulometrijom kod kontroliranog potencijala se dolazi do broja elektrona po molu supstrata što predstavlja relevantan podatak za izučavanje mehanizma reakcije. Kulometrijski metod se bazira na Faraday-evom zakonu datim jednadžbom,

$$Q = \int_0^t I dt = n m F,$$

gdje je Q — količina elektriciteta u kulonima, I — struja u amperima, t — vrijeme u sekundama, n — broj elektrona, m — broj molova supstrata i F — konstanta (96487 kulona).

Na kraju ovog ilustrovanog prikaza važnijih elektroanalitičkih metoda, potrebno je napomenuti da su sve tehnike komplementarne tako da zaključci o mehanizmu i kinetici reakcije moraju biti jednoobrazni i u skladu sa studijom produkata reakcije.

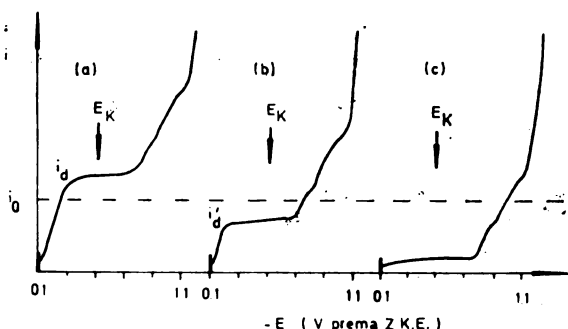
B. Kontrola elektrodnih reakcija i određivanje optimalnih uvjeta elektrolize

1. Elektrodni potencijal

Premda je još davno, 1898. godine, Haber u svom poznatom radu o postepenju redukciji nitrobenzena⁷⁴ shvatio važnost kontrole potencijala radne elektrode, dugo vremena je gustoća struje, izražena u A/dm², bila osnovni faktor kontrole u provođenju neke elektrokemijske reakcije.

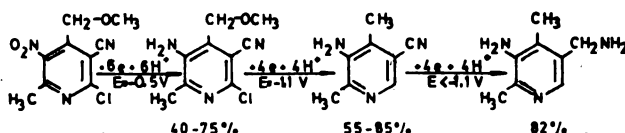
Razlika između dva osnovna načina (konstantna gustoća struje ili potencijal) je ilustrirana na slici 6, koja pokazuje polarograme 2-metil-3-nitro-4-metoksi-metil-5-cijano-6-klorpiridina⁷⁵ tokom redukcije kod kontroliranog potencijala (–0,5V prema Z.K.E.). Prvi val polarograma (slika 6a) predstavlja redukciju nitro-grupe u amino-grupu, a drugi i treći val predstavljaju reduktivno cijepanje

C-Cl i C-O veza prema shemi 3, a što je također u skladu sa preparativnom elektrolizom i izolacijom produkata. U području potencijala između $-0,3$ i $-0,7$ V (vidi



Slika 6. Polarogrami dobiveni tokom elektrolize kod kontroliranog potencijala ($E_k = -0,5$ V prema Z.K.E.): (a) Početna otopina; (b) djelomično reducirana otopina; (c) potpuno reducirana otopina

sl. 6a) struja je kontrolirana brzinom transporta supstrata na elektrodu putem difuzije. Difuziona struja, i_d , je proporcionalna koncentraciji polaznog supstrata



Shema 3

i broju elektrona koji učestvuju u reakciji. Između $-0,7$ i $-1,1$ V odvijaju se dvije reakcije cijepanja kovalentnog veza (vidi shemu 3), a kod $E < -1,1$ dešava se redukcija cijano-grupe.

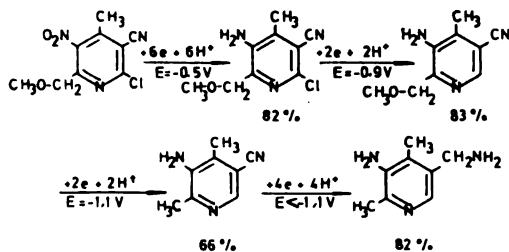
Kada se reakcija izvodi kod kontroliranog potencijala ($E_k = -0,5$ V prema Z.K.E.) potencijal nikad ne dostigne vrijednost potencijala potrebnog za slijedeću reakciju i kažemo da je redukcija selektivna. Visina prvog vala u ovakvom slučaju opada (sl. 6b), a visina druga dva vala je konstantna.

Ako se elektroliza vrši kod konstantne gustoće struje tj. $i_0 = \text{konst}$ ($i_0 < i_d$) reakcija je selektivna u početku sve dok struja prvog vala ne opadne na vrijednost ($i_d' < i_0$) usljed smanjenja koncentracije polaznog supstrata u procesu elektrolize. U tom momentu započinje da se odvija slijedeća reakcija.

Međutim, bilo bi pogrešno shvatanje da je elektroliza kod $i = \text{konst}$. potpuno neselektivian proces. Izborom određene gustoće struje⁷⁶ i kontrolom potencijala radne elektrode⁷⁵ može se postići zadovoljavajuća selektivnost procesa u elektrolizi kod konstantne gustoće struje.

Kao što se vidi iz sheme 3, nije bilo moguće riješiti problem koji se od dva procesa reduktivnog cijepanja (C-Cl ili C-O) dešava na manjem potencijalu.

Izborom drugog izomera, 2-metoksimetil-3-nitro-4-metil-5-cijano-6-klorpiridina, izvršena je četvorostepena selektivna redukcija^{77,78} prema shemi 4.



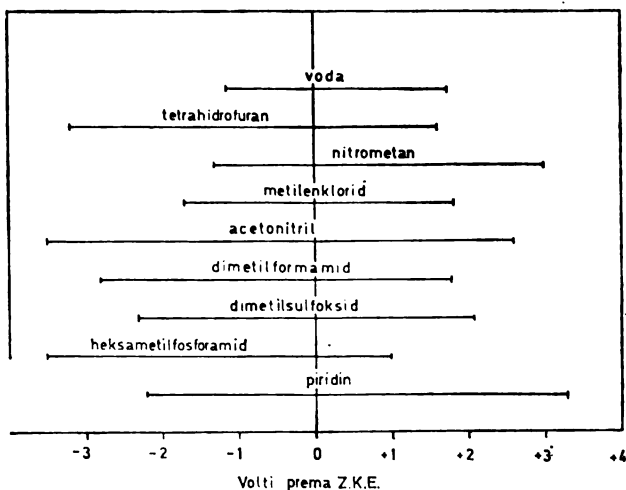
Shema 4

Naime, da bi se izvršila selektivna redukcija u preparativnoj elektrolizi potrebna je minimalna razlika potencijala od 0,15 V (što odgovara energiji od oko 15 kJ/mol) između dva elektrodna procesa.

Razvojem potenciostata (uređaja za održavanje potencijala u toku elektrolize) koji se danas nalaze u prodaji, upotreba ove tehnike nalazi sve veću primjenu. Pokazalo se naprimjer da produkti redukcije *p*-dinitrobenzena⁸¹, diazonijevih soli⁷⁹, arilketona⁸⁰, tetrazolijevih soli⁸² i mnogih drugih spojeva ovise o elektrodnom potencijalu.

2. Izbor otapala i osnovnog elektrolita

Dvadesetak godina unazad gotovo sve elektroorganske reakcije su izvođene u vodenim otopinama ili uz dodatak alkohola ili octene kiseline kao otapala. Danas



Slika 7. Područje elektroaktivnosti za neka organska otapala koja sadrže 0,1 M Et₄NClO₄ kao osnovni elektrolit, Pt-elektroda

nailazimo na povećan broj radova u aprotonim otapalima kao što su CH₃CN, DMF, HMPA, DMSO, CH₂Cl₂, PhNO₂ i mnogi drugi, što svakako povećava

mogućnosti organske elektrokemije. Osnovni problem u upotrebi aprotonih otapala je vodljivost koja se teško postiže sa dodatkom uobičajenih anorganskih soli, zbog njihove male topivosti. Međutim, upotrebom tetraalkilamonijevih soli kao osnovnog elektrolita čitav niz otapala postaje upotrebljiv za izvođenje elektroorganske sinteze. Sistem aprotono otapalo - tetraalkilamonijeva sol zadovoljava zahtjev da je medij elektrokemijski inertan u širokom području potencijala (od $-3,5$ do $3,5$ V prema Z.K.F.). Na slici 7 su prikazana područja elektroaktivnosti nekoliko otapala koji sadrže $0,1$ M tetraetilamonijev perklorat kao elektrolit.

Granični anodni potencijal (potencijal razlaganja) ovisi o vrsti upotrebljenog aniona. Kvalitativno se granični potencijal pomiče u anodnu stranu²⁵ slijedećim redom:



Slično, kationi određuju područja katodnog graničnog potencijala:

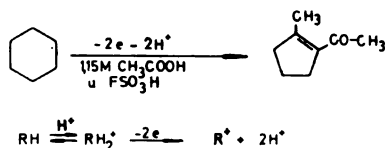


3. Utjecaj pH

Utjecaj pH je prilično razumljiv za katodne reakcije zahvaljujući brojnim polarografskim radovima koji su izrađeni u vodenom, odnosno vodeno-organskom mediju. Razmatranje utjecaja pH je opisano u monografiji P. Zumana⁸⁴. Ovdje se žele samo ukratko istaknuti osnovne karakteristike utjecaja pH:

- Promjena pH može da utječe na promjenu $E_{1/2}$, i_g i na izgled polarograma. Ukoliko se ovi parametri ne mijenjaju sa promjenom pH sam supstrat je elektroaktivna specija,
- Ukoliko se supstrat teško reducira, protoniziranjem se može učiniti reduktibilnim. Snižavanjem pH, $E_{1/2}$ se pomiče prema pozitivnijim vrijednostima, a i_g raste.

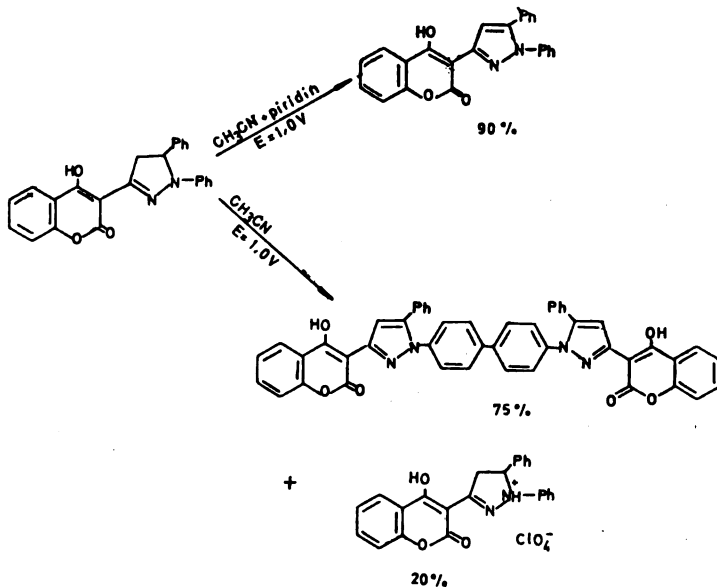
U oksidacionim reakcijama se obrnuto olakšava oksidacija deprotonizacijom, tj. R^- se lakše oksidira nego RH. Anioni i drugi dušikovi spojevi, se lakše oksidiraju nego njihove protonizirane forme, tj. RNH_3^{+82} . Međutim, postoji i izuzetak od ovog pravila kao što je oksidacija alkana i cikloalkana u „superkiselom“ mediju⁸³ prikazana na primjeru oksidacije cikloheksana prema slijedećoj shemi:



Shema 5

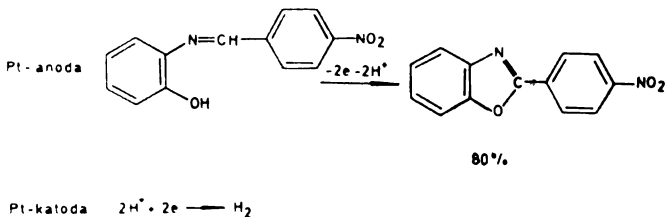
Posebni problemi vezani za promjenu kiselosti javljaju se tokom preparativne elektrolize u aprotonom mediju. Ukoliko se upotrebljava elektrolitska ćelija sa dijafragmom, anodni dio postaje kiseo oslobađanjem protona u procesu oksidacije, a obrnuto katodni prostor postaje bazičan. Promjena „pH“ u aprotonom mediju se teško može kontrolirati tako da se reakcije odvijaju u nepuferovanim otopinama.

U slučaju oksidacije dodaju se organske i druge baze (NaHCO_3 , CaH_2 itd.) da bi se održao konstantan „pH“. Međutim, dodatkom piridina kao baze, često se dobivaju potpuno različiti produkti kao što je to u slučaju oksidacije 1,5-difenil-3-(4-hidroksikumarinil)- Δ^2 -pirazolina⁸⁴ (shema 6).



Shema 6

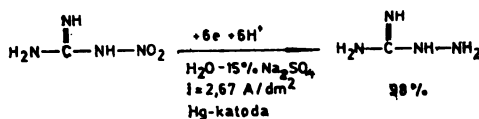
Protoni oslobođeni u anodnom prostoru uzrokuju kiselo-katalizirane sporedne reakcije kao što je to slučaj pri oksidaciji *p*-nitrobenzilden-*o*-aminofenola⁸⁵. Izvođenjem elektrolize u ćeliji bez dijafragme ovaj problem se može prevazići. Protoni oslobođeni u anodnoj reakciji se reduciraju na katodi i na taj način se puferije sistem (shema 7). U redukciji nitrogvanidina u aminogvanidin⁸⁶ pokazao se utjecaj



Shema 7

pH osnovnim parametrom koji utječe na iskorištenje aminogvanidina. Redukcija se odvija preko nitrozogvanidina koji se u kiselom i baznom mediju hidrolizira

dajući gvanidin. Provođenjem redukcije kod pH 7 dobiven je aminogvanidin u kvantitativnom iskorištenju (shema 8).



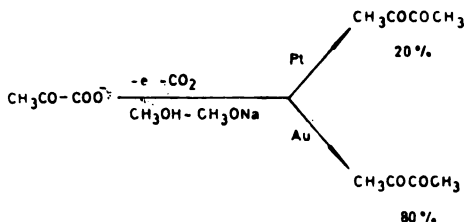
Shema 8

4. Elektrodni materijal

Izbor materijala za anodne reakcije je ograničen budući da je relativno mali broj materijala otporan na koroziju. Uglavnom se kao anodni materijali koriste: platina, grafit, zlato, olovni dioksid kao i neki drugi metalni oksidi⁸⁷ i dimenzionalno stabilne anode.

Redukcije se izvode najčešće uz upotrebu žive, olova i cinka tj. materijala sa visokom prenaponom vodika, a ponekad su u upotrebi također i bakar, platina, različite legure i mnogi drugi materijali.

Izbor elektrodnog materijala može imati utjecaja na produkte reakcije. Tako naprimjer, oksidacijom piruvata⁸⁸ na platinskoj i zlatnoj anodi dobiva se Kolbe-ov dimer, diacetil, u oba slučaja ali sa različitim iskorištenjima (shema 9). Redukcijom



Shema 9

acetona⁸⁹ u 20%-tnoj sumpornoj kiselini na Hg-katodi dobiva se izopropanol u 95%-tnom iskorištenju. Redukcija na Pb-katodi daje izopropanol (68%), pinakol (7%) i propan (25%), dok se redukcijom na Cd-katodi dobiva propan (100%). Svakako bi se moglo navesti još niz primjera koji ukazuju na značaj materijala u elektrodnoj reakciji.

Razlozi za ovakvo ponašanje nisu potpuno razumljivi, tako da će razjašnjava- vanje problema utjecaja elektrodnog materijala zahtjevati daljnji eksperimentalni rad. Svakako su osnovni faktori, koji se moraju uzeti u obzir: stupanj adsorpcije organske molekule na različitim materijalima, stupanj „hrapavosti“ elektrode i stupanj do kojeg elektrodni materijal reagira sa organskim intermedijerima stvarajući metaloorganske spojeve.

5. Temperatura

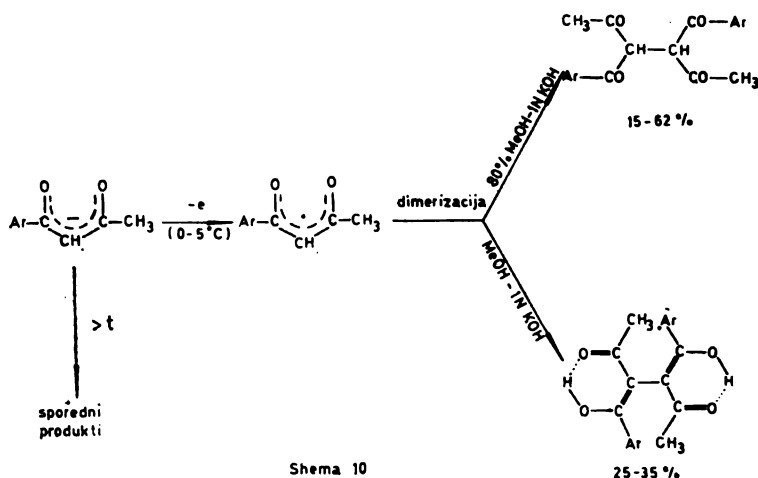
Temperatura utječe na kemijske reakcije koje prethode ili slijede elektron- transfer na taj način da povećanje temperature obično povećava konstantu kemijske reakcije. Ovaj efekt utjecaja temperature se koristi u polarografskom istraživanju

da se zaključi da li je granična struja kontrolirana difuzijom ili kinetikom reakcije koja prethodi elektron-transferu. U slučaju difuzijske kontrole i_g se mijenja najviše do 1,5% po °C, dok ova promjena kod kinetičke kontrole iznosi do 10%.

Također povećanjem temperature povećava se vrijednost heterogene konstante prenosa, k^0 , čime se povećava reverzibilnost elektron-transfera⁹⁰.

U slučaju ovakvog parametra, koji može utjecati na svaki stupanj elektrodnog procesa, teško se može predvidjeti kakav je efekat temperature ukoliko nije poznat mehanizam ukupnog procesa. Međutim, utjecaj temperature na sporedne kemijske reakcije (napr. hidroliza) polaznog supstrata i produkta se može predvidjeti.

Uspješna sinteza tetraketonu tipa 3,4-diaroil-2,5-heksandiona⁹¹ u keto ili enolnoj formi⁹² postignuta je snižavanjem temperature (0–5°C) čime je umanjen efekat hidrolitičkog cijepanja polaznog aroilacetona u mediju metanol — 1N KOH (shema 10).



III. APARATURA

Shema jednostavne aparature za elektrolizu je prikazana na slici 1. Sve elektrokemijske sinteze se izvode istosmjernom strujom. Kao izvor struje može da posluži ispravljač (napr. „Iskra“ — Kranj), a potreban napon između katode i anode ovisi o otporu u elektrolitskoj ćeliji. Obično ispravljač sa karakteristikama 120 V/2 A zadovoljava kao izvor struje u vodenom i nevodenom mediju. Ručna kontrola struje i potencijala između radne i referentne elektrode može se zamijeniti elektronskom kontrolom ako se upotrijebi potenciostat. Potenciostati različitih proizvođača⁵ mogu se nabaviti na tržištu ili se mogu napraviti prema publiciranim dijagramima^{93,94}. Obično se u toku elektrolize količina elektriciteta mjeri pomoću digitalnog kulometra ili se dobije grafičkom integracijom krivulje struja — vrijeme.

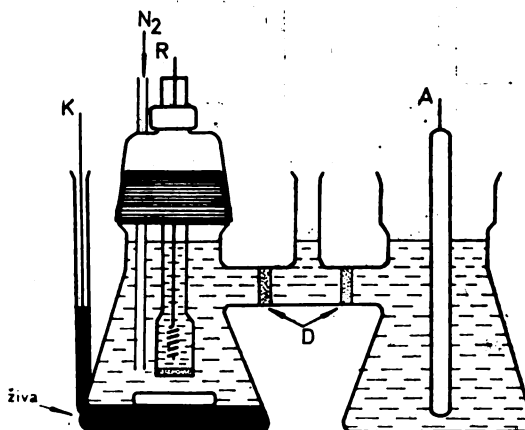
Elektroliza kod kontroliranog potencijala zahtjeva upotrebu elektrolitske ćelije sa tri elektrode — anoda, katoda i referentna elektroda — od kojih je ili anoda ili katoda radna elektroda.

Najčešće upotrebljavana referentna elektroda je zasićena kalomel elektroda (Z.K.E.) koja ima dobro definiran i konstantan potencijal. Također je u upotrebi

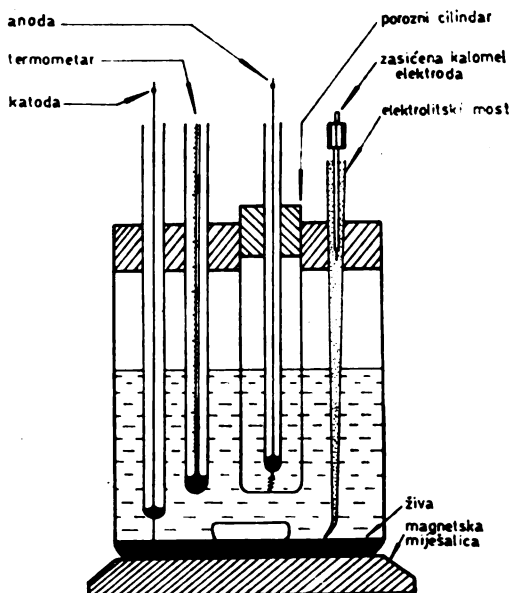
i Ag/AgCl elektroda. Obe referentne elektrode su elektrode druge vrste. Usporedba njihove upotrebe data je u odgovarajućim monografijama^{95,96}.

Elektrolitska ćelija treba da bude fleksibilna, da ima mali omski otpor, da se omogući hlađenje i miješanje elektrolita i da ima odgovarajuću dijafragmu koja razdvaja anodni i katodni prostor. Jedna takva ćelija je prikazana na slici 8, koju upotrebljavamo u našem laboratoriju za redukcije 0,1—5 g supstance. Za redukciju

Slika 8. Elektrolitska ćelija za preparativnu redukciju; K—katoda, A—grafitna anoda, R—referentna elektroda (Ag/AgCl), N₂—ulaz dušika; D—dijagrama (ref. 5)

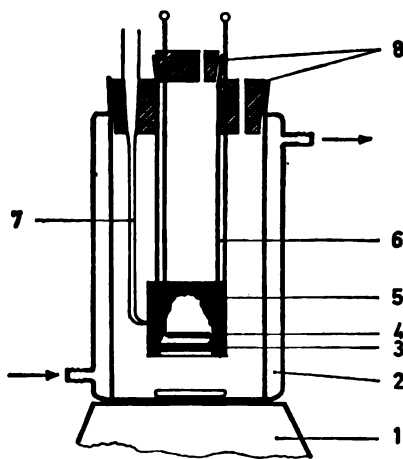


nešto većih količina supstance (5—30 g) upotrebljavamo u našem laboratoriju čašu od 500 ml u koju je uronjena dijafragma od neglaziranog porcelana (sl. 9). Ćelija sa dijafragmom (sinter G-4) za anodne reakcije prikazana je na slici 10.



Slika 9. Elektrolitska ćelija za preparativnu redukciju (ref. 86)

koju također koristimo u našem laboratoriju. Volumen anodnog djela je oko 150 ml i ova ćelija omogućava oksidaciju količina supstance od 0,1 do 5 g.



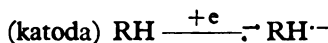
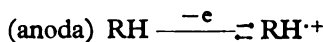
Slika 10. Elektrolitska ćelija za preparativnu oksidaciju; 1-magnetna mješalica, 2-vodeni plašt, 3-dijafragma (G-4 sinte), 4-Ni katoda, 5-Pt-mrežasta anoda, 6-staklena cijev, 7-Lugginova kapilara, 8-čep. (ref. 144)

Detaljnije razmatranje o konstrukciji laboratorijskih i poluindustrijskih ćelija dato je u redovima M. Fleischmann-a i D. Pletcher-a⁹⁰, Goodridge-a⁹, H. Lund-a i P. Iversen-a⁵ i L. Ebersson-a⁹⁷.

IV. Mehanistički problemi elektrodnih reakcija

Često puta je krivo shvaćanje, kada se govori o mehanizmima organskih elektrodnih reakcija, da su oni nedovoljno poznati. Zahvaljujući prije svega razvoju eksperimentalnih tehnika (elektroanalitičkih, spektroskopskih i kromatografskih) danas već imamo prilično dobru predstavu o prirodi elektrodnih reakcija, premda još mnoga pitanja nisu dobila zadovoljavajuće odgovore.

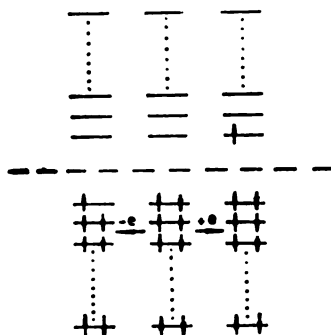
Elektron-transfer sa neke organske molekule, otopljene u sistemu otapalo-elektrolit, na elektrodu ili obratno je osnovni elektrokemijski čin. Produkt jednoelektronskog transfera na anodi je radikal-kation, a na katodi je radikal-anion, tj.



Radi boljeg razumjevanja ovog čina poslužit ćemo se slikom energetskih nivoa koje pruža molekularno-orbitalna teorija⁹⁸ (slika 11).

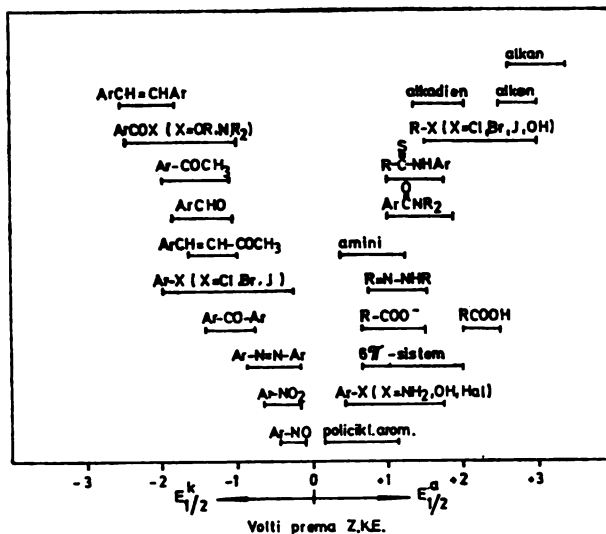
Svaka molekula sadrži određeni broj slobodnih i okupiranih molekularnih orbitala (MO). Oksidacijom se elektron uklanja iz najviše okupirane MO, a redukcijom se elektron dodaje u najnižu MO. Elektron-transfer se zbiva unutar dvosloja čija debljina iznosi 10–15 Å. Da bi došlo do transfera elektrona energetski nivo elektrode, tj. Fermi-jev nivo, mora da se izjednači sa energetskim nivoom MO. Ovo se postiže jednostavno promjenom potencijala elektrode. Karakteristično je za organsku elektrokemiju da je elektron-transfer najčešće brz proces tako da je ki-

kinetika elektrodnog procesa kontrolirana sporom kemijskom reakcijom koja prethodi ili slijedi elektron-transfer. Prisjetimo se da je k° sa ireverzibilne reakcije $k^\circ < 5 \cdot 10^{-5} \text{cm/s}$, za kvazireverzibilne $k^\circ = 2 \cdot 10^{-2}$ do $5 \cdot 10^{-5} \text{cm/s}$, dok je za antračen $k^\circ > 4 \text{cm/s}$ ⁹⁹.



Slika 11. Molekularno-orbitalna slika jednoelektronske oksidacije i redukcije

Potencijal oksidacije ili redukcije ovisi o strukturi organske molekule. Supstrati se mogu klasificirati prema njihovom sadržaju elektrofora, odnosno elektroaktivnih grupa u određenom području potencijala²⁴. Ova klasifikacija je učinjena prema analogiji sa kromoforima iz spektroskopije. Interakcije između elektrofora (induktivne, mezomerne, steričke) utječu na elektrodni potencijal. Na slici 12 su prikazana aproksimativna područja poluvalnih potencijala za različite elektrofore.

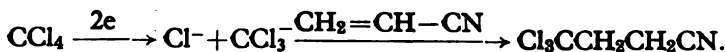


Slika 12. Aproksimativna područja poluvalnih potencijala za različite elektrofore

Kao općenito pravilo se može istaći da prisustvo elektron-donorskih grupa u nekoj molekuli olakšava oksidaciju (otežava redukciju) a prisustvo elektron akseptorskih grupa olakšava redukciju (otežava oksidaciju).

Kod razmatranja mehanizma elektrodnih reakcija probleme možemo svrstati prema rastućoj složenosti na sljedeće: (i) priroda elektroaktivne specije, (ii) redoslijed reakcija, (iii) adsorpcija.

(i) Važno je istaknuti, kada se želi zaključiti koja je elektroaktivna specija, da to nije uvijek jednostavno niti moguće precizno odrediti. Naprimjer, ako se reducira smjesa ugljikovog tetraklorida i akrilonitrila²⁵, ova reakcija se odvija preko CCl_3 karbaniona koji se adira Michael-ovom reakcijom na aktivirani olefin:

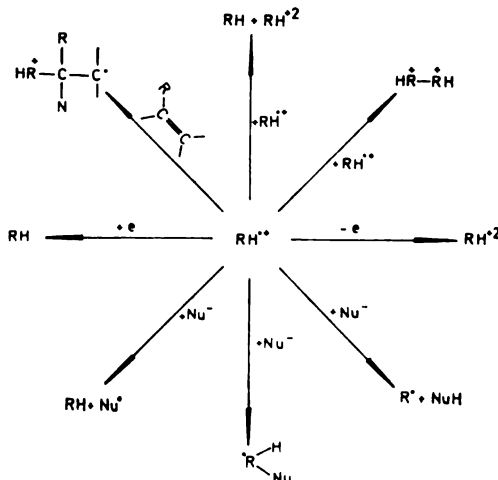
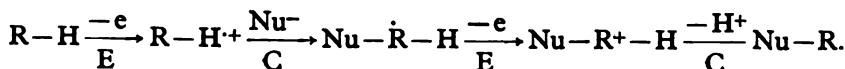


Međutim, reakcija se može odvijati redukcijom akrilonitrila uz generiranje karbaniona i nukleofilnu supstituciju pri čemu nastaje isti produkt.

Elektrodne reakcije se mogu svrstati u dva tipa — direktne i indirektno. Direktne reakcije su reakcije koje se odvijaju u području elektroaktivnosti sistema otapalo-elektrolit. Većina reakcija je ovoga tipa, a o prirodi elektroaktivne specije možemo saznati pomoću različitih elektroanalitičkih tehnika (polarografija, RDE, CV itd.).

U indirektnim elektrodnim reakcijama aktivna specija nastaje u elektro-kemijskom stupnju i reagira kemijski sa supstratom. Aktivna specija generirana elektrokemijski može biti halogen¹⁰⁰, metalni ion ili spojevi kao što su MnO_4^- , JO_4^- , OsO_4 , Co(III) , Ce(IV) , Mn(III) koji reagiraju kao oksidansi¹⁰¹, amalgami¹⁰², solvativirani elektroni¹⁰³ i nukleofili i baze¹⁰⁴.

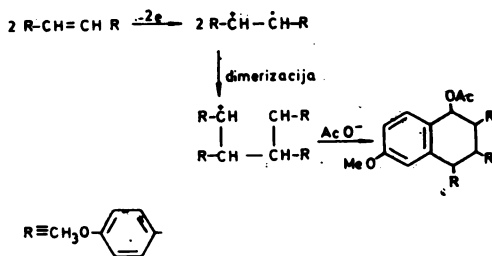
(ii) Primarni produkt elektron-transfera sa neutralne organske molekule je radikal-ion. Redoslijed reakcija nakon elektron-transfera je određen prije svega kemijom radikal-iona. Tako se naprimjer reakcija anodno-inicirane nukleofilne supstitucije sastoji od serije kemijskih (C) i elektrokemijskih (E) stupnjeva



Slika 13. Moguće reakcije radikal-kationa

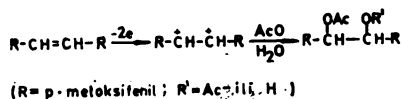
Reakcije radikal-kationa su sumirane na slici 13. Slična razmatranja se mogu izvesti i za radikal-anion.

Radikal-kation može dimerizirati uz stvaranje spoja tipa $\text{H}-\overset{+}{\text{R}}-\overset{+}{\text{R}}-\text{H}$, ili se dalje oksidirati u dikation, RH_2^{2+} . Obično se oksidacija radikal-kationa odvija kod potencijala koji je za 0,2–0,5 V pozitivniji od potencijala oksidacije neutralne molekule, RH. Naprimjer, 4,4'-dimetoksistilben pokazuje dva vala sa vrijednostima $E_{1/2}$ 0,9 i 1,15 V prema Z.K.E.¹⁰⁵. Oksidacijom kod kontroliranog potencijala od 0,9 V u mediju $\text{CH}_3\text{CN}-\text{HOAc}/\text{NaOAc}$ radikal-kation dimerizira u dikation koji intramolekularno ciklizira dajući acetoksilirani produkt (shema 11). Oksi-



Shema 11

dacijom kod višeg potencijala ($E=1,35$ V prema Z.K.E.) dobiven je samo produkt solvolize dikationa prema shemi 12. Radikal-kation reagira sa nukleofilom dajući



Shema 12

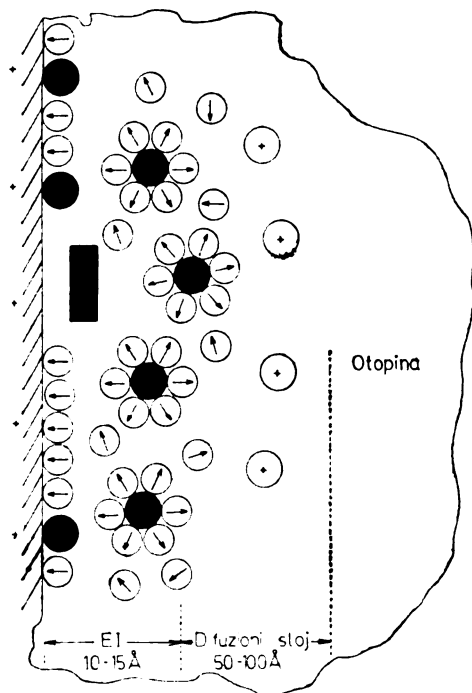
$\text{H}-\dot{\text{R}}-\text{Nu}$ ili sa nukleofilom kao bazom dajući $\dot{\text{R}}+\text{H}-\text{Nu}$. Općenito se može reći da što je veća stabilnost neutralnog radikala, R., reakcija deprotonizacije je time više favorizirana. Deprotonizacija radikal-kationa se odvija u slučajevima ako radikal-kation ima u svojoj strukturi α -vodik u odnosu na kisik, dušik ili u odnosu na dvostruki vez (benzilni ili alilni napad).

Radikal-kation podliježe redoks-reakcijama unutar otopine. Stvaranje dikationa, RH_2^+ , se često odvija reakcijom disproporcioniranja radikal-kationa, RH^+ . Konstanta ravnoteže reakcije disproporcioniranja, K_d , će biti pomaknuta u smislu stvaranja dikationa ukoliko je $\Delta E_{1/2}$ manja ($\Delta E_{1/2}$ je razlika potencijala između prvog i drugog elektron-transfera)¹⁰⁶. Neki nukleofili (Cl^- , Br^- , I^-) reduciraju aromatske radikal-ione transferom elektrona unutar otopine dajući, $\text{RH}+\dot{\text{Nu}}$. Primjenom Dewar-Zimmerman pravila na vjerovatno prelazno stanje, pokazalo se da je ovakva interakcija moguća¹⁰⁷.

Reakcija radikal-kationa sa olefinima je također dokazana izolacijom produkta nakon elektrolize¹⁰⁸ kao i spektroskopskim praćenjem anodno generiranog radikal-kationa¹⁰⁹. Adicija radikal-kationa na dvostruki vez se odvija na poziciji u kojoj je prema teoriji rezonancije za očekivati najmanju stabilnost pozitivnog naboja.

Za rješavanje problema redoslijeda reakcija danas nam stoji na raspolaganju niz teoretskih radova na različitim elektroanalitičkim metodama koji daju eksperimentalne dijagnostičke kriterije za različite mehanizme kao što su: EC-mehanizam¹¹⁰⁻¹¹³, ECE-mehanizam¹¹⁴⁻¹¹⁶, kuplovanje radikala i radikal-iona¹¹⁷⁻¹¹⁸, intramolekularna dvoelektronska ciklizacija¹¹⁹ i mnogi drugi.

(iii) Razmatrajući adsorpciju kao treći problem u određivanju mehanizma elektrodnog procesa podsjetimo se poznate idealizirane slike elektrode i njene okoline (slika 14). Elektroda (anoda) je predstavljena kao ravna površina što je

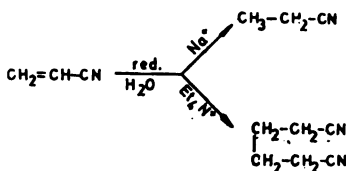


Slika 14. Shematski prikaz anodnog dvosloja (ref. 24)

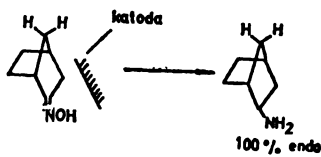
svakako grubo pojednostavljeno stvarnog stanja. Puni krugovi, unutar električnog dvosloja (EI), predstavljaju anione, a manji prazni krugovi molekule otapala sa strelicama koje pokazuju smjer dipola. Prazni krugovi predstavljaju katione a puni pravougaonik predstavlja poprečni presjek molekule benzena. Ustanovljeno je da molekula benzena „istiskuje“ 9 ± 2 molekule vode¹²⁰. ΔG_{ads} se za vodeni medij kreće u granicama $-(13-34)$ kJ/mol dok bi za adsorpciju organskih molekula u nekom organskom mediju bilo za očekivati da je $\Delta G_{ads} \approx -(4-8)$ kJ/mol usled pojačane solvatacije.

Koncentracija iona i molekula u dvosloju nije ista kao i unutar otopine. Najbolji primjer koji ilustrira ovu tvrdnju je uloga tetraalkilamonijevih soli u sintezi adiponitrila, koja se provodi u industrijskom mjerilu (oko 50 hiljada tona godišnje). U ovoj sintezi Manuela Baizer-a¹²¹ prisustvo Et_4N^+ iona povećalo je iskorištenje adiponitrila sa 0 na 100% (shema 13). Uloga tetraetilamonijevih iona je u tome da „istiskuju“ molekule vode i stvaraju „bezvodne“ uvjete unutar dvosloja čime se favorizira adsorpcija organskog spoja.

Struktura dvosloja može utjecati na stereokemiju produkta reakcije, zbog specifične orijentacije molekula na elektrodnoj površini, Fry i Newberg¹²⁸ su izučavali redukciju noskamfor-oksima i pokazali da je sinteza stereospecifična. Kao



Schema 13



Schema 14

produkt se dobiva endo-amin (shema 14). Redukcija oksima se odvija pod kinetičkom kontrolom dajući manje stabilan epimerni amin. Naime, protonizacija generiranog radikal-aniona se odvija na onoj strani gdje su manje steričke smetnje.

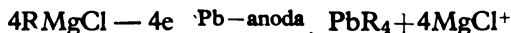
Danas već imamo mnogo podataka koji ukazuju da adsorpcioni efekti igraju važnu ulogu u elektrokemijskoj sintezi. Značaj elektrokemijske redukcije i oksidacije s obzirom na stereokemijske aspekte sinteze opisao je A. J. Fry u revijalnom radu¹⁵. Ovdje je važno skrenuti pažnju na novija istraživanja iz područja tzv. „kovalentno modificiranih elektroda“¹²⁸ za koje se svakako očekuje da okolina ovakve elektrode uvjetuje posebne stereokemijske efekte.

V. Primjeri sintetskih elektrodnih reakcija

Veoma je teško iz obilja literaturnih podataka izdvojiti reprezentativne primjere kao ilustraciju upotrebljivosti elektrokemije u organskoj sintezi. Zato se autor odlučio da prikaže neke industrijske procese koji danas egzistiraju i nove reakcije koje su zasada od „akademskog“ interesa. Potpuniji uvid u pojedina područja elektrokemijskih sinteza čitalac će naći u literaturi¹⁻¹².

1. Industrijske elektrosinteze

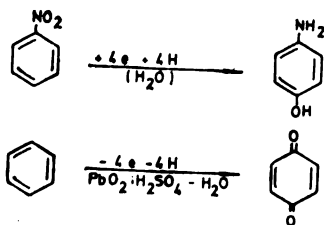
Pored već spomenutog „Monsanto-postupka“¹²¹ proizvodnje adiponitrila, drugi važni postupak je proizvodnja tetrametil i tetraetilolova¹²⁴ oksidacijom Grignard-ovog reagensa



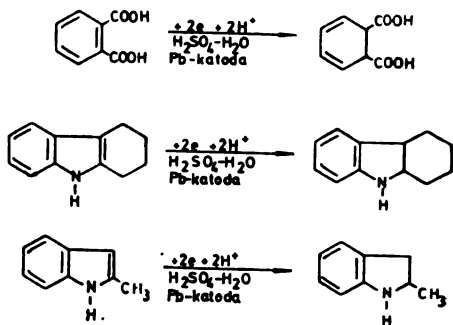
Kompanija Jhon Brown u V. Britaniji je uvela dva elektrokemijska postupka⁶⁸, tj. proizvodnju *p*-aminofenola redukcijom nitrobenzena i proizvodnju *p*-benzo-kinona oksidacijom benzena (shema 15).

BASF u Z. Njemačkoj je uvela u proizvodnju osam proizvoda koji se dobivaju elektrokemijski. Najznačajniji su svakako dihidrobenzen-1,2-dikarboksilna kiselina¹²⁵ koja se dobiva redukcijom ftalne kiseline u „filter-press“ ćeliji. Procesi elektrokemijske redukcije 1,2,3,4-tetrahidrokarbazola, α -metilindola su zamijenili Clemmensen-ovu redukciju koja dovodi do stvaranja nepoželjnih sporednih

produkata¹²⁶ (shema 16). Proizvodnja propilenoksida⁶¹ se također pokazala komercijalnom. Reakcija se odvija prema shemi 17.

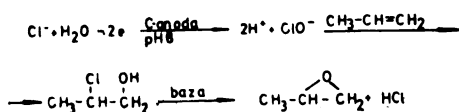


Shema 15

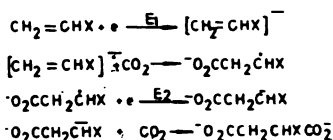


Shema 16

Mnoge kompanije u inostranstvu i kod nas („Pliva“-Zagreb) su razvile niz postupaka za proizvodnju farmaceutskih i „finih“ kemikalija u relativno manjim količinama koristeći se prednostima elektroorganske sinteze kao što su dobra isko-



Shema 17



Shema 18

rištenja, selektivnost procesa, minimum sporednih produkata itd. Rastući broj patenata u ovoj oblasti potvrđuje sve veću primjenu elektrokemije u organskoj sintezi. Svakako da primjena ovih sinteza u industriji ovisi o razvoju elektrokemijskog inženjersva.

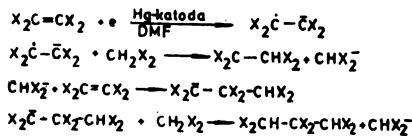
2. Nove reakcije

Organski elektrokemičari su mnogo doprinjeli poznavanju kemije radikal-iona. Uočava se u zadnje vrijeme povećan interes za studije radikal-aniona koji djeluju kao baze, nukleofili, radikali i elektron-transfer reagensi.

Kratkoživući anion-radikali ($t_{1/2} < 10^{-3}$ s) aktiviranih olefina ($\text{CH}_2=\text{CHX}$; $\text{X} = \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CN}, \text{COCH}_3$) generirani na živinoj katodi¹²⁷ u bezvodnim uvjetima reagiraju sa ugljičnim dioksidom i daju derivate jantarne kiseline prema shemi 18.

Bazična svojstva radikal-aniona mogu se iskoristiti da se inicira Michael-ova reakcija adicije¹²⁸. Za ovu reakciju je potrebna samo katalitička količina baze. Reakcije se mogu prikazati shemom 19. Redukcijom azobenzena u acetonitrilu¹²⁹ dobiva se dianion koji djeluje kao baza i oduzima proton otapalu stvarajući nukleofil (CH_2CN) koji se adira na prisutni benzofenon.

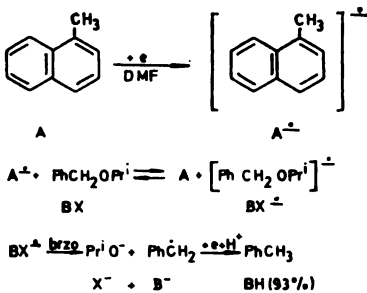
Elektron-transfer sa radikal-aniona, $A^{\cdot-}$, na neutralnu molekulu, BX, se odvija u otopini pod uvjetom da je daljnja reakcija radikal-aniona $BX^{\cdot-}$ dovoljno



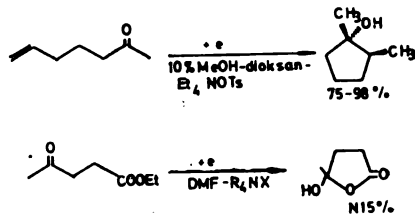
Shema 19

brza¹³⁰⁻¹³². Tako naprimjer elektrokemijski inertni benzilizopropileter se cijepa pomoću generiranog radikal-aniona 1-metilnaftalena¹³³ prema shemi 20.

V. D. Parker i suradnici su pronašli uvjete u kojima su radikal-ioni stabilni i mogu se detektirati sporom cikličkom voltametrijom. U acetonitrilu koji se nalazi u kontaktu sa aktiviranim aluminijevim oksidom ili ako je prisutan anhidrid tri-



Shema 20



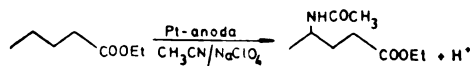
Shema 21

fluoroctene kiseline može se detektirati radikal-kation antracena¹³⁴, zatim aromatski dikationi kao produkti dvoelektronske oksidacije¹³⁵ i radikal-kationi fenola¹³⁶.

T. Shono¹³⁷ je ukazao na interesantnu mogućnost sinteze cikličkih spojeva intramolekularnom adicijom radikal-aniona:

Sa stanovišta primjene elektroorganskih sinteza u industriji interesantne su ideje o korišćenju anodne i katodne reakcije istovremeno, pri čemu se dobivaju dva korisna produkta¹³⁸. Također su veoma interesantne elektrohemijske sinteze na bazi malih molekula kao što su CO, CO₂, CS₂ itd.¹³⁹

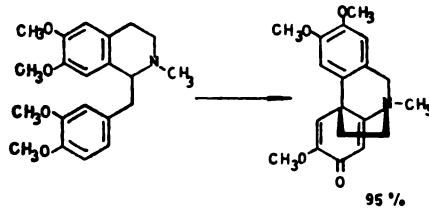
Oksidacija u sistemu acetonitril-NaClO₄ omogućava oksidaciju estera i kiselina¹⁴⁰. Oksidacija se odvija na γ -C atomu prema shemi 22. Nastali karbonium ion reagira sa acetonitrilom Ritter-ovom reakcijom:



Shema 22

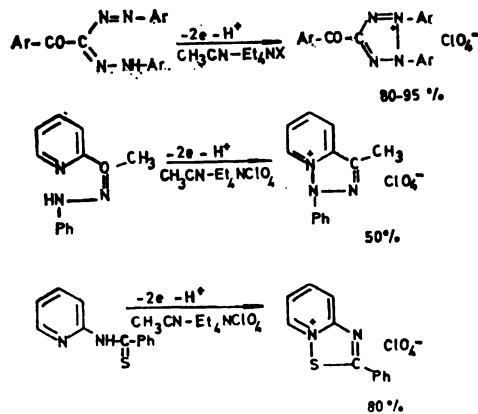
Primjena organske elektrokemije u sintezi alkaloida postaje svakidašnja metoda¹⁴¹. L. L. Miller sa saradnicima¹⁴² je izvršio anodnu konverziju laudanozina

u O-metilflavinantin sa 95%-tnim iskorištenjem što je ogroman uspjeh u usporedbi sa kemijskom sintezom koja je provedena sa 2%-tnim iskorištenjem (shema 23).



Shema 23

Anodna sinteza heterocikla pruža velike mogućnosti⁵³. Oksidacijom kod kontroliranog potencijala anode u našem laboratoriju smo izvršili sintezu desetak tipova heterocikličkih spojeva¹⁴³. Sinteza tetrazolijevih¹⁴⁴ tiadiazolijevih¹⁴³ i triazolijevih soli⁸⁵ je prikazana na shemi 24.



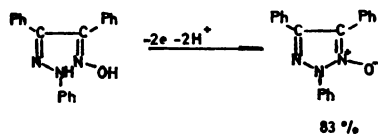
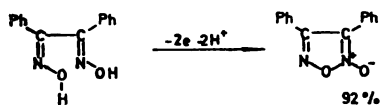
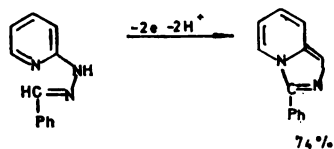
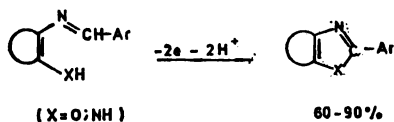
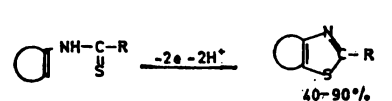
Shema 24

Intramolekularnom oksidativnom ciklizacijom izvršena je sinteza derivata benzimidazola, benzoksazola i tiazola^{85,143} i triazolopiridina¹⁴⁵, kao i N-oksi heterocikla prema shemi 25.

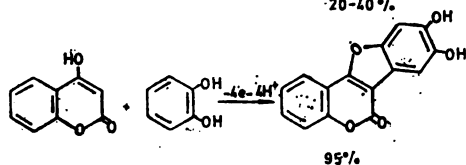
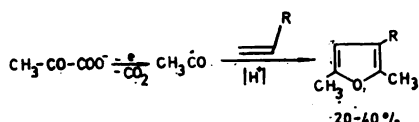
Oksidacija piragroždane kiseline na zlatnoj anodi i u prisustvu olefina predstavlja sintezu derivata furana u jednom stupnju¹⁴⁶. Sinteza kumestana i benzofuranskih derivata izvršena je jednostavnim postupkom u veoma dobrom iskorištenju¹⁴⁷ prema shemi 26.

L. Ebersson je dao iscrpan prikaz anodnih supstitucionih reakcija²⁴ kojima se često dobivaju produkti koje nije moguće dobiti drugim metodama. Interesantna je reakcija cijanacije naftalena¹⁴⁸ koja se provodi u dvofaznom sistemu (shema 27).

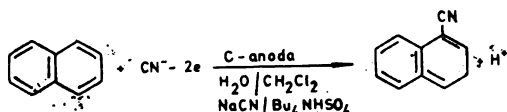
N. Tomov i D. Pletcher¹⁴⁹ su također izvršili oksidaciju supstituiranih benzilnih alkohola u aldehidu u emulziji. Oksidacijom bromida generiran je hipobromit koji je *in situ* vršio oksidaciju benzilalkohola u benzaldehide.



Shema 25



Shema 26



Shema 27

I Z V O D

Dat je literaturni prikaz primjena elektrokemije u organskoj sintezi. Obuhvata poglavlja o elektroanalitičkim tehnikama, o kontroli elektrokemijskih reakcija i određivanja optimalnih uvjeta za elektrosintezu. Također opisuje instrumentaciju, diskutira mehanističke probleme elektrodnih reakcija i daje primjere sintetskih reakcija.

S U M M A R Y

ELECTROCHEMISTRY IN ORGANIC SYNTHESIS

IBRO TABAKOVIĆ

Faculty of Technology, University of Banja Luka, YU-78000 Banja Luka

A literature review is given on the application of electrochemistry in organic synthesis. It includes chapters on electroanalytical techniques, on control of the electrochemical reactions and determination of optimum conditions for electrosynthesis, on apparatus, on some mechanistic problems of electrode reactions and on examples of synthetic reactions.

(Received 13 January 1978)

LITERATURA

1. F. Fichter, „Organische Elektrochemie“, Steinkopff, Dresden und Leipzig 1942
2. M. J. Allen, „Organic Electrode Processes“, Chapman and Hall, London 1958
3. А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов, *Электрохимия органических соединений*, изд. „Химия“, Ленинград 1968
4. L. Ebersson and H. Schäfer, „Organic Electrochemistry“, Springer-Verlag, Berlin 1971
5. M. M. Baizer, Editor, „Organic Electrochemistry“, Marcel Dekker, New York 1973
6. A. J. Fry, „Synthetic Organic Electrochemistry“, Harper and Row, New York 1972
7. M. R. Rifi and F. H. Covitz, „Introduction to Organic Electrochemistry“, Marcel Dekker, New York 1974
8. F. Beck, „Electroorganische Chemie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1974
9. N. L. Weinberg, Editor, „Technique of Electroorganic Synthesis“, Part A and Part II, Wiley-Interscience, New York 1974, 1975
10. S. Ross, M. Finkelstein and E. F. Budd, „Anodic Oxidation“, Academic Press, New York 1975
11. A. J. Bard, Editor, „Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements“, Vol. 3, Marcel Dekker, New York 1975
12. А. П. Томилов, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов, „Электрохимический синтез органических веществ“, изд. „Химия“, Ленинград 1976
13. A. Bewick and D. Pletcher, *Electrochemistry*, **1**, 98 (1970); A. Bewick and D. Pletcher, *Ibid.*, **2**, 1(1972); P. M. Robertson, *Ibid.*, **3**, 120 (1973); P. M. Robertson, *Ibid.*, **4**, 277 (1974); O. R. Brown, *Ibid.*, **5**, 220 (1975)
14. N. L. Weinberg and H. R. Weinberg, *Chem. Rev.*, **68**, 449 (1968)
15. A. J. Fry, *Topics Curr. Chem.*, **34**, 1(1972)
16. J. Chang, R. F. Large and G. Popp, „Physical Methods in Chemistry“ **1**, Part II B, A. Weissberger and B. Rossiter Editors, John Wiley and Sons, New York 1971
17. S. Wawzonek, *Synthesis*, 285 (1971)
18. G. J. Hoytink, „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering“ Vol 7. P. Delahay, Editor, Interscience, New York 1970
19. M. Tarle, *Kem. ind. (Zagreb)*, **11**, 647 (1974)
20. H. Lund, *Oster. Chem. Zeitung*, **68**, 43(1967); **68**, 152 (1967)
21. M. Fleischmann and D. Pletcher, „Reactions of Molecules at Electrodes“, N. S. Hush, Editor, Wiley, London 1971
22. M. Fleischmann and D. Pletcher, *R. I. C. Rev.*, **2**, 87 (1969)
23. M. Fleischmann and D. Pletcher, *Platinum Metals Rev.*, **13**, 46 (1969)
24. L. Ebersson and K. Nyberg, *Tetrahedron*, **32**, 2185 (1976)
25. L. Ebersson and K. Nyberg, „Advances in Physical Organic Chemistry“ Vol. 12, V. Gold and D. Bethell, Editors, Academic Press New York 1976
26. M. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 185 C (1977)
27. R. A. Marcus, *Discussions Faraday Soc.*, **45**, 7 (1968)
28. B. E. Conway, „Theory and Principles of Electrode Processes“, Ronald Press, New York 1965
29. J. Albery, „Electrode Kinetics“, Clarendon Press, Oxford 1975
30. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, „Polarography“ 2 nd. ed., Interscience, New York 1952
31. J. Heyrovský and J. Kuta, „Grundlagen der Polarographie“, Akademie-Verlag, Berlin 1965
32. L. Meites, „Polarographic Techniques“ 2 nd ed., Wiley-Interscience, New York 1965
33. P. Zuman, „Substitution Effects in Organic Polarography“, Plenum Press, New York 1967
34. P. Zuman, „The Elucidation of Organic Electrode Processes“, Academic Press, New York 1969
35. P. Zuman and L. Perrin, „Organic Polarography“, Wiley, New York 1969
36. R. N. Adams, „Electrochemistry at Solid Electrodes“, Marcel Dekker, New York 1969
37. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964)
38. M. Mastragostini, L. Nadjó and J. M. Saveant, *Electrochim. Acta*, **13**, 721 (1968)
39. A. Weissberger and B. W. Rossiter, Editors, „Physical Methods of Chemistry — Part IIa — Electrochemical Methods“, Interscience, New York 1971
40. A. J. Bard and K. S. V. Samthanam, „Electroanalytical Chemistry“ Vol. 4., A. Bard, Editor, Marcel Dekker, New York 1970
41. V. G. Levich, „Physicochemical Hydrodynamics“, Prentice-Hall, New York 1962
42. B. Miller and S. Bruckenstein, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1032 (1970)
43. H. Gerischer and W. Vielstich, *Z. Physik. Chem.*, **3**, 16 (1955)
44. J. Koutecký, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **18**, 183 (1953)

45. R. F. Nelson and R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3925 (1968)
46. F. Anson, *Anal. Chem.*, **38**, 54 (1966)
47. J. Osteryoung and R. A. Osteryoung, *Electrochim. Acta*, **16**, 525 (1971)
48. R. G. Davis, „*Electroanalytical Chemistry*“ Vol. 1, A. Bard, Editor, Marcel Dekker, New York 1966
49. W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, **32**, 1514 (1960) and **33**, 322, 485 (1961)
50. M. Paunović, *J. Electroanal. Chem.*, **14**, 447 (1967)
51. W. J. Albery and M. L. Hitchmann, „*Ring Disc Electrodes*“ Clarendon Press, London 1971
52. J. D. Anderson, J. P. Petrovich and M. M. Baizer, „*Advances in Organic Chemistry*“, Vol. 6, E. C. Taylor and H. Wynbert, Editors, Interscience, New York 1969
53. M. Lačan and I. Tabaković, *Kem. ind. (Zagreb)*, **4**, 225 (1974)
54. M. Lačan and I. Tabaković, *Ibid.*, **5**, 227 (1975)
55. H. Lehmkuhl, *Synthesis*, 377 (1972)
56. G. K. Mann and K. K. Barnes, „*Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*“, Marcel Dekker, New York 1970
57. A. J. Bard, *Pure Appl. Chem.*, 379 (1971)
58. M. Lačan, V. Sudarski-Hack, I. Tabaković, Z. Ibrišagić, *Kem. ind. (Zagreb)*, **18**, 69 (1969)
59. M. Lačan, V. Sudarski-Hack, I. Tabaković, Z. Ibrišagić, *Ibid.*, **18**, 139 (1969)
60. M. Lačan, V. Sudarski-Hack, I. Tabaković, Z. Ibrišagić, *Ibid.*, **18**, 351 (1969)
61. M. Fleischmann and D. Pletcher, *Chemistry in Britain*, **11**, 50 (1975)
62. R. Clarke, A. Kuhn and E. Okoh, *Ibid.*, **11**, 59 (1975)
63. J. L. Fitzjohn, *Chem. Eng. Progress*, **71**, 85 (1975)
64. L. L. Miller, *J. Chem. Educ.*, **48**, 168 (1971)
65. K. J. Vetter, „*Electrochemical Kinetics*“, Academic Press, New York 1967
66. J. O. M. Bockris and A. K. N. Reddy, „*Modern Electrochemistry — Volume II*“, Plenum Press, New York 1970
67. A. Despić, D. Dražić i O. Tatić-Janjić „*Osnovi elektrohemije*“, Naučna knjiga, Beograd 1970
68. P. Zuman, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **5**, 81 (1967)
69. I. Tabaković, M. Trkovnik and M. Džepina, *Croat. Chem. Acta*, **49**, 497 (1977)
70. A. C. Riddiford, *Adv. Electrochem. and Electrochem. Eng.*, **4**, 47 (1966)
71. P. A. Malachuk, L. S. Marcoux and R. N. Adams, *J. Phys. Chem.*, **70**, 4068 (1966)
72. I. Tabaković, M. Lačan and Sh. Damoni, *Electrochim. Acta.*, **21**, 621 (1976)
73. C. P. Andrieux and J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.* **53**, 165 (1974)
74. F. Haber, *Z. Elektrochem.*, **4**, 506 (1898)
75. M. Lačan, I. Tabaković, J. Hranilović, N. Bujas and Z. Stunić, *Croat. Chem. Acta*, **43**, 229 (1971)
76. M. J. Allen, *Can. J. Chem.*, **37**, 257 (1959)
77. M. Lačan, I. Tabaković, J. Hranilović, Z. Vajtner and R. Hranilović, *Croat. Chem. Acta.*, **44**, 385 (1972)
78. M. Lačan, I. Tabaković, J. Hranilović, Z. Vajtner and Z. Stunić, *Ibid.*, **45**, 515 (1973)
79. P. Ruetschi and G. Trumpler, *Helv. Chim. Acta*, **36**, 1649 (1953)
80. P. Zuman, D. Barnes and A. Ryvolova-Kejharova, *Disc. Faraday Soc.*, **45**, 205 (1968)
81. L. Holleck and H. Schmidt., *Z. Elektrochem.*, **59**, 56, 1039 (1955)
82. I. Tabaković, M. Trkovnik and Z. Grujić, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1978) in press
83. J. Coleman, M. Fleischmann and D. Pletcher, *Ibid.*, 374 (1973)
84. M. Trkovnik, I. Tabaković, Z. Grujić and Z. Stunić, *J. Heterocycl. Chem.*, predato u štampu
85. M. Lačan, K. Jakopčić, V. Rogić, Sh. Damoni, O. Rogić and I. Tabaković, *Synth. Comm.*, **4**, 219 (1974)
86. M. Lačan, P. Maksimović, I. Tabaković i G. Džin, *Kem. ind. (Zagreb)*, **5**, 227 (1970)
87. M. Fleischmann, K. Korinek and D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **31**, 39 (1971)
88. M. Lačan, I. Tabaković, V. Sudarski-Hack, I jugoslovenski simpozijum o elektrohemiji, Beograd, 22—24 januar 1968.
89. T. Sekine, A. Yamura and K. Sugino, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 439 (1965)
90. M. Fleischmann and D. Pletcher, „*Advances in Physical Organic Chemistry*“. Vol 10, V. Gold, Editor, Academic Press, New York 1973
91. M. Lačan, I. Tabaković and M. Vukičević, *Croat. Chem. Acta*, **45**, 465 (1973); M. Lačan, I. Tabaković, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **38**, 297 (1973)
92. M. Lačan, M. Vukičević and I. Tabaković, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **39**, 507 (1974)
93. J. J. Lingane, „*Electroanalytical Chemistry*“, Wiley-Interscience, New York 1958
94. A. J. Bard and K. S. V. Santhanam, „*Electroanalytical Chemistry*“, Vol. 5, Marcel Dekker, New York 1970
95. J. P. Billon, *J. Electroanal. Chem.* **1**, 486 (1960)

96. K. Tsnji and P. J. Elving, *Anal. Chem.*, **41**, 216 (1969)
97. L. Ebersson, K. Nyberg and H. Sternerup, *Chemica Scripta*, **3**, 12 (1973)
98. A. Streitwieser, „*Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*“, Wiley, New York 1961
99. A. C. Aten and G. J. Hoijsink, *Adv. Polarography*, **777** (1961)
100. R. Dietz and H. Lund „*Organic Electrochemistry*“, M. M. Baizer, Ed., Marcel Dekker, New York 1973
101. R. Clarke, A. Kuhn and E. Okoh, *Chem. Britain*, **11**, 59 (1975)
102. H. Lund, „*Organic Electrochemistry*“, Chap. 23, M. M. Baizer, Ed., Marcel Dekker, New York 1973
103. H. R. Sternberg, R. E. Markby, J. Wender and D. M. Mohilner, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 186 (1967); **91**, 4191 (1969)
104. P. Iversen, *Tetrahedron Lett.*, **55** (1971); P. Iversen and H. Lund, *Ibid.*, 3523 (1969); T. Troll and M. M. Baizer, *Electrochim. Acta*, **20**, 33 (1975)
105. V. D. Parker and L. Ebersson, *Chem. Commun.*, 340 (1969); L. Ebersson and V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 3553 (1970)
106. O. Hammerich and V. D. Parker, *J. Electroanal. Chem.*, **36** (1972); O. Hammerich and V. D. Parker, *Electrochim. Acta*, **18**, 537 (1973); J. M. Fritsch, H. Weingarten and J. D. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4038 (1970); A. Ronlan and V. D. Parker, *Chem. Commun.*, 33 (1974)
107. L. Ebersson, *Chem. Commun.*, 826 (1975)
108. K. Nyberg, *Tetrahedron Lett.*, 4685 (1975)
109. A. Bewick, G. J. Edvard, J. M. Mellor and S. Pons, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1952 (1977)
110. A. J. Bard and K. B. Prater, *J. Electrochem. Soc.* **117**, 207, 335 (1970)
111. R. F. Nelson and R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3925 (1968)
112. W. M. Schara and I. Shain, *J. Phys. Chem.*, **60**, 30 (1965)
113. L. Nadjo and J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, **48**, 113 (1973)
114. D. S. Polcyn and I. Shain, *Anal. Chem.*, **38**, 370 (1966)
115. M. Mastragostini, L. Nadjo and J. M. Saveant, *Electrochim. Acta*, **13**, 721 (1968)
116. M. Mastragostini and J. M. Saveant, *Ibid.*, **13**, 751 (1968)
117. M. L. Olmstead, R. G. Hamilton and R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **41**, 260 (1969)
118. C. P. Andrieux and J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, **28**, 223 (1970)
119. C. P. Andrieux and J. M. Saveant, *Ibid.*, **53**, 165 (1974)
120. W. Heiland, E. Gileadi and J. O' M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1207 (1966)
121. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.* **111**, 215 (1964)
122. A. J. Fry and J. H. Newberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6374 (1967)
123. B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv and L. L. Miller, *Ibid.*, **97**, 3549 (1975); P. R. Mozer and E. W. Murray, *Ibid.*, **98**, 7435 (1976)
124. J. H. Prescott, *Chem. Engng.*, 238 (1965)
125. F. Beck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **77**, 810 (1973)
126. H. Nohe, Abstr. 25 ISE Meet., Brighton p. 18 (1974); H. Nohe, *Chem. Ing. Tech.*, **14**, 594 (1974)
127. D. A. Tyssee and M. M. Baizer, *J. Org. Chem.*, **39**, 2819 (1974)
128. M. M. Baizer, J. L. Chruma and D. A. White, *Tetrahedron Lett.*, 5209 (1973)
129. A. J. Bellamy, *Chem. Commun.*, 944 (1975)
130. H. Lund, EUCHEM Conference on Organic Electrochemistry, Scotland, May 1977
131. H. Lund and J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.*, **65**, 205 (1975)
132. J. Simonet, M. A. Michel and H. Lund, *Acta. Chem. Scand.*, (B), **29**, 489 (1975)
133. H. Lund, M. A. Michel and J. Simonet, *Ibid.*, **29**, 217 (1975)
134. O. Hammerich and V. D. Parker, *Chem. Commun.*, 245 (1974)
135. O. Hammerich and V. D. Parker, *Electrochim. Acta*, **18**, 537 (1973)
136. B. Svensmark Jensen and V. D. Parker, *Acta. Chem. Scand.* (B), **30**, 749 (1976)
137. T. Shono, EUCHEM Conference on Organic Electrochemistry Scotland, May 1977
138. M. Я. Фиошин, *Хим. промышл.* **44**, 882 (1968); M. M. Baizer and R. C. Hallcher, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 809 (1976)
139. R. Ercoli, M. Guainazzi, G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, B. Giannici and M. Gallizzo, *Chim. Ind. (Milano)*, **55**, 156 (1973); C. J. Pickett and D. Pletcher, *Chem. Commun.*, 660 (1974)
140. L. L. Miller and V. Ramachandron, *J. Org. Chem.*, **39**, 369 (1974)
141. J. M. Bobbit, I. Nouguchi, R. S. Ware, K. N. Chiong and S. J. Huang, *J. Org. Chem.*, **40**, 2924 (1975); K. Kotani, M. Kitazawa and S. Tobinaga, *Tetrahedron*, **30**, 3027 (1974)
142. J. Becker, L. L. Miller and F. Stermitz, *J. Electroanal. Chem.*, **68**, 181 (1976)
142. I. Tabaković, EUCHEM Conference on Organic Electrochemistry, Scotland, May 1977
144. ** Lačan, I. Tabaković and Ž. Čeković, *Tetrahedron*, **30**, 2911 (1974)

145. I. Tabaković, M. Trkovnik and D. Galijaš, *J. Electroanal. Chem.*, **86**, 241 (1978)
146. M. Lačan, I. Tabaković i G. Mamula, IV jugoslovenski simpozijum o elektrohemiji, Knjiga radova, 533 (1975)
147. Z. Grujić, I. Tabaković and M. Trkovnik, *Tetrahedron Lett.*, 4823 (1976)
148. L. Ebersson and B. Helgee, *Chemica Scr.*, **5**, 47 (1974)
149. D. Pletcher and N. Tomov, *J. Appl. Electrochem.* **7**, 501 (1977)

МАСЕНОСПЕКТРОМЕТРИЈСКА ИСТРАЖИВАЊА ХЕМИЈСКИХ РЕАКЦИЈА НА ВИСОКИМ ТЕМПЕРАТУРАМА

КИРО Ф. ЗМБОВ

*Лабораторија за физичку хемију Института за нуклеарне науке „Борис Кидрич”,
Београд — Винча*

(Примљено 10. новембра 1977)

1. Увод
2. Принципи методе
3. Идентификација молекула
4. Претварање јонских интензитета у парцијалне притиске
5. Израчунавање термодинамичких величина
6. Резултати и дискусија
7. Закључак

1. УВОД

Све до скоро претежни део истраживања која су коришћена као основа за систематизацију у неорганској хемији извођена су на собној температури. Због једноставности експериментисања већина података је добијено испитивањима јона у воденим растворима, или чврстих узорака припремљених на високим температурама а испитиваних на собној температури. Интерпретација тако измерених особина помоћу теорија хемијске везе била је отежана због комплексности средине, која и сама захтева детаљна истраживања. Међутим, истраживања и карактеризација великог броја гасовитих молекула изграђених из индивидуалних атома из целог периодног система омогућило би елиминисање проблема комплексности средине и иницирало би испитивања заснована на електронској конфигурацији гасовитих атома која је у суштини основа периодног распореда. Најважније величине које су потребне за такав фундаменталнији приступ су топлоте сублимације елемената и енергије дисоцијације гасовитих молекула.

Највећи део података на овом подручју добијено је истраживањем хемијских реакција на високим температурама. Јер, док се реакције у воденим растворима одигравају дејством сила изазваних или измењених услед диелектричких особина воде, реакције између гасовитих атома или молекула на високим температурама изазване су унетом енергијом кроз транслагациону или вибрациону кретања неопходним за цепање хемијских веза.

За испитивање хемијских реакција на високим температурама и одређивање енергија веза молекула коришћене су различите методе. Ту спадају спектроскопске технике¹ које укључују границе конвергенције тракастих спектра и предисоцијације. Од неспектроскопских метода најважније место заузимају методе судара са електронима и одређивања потенцијала појав-

љивања јона³, затим хемијска кинетика³ и најзад, равнотежне методе⁴. Свака од ових метода има извесне предности, али и недостатке.

Код оптичко-спектроскопске методе енергија дисоцијације молекула се одређује сумирањем инкрементна вибрационе енергије код свих нивоа молекула. Међутим, спектри су довољно јасни само код двоатомских молекула и омогућавају извођење детаљне вибрационе анализе. Али чак и у том случају, код двоатомских молекула, врло ретко се добијају подаци за довољан број нивоа да би се приближили дисоцијационој граници, те је стога често потребно да се примени нека врста екстраполационе технике да би се израчунала енергија дисоцијације. То је разлог да се у литератури појављују врло различите вредности за енергије дисоцијације многих молекула добијених на основу постојећих фрагментарних спектроскопских података¹.

Метода електронског судара је релативно брза и може у принципу да се примени на било који молекул, али њену применљивост у знатној мери ограничава проблем сувишка енергије који носе јони и неутрални фрагменти настали при судару молекула са електронима.

Термодинамичке равнотежне методе нису оптерећене поменутим ограничењима, јер се код њиховог коришћења могу узети у обзир енергије ексцитације — ротационе, вибрационе и електронске. Оне се заснивају на испитивању хемијских равнотежа између гасовитих молекула и кондензоване фазе. Примарни проблем при томе је тачно познавање састава парне фазе да би се вршила коректна термодинамичка израчунавања. Класичне методе^{4,5}, за одређивање састава пара, као што су торзионо-ефузионе ћелије, вакуумске микро-ваге или оптичко-спектроскопске методе имају ограничену осетљивост и у већини случајева не могу лако да идентификују разноврсне молекулске врсте које су присутне у пари.

Масеноспектрометријска метода пружа многе предности над поменутим методама код изучавања хемијских реакција на високим температурама. Пре свега, масена спектрометрија је најопштија од свих постојећих метода за анализу састава гасних смеша. Масени спектрометром могу да се идентификују подједнако једноставно и врло компликовани молекули као што је нпр. W_3O_9 и прости као CO . Осим тога, масени спектрометар пружа изузетне предности у истовременом одређивању квалитативног састава гасовите фазе, парцијалног притиска сваке поједине гасовите компоненте и најзад, промену парцијалног притиска са температуром. На тај начин, помоћу масене спектрометрије добијају се подаци на основу којих се израчунавају термодинамичке особине сваког идентификованог молекула.

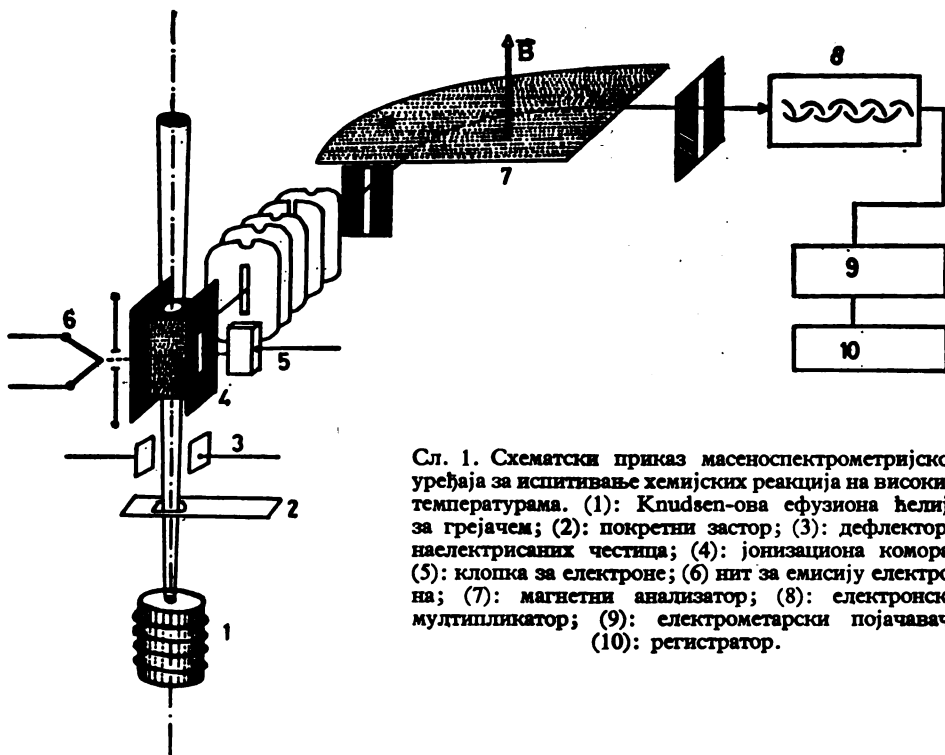
Идентификација и термодинамичка карактеризација таквих молекула као што су нпр. C_3 , W_3O_9 , B_2O_2 и Li_2F_2 помоћу масене спектрометрије унела је потпуно нова схватања у концепт хемијске везе и валенције. У периоду од првих радова Ионова⁶, Inghram-а и сарадника⁷ и Honig-а⁸ до данас, ова метода је успешно примењена на више стотина система и резултати тих испитивања створили су основу да се хемија гасовитог стања развије у посебну грану хемије.

Циљ овог прегледа је да опише принципе примене масене спектрометрије у високотемпературским истраживањима, да на типичним примерима илуструје успехе методе, да критички осврт на њене недостатке и најзад, укаже на нове могућности које ова метода пружа код термохемијских и кинетичких истраживања у неорганској хемији.

2. ПРИНЦИПИ МЕТОДЕ

Основне операције на којима се заснива масеноспектрометријска метода испитивања високотемпературских реакција су: одиштавање жељене реакције у реакционом суду, извођење гасовитих продуката реакционе смеше у облику молекулског снопа, јонизација тог снопа, раздвајање појединих компонената јонизоване гасне смеше према њиховим масама и најзад, мерење релативне обилности сваке компоненте. Према томе, основне компоненте експерименталног уређаја су: реакциона комора, јонски извор, масени анализатор и детектор јона (Сл. 1).

а) *Реакциона комора.* — У принципу, код масеноспектрометријских истраживања процесе на високим температурама примењују се два типа реакционих система као извора молекулског напора — Langmuir-ов систем слободног испаравања⁹, и Knudsen-ова ефузиона ћелија.



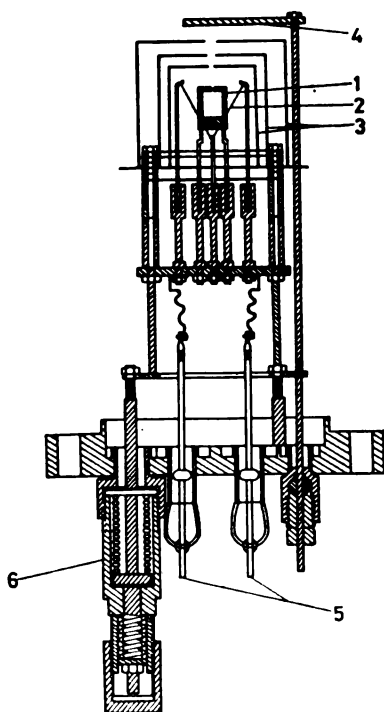
Сл. 1. Схематски приказ масеноспектрометријског уређаја за испитивање хемијских реакција на високим температурама. (1): Knudsen-ова ефузиона ћелија за грејачем; (2): покретни застор; (3): дефлектори наелектрисаних честица; (4): јонизациона комора; (5): клопка за електроне; (6) нит за емисију електрона; (7): магнетни анализатор; (8): електронски мултипликатор; (9): електрометарски појачавач; (10): регистратор.

Langmuir-ову методу са успехом је применио Honig⁸ за испитивање сублимације карбона. У тим експериментима графитна нит је загревана директно испред отвора у јонизационој комори извора јона, паре су јонизоване сударом са електронима, а анализа вршена спектрометром масе.

Метода слободног испаравања нашла је релативно ограничену примену у високотемпературским истраживањима јер се њоме не обезбеђује увек термодинамичка равнотежа између кондензоване и гасовите фазе или између

појединих компоненти у гасовитој фази. Међутим, овом методом могу се добити драгоцени подаци о кинетици процеса испаравања.

У другом типу експерименталног система реакција се одиграва у Knudsen-овој ћелији, суду који садржи пробу и који је потпуно затворен, са изузетком малог отвора за ефузију паре. Термодинамичка равнотежа се постиже унутар ћелије ако је површина отвора, s , мала у поређењу са површином кондензоване фазе, S . Да би се постигао молекулски проток кроз отвор ћелије, чиме се обезбеђује и добијање репрезентативне пробе, потребно је да се притисак у ћелији одржава довољно ниским да би средња слободна путања, λ , молекула унутар ћелије била већа од пречника, D , отвора на ћелији. Прости рачуни засновани на основним једначинама кинетичке теорије гасова показују да је горња граница дозвољеног притиска у ћелији уобичајених димензија реда 10^{-4} atm када је $d=1\text{mm}$.*



Сл. 2. Схема уређаја са Knudsen-овом ефузионом ћелијом. (1) — Knudsen-ова ћелија (2) — Нит од волфрама за загревање ћелије (3) — Радијациони штитови (4) — Покретни застор (5) — Доводи струје (6) Микрометарски подешавач положаја ћелије

Схематски приказ уређаја са Knudsen-овом ефузионом ћелијом приказан је на сл. 2.

Ћелије се праве најчешће од неког тешко топљивог метала, волфрама, тантала или молибдена. Ако постоји могућност да проба реагује са овим металима, у ћелију се уметне облога од неутралног материјала — платине или погодног оксида (Al_2O_3 , ThO_2 , ZrO_2).

* Средња слободна путања, λ , повезана је са бројем честица у cm^3 , n , и њиховим пречником d формулом $\lambda = 1/1,41nd^2$, а $n = 9,656 \cdot 10^{18} P/T$ (d је изражено у cm , а P у mmHg).

Ћелија се обично загрева зрачењем са усијане волфрамове спирале до 1000°C , док се за постизање виших температура примењује бомбардовање електронима. Овај последњи поступак међутим често изазива сметње услед јонизације заосталих гасова у ћелији електронским снопом. Због тога се у последње време уводи грејање до највиших температура зрачењем са спирале начињених од волфрамове жице дебљине до $3,5\text{ mm}$ и водовима хлађених водом¹¹, или помоћу високофреквентних индукционих пећи¹².

Важан проблем код ових мерења је постизање униформне температуре у Knudsen-овој ћелији. Услед захтева да се због постизања веће осетљивости ћелија лоцира што ближе извору јона, није могуће користити класичне методе постизања температурске униформности помоћу дугачких цевних пећи са релативно великим изотермним делом у центру. Уместо тога користе се радијациони штитови постављени око ћелије. Неки аутори¹³ су користили ћелији грејане са две независно напајане нити.

Температура ћелије се мери термоелементима или оптичким пирометром. Поред уобичајених и добро познатих платино-платинородијумских термоелемената појављује се и волфрам-ренијумски термоелемент који може да се користи до 2770 K . Код коришћења оптичких пиromетара температура се мери било у самом ефузионом отвору ћелије који симулира услове зрачења црног тела, или се за ту сврху користе специјално направљени узани и дугачки отвори при дну или врху ћелије.

Молекулски снап који излази из ћелије пролази најпре кроз неколико апертура на радијационим екранима. Покретан застор (4, сл. 2) постављен између ћелије и јонског извора на путу молекулског снопа служи за мерење расподеле интензитета тог снопа, за утврђивање правог порекла молекула и разликовање јона насталих јонизацијом испитиваних молекула из ефузионе ћелије од оних који се стварају јонизацијом заосталих гасова у вакуум систему.

б) Извор јона. После проласка кроз апертуре на радијационим штитовима и покретном застору, молекулски снап улази у јонизациону комору извора јона (4, сл. 1), где бива јонизован. Избор методе за јонизовање диктиран је захтевом да се добије што вернија слика састава молекулског снопа, уз истовремено постизање максималне осетљивости. Најчешће се користе извори јона са електронским бомбардовањем код којих се сударом енергетских електрона са неутралним молекулима стварају позитивни јони.

Електроне емитује усијана нит (6, сл. 1), начињена обично од волфрама или ренијума. Убрзани позитивним потенцијалом између нити (6) и јонизационе кутије (4), електрони улазе кроз узани процеп у кутију где јонизују молекуле из снопа. Остатак електрона скупља се на клопка (5). Уобичајено је да се постави помоћно магнетско поље паралелно путањи електронског снопа, које доводи електроне да описују спиралну путању.

Јони створени у јонизационој кутији бивају извучени погодном подешеним потенцијалом, а затим проласком кроз систем електростатичких сочива у извору јона бивају убрзани и фокусирани у узани јонски снап који затим улази у масени анализатор (7).

Јонски извор са електронским бомбардовањем је вероватно најпоузданији од свих постојећих извора јер даје јоне мале енергетске ширине од $0,1$ до 1 eV и стабилне јонске снопове. Код истраживања где је нагласак на прецизнијем мерењу потенцијала јонизације користе се извори са заочном потенцијалском разликом (RPD)¹⁴, или извори са монохроматизованим сно-

повима електрона¹⁵. Извори код којих се јонска стварају методом површинске јонизације могу бити изванредно осетљиви, али њихова ефикасност зависи експоненцијално од потенцијала јонизације неутралне честице, те стога су подложни великом ефекту дискриминације.

Од осталих типова треба поменути извор са јонизацијом у јаком електричном пољу¹⁶ који још није нашао адекватну примену у високотемпературској масеној спектрометрији, као и извор са фотојонизацијом¹⁷.

c) *Масени анализатор*. Масени анализатор раздваја поједине компоненте присутне у јонизованој смеси и омогућава одређивање масе и обилности сваке јонске врсте.

Најчешће се у високотемпературским истраживањима користе магнетски анализатори, код којих јони убрзани у јонском извору проласком кроз потенцијал V добијају кинетичку енергију $E_k = mv^2/2 = eV$, где је e наелектрисање јона, m његова маса, а v брзина. Тако убрзани јони улазе у попречно магнетно поље, B , које на њих делује силом $F_B = Bev/c = mv^2/r$, где је r полу-пречник путање коју описује јон. Према томе $mv^2/r = Bev/c$, или комбинацијом са једначицом за кинетичку енергију добија се

$$m/e = B^2 r^2 / 20740 V$$

где је m дато у јединицама атомске масе, B у гаусима, r у см, а V у волтима.

Поред магнетских анализатора са једноструким фокусирањем, користе се и спектрометри са временом прелетања (Time-of-Flight)¹⁸, квадруполни¹⁸ и душло-фокусирајући¹⁹ спектрометри.

Инструменти са временом прелетања су мање осетљиви и имају мању моћ разлагања од магнетских анализатора. Квадруполни анализатори постају све популарнији због своје једноставности, ниже цене, а нарочито због високе осетљивости. Парцијални притисци реда 10^{-14} атм су били мерени овим инструментима¹², што представља 10^3 пута нижи притисак од најосетљивијих мерења магнетним спектрометрима. С друге стране, недостатак квадруполних анализатора лежи у врло израженом ефекту дискриминације због тога што моћ трансмисије опада ка већим масама.

Апарати са двоструким фокусирањем имају велику предност над другим инструментима због велике моћи разлагања, која омогућава лако одвајање масених „дублета“; органски јони који настају фрагментацијом заосталих угљоводоника у вакуум систему спектрометра појављују се као посебне линије у масеном спектру, одвојене од линија испитиваних неорганских јона, што омогућава лакшу идентификацију и прецизније мерење.

d) *Детектори јона*. Стандардни детектори са Faraday-евим кавезом нису применљиви за високотемпературску масену спектрометрију због мале осетљивости мерења која се њима постиже. Они су замењени електронским мултипликаторима са фактором појачања реда 10^6 који се комбинују са амплификаторима и регистраторима јонских струја. Последњих година појавили су се полупроводнички мултипликатори (channeltron) са факторима мултипликације реда 10^8 са којима се онда комбинују пулсни детекциони системи са јонским бројањем. Са оваквим системима детекције постиже се осетљивост до 1 пулса/мин., динамички опсег до 10^6 и елиминисе се масена дискриминација.

3. ИДЕНТИФИКАЦИЈА МОЛЕКУЛА

Основни подаци који се добијају при масеноспектрометријском мерењу су спектри масе гасовите фазе испитиваног система. Њих у принципу није тешко добити. Међутим, даља обрада и дешифровање спектра и извлачење из њих сигурних термодинамичких података представља доста сложен посао. Пре свега карактеризација молекулских врста које се стварају у хемијским процесима на високим температурама захтева сасвим различит приступ од оног који се примењује код стандардне анализе гасова. Док се код ове последње ради са перманентним гасовима или лако испарљивим супстанцијама једноставног молекулског састава, код високотемпературских система често се добијају паре врло комплексног састава, које при судару са електронима у извору јона фрагментирају и дају сложене спектре маса.

Поступак којим се из основних спектра маса извлаче корисни подаци о саставу парне фазе састоји се из одређивања идентитета јонских врста у спектру и идентитета неутралних честица из којих су они настали.

Идентитет јонских врста одређује се пре свега из положаја линије те врсте у спектру масе, тј. од величине m/e , а затим из специфичног изотопског састава. Знатан број елемената је састављено из више изотопа, тако да упоређивање посматраног спектра са прорачунатим на основу табличних вредности служи као поуздана база за идентификацију.

За утврђивање тачног порекла јона од највеће користи је проучавање самог механизма настајања јона³.

Размотримо судар гасне смеше састављене из атома А и молекула АХ са електронима. При судару атома А одиграва се процес



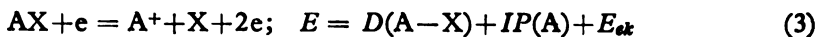
Најмања енергија, E , потребна за стварање јона A^+ једнака је потенцијалу јонизације атома А, $IP(A)$.

При судару молекула АХ са електронима могу се одиграти следећи процеси:

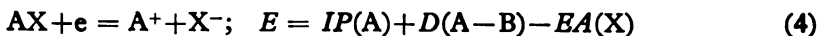
проста јонизација



дисоцијативна јонизација



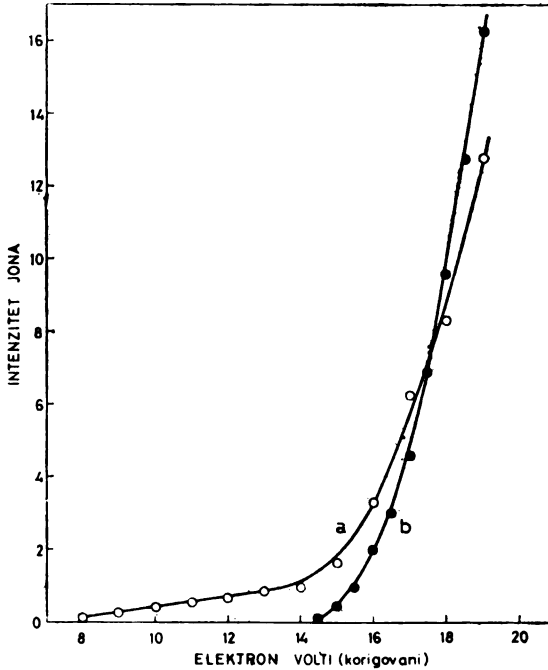
или процес стварања јонског пара



где је $D(A-X)$ енергија везе у молекулу АХ, а $EA(X)$ — електронски афинитет честице Х. Члан E_{ek} означава вишак енергије (кинетицке и унутрашње коју могу да поседују јони или неутрални фрагменти).

Пошто јон A^+ може настати и простом јонизацијом честице А и дисоцијативном јонизацијом из молекула АХ, неопходно је испитивање кривих јонизације код ниских енергија електрона да би се открило право порекло јона. То се може илустровати на примеру јонизационих кривих јона ThF_3^+ створеног директном јонизацијом молекула ThF_3 или дисоцијативном јонизацијом молекула ThF_4 ²⁰, (сл. 3).

Крива (а) представља зависност ефикасности стварања јона Th_3^+ од енергије електрона и добија се јонизацијом молекулског снопа који ефундира из хелије у којој се загрева смеша Th-CaF_2 на око 1000°C . Јон ThF_3^+ се појављује већ код енергија електрона од $7,8 \text{ eV}$, његов интензитет расте благо

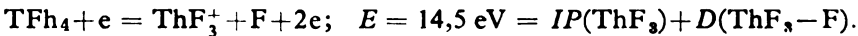


Сл. 3. Криве ефикасности стварања јона ThF_3^+ из молекулских снопова изнад система Th-CaF_2 (крива а) и чистог ThF_4 (крива б) на високим температурама

ка вишим енергијама, да би изнад 14 eV добила прелом и почела стрмо да расте. Ово понашање протумачено је тиме да се јон ThF_3^+ ствара из две врсте неутрала — простом јонизацијом молекула ThF_3 :



и фрагментацијом молекула ThF_4 :



Ова претпоставка је потврђена испитивањем јонизационе ефикасности за јон ThF_3^+ добијеног сударом електрона са чистим ThF_4 (крива б). Овде се добија једноставна јонизациона крива без прелома, са почетком код $14,5 \text{ eV}$, што се слаже са преломом на кривој а.

У оваквим случајевима када се ради са смешом која даје исте јоне, могуће је мерити релативну обилност молекула ThF_3 коришћењем електрона са енергијама испод прага фрагментације.

У случају јона атома или простих молекула чији су потенцијали јонизације већ познати, исправност идентификације може да се провери упоређивањем мерених вредности са табличним. Међутим, тешкоће настају ако таквих података за испитивани систем нема. Овде могу корисно да послуже упоређивањима са изоелектронским молекулима чијв су потенцијали јонизације познати из спектроскопских или масеноспектрометријских мерења^{21,22}.

4. ПРЕТВАРАЊЕ ЈОНСКИХ ИНТЕНЗИТЕТА У ПАРЦИЈАЛНЕ ПРИТИСКЕ

Масени спектрометар мери јонске интензитете, док су за карактеризацију хемијских процеса потребни подаци о парцијалним притисцима учесника реакције. Проблем се дакле поставља: који фактори утичу на пропорционалност између посматраног јонског интензитета и равнотежног парцијалног притиска одговарајућег молекула. Да би упростили налажење одговора на то питање, претпоставимо да имамо идеалну Knudsen-ову ћелију из чијег отвора ефундирају молекули брзином Z датом релацијом:

$$Z = n\bar{c}/4 = P\bar{c}/kT \quad (5)$$

где је n — број молекула у 1 cm^3 у ћелији; \bar{c} — просечна брзина честице; P — равнотежни парцијални притисак; k — Boltzmann-ова константа и T — апсолутна температура.

Густина флукса молекула који пресеца сноп електрона у јонском извору удаљеног L cm од отвора ћелије дат је са

$$n_e = 2ns/3u^2L^2 \quad (6)$$

s — површина отвора ћелије²³.

При судару електронског снопа интензитета I_e и ефективне дужине l_e , са молекулским снопом ствара се јонска струја интензитета I^+ :

$$I^+ = n_e I_e l_e \sigma_i \gamma_i \eta \quad (7)$$

где је: σ_i — ефикасни пресек за јонизацију датог процеса; γ_i — фактор мултипликације електронском мултипликатора и η — моћ трансмисије спектрометра, тј. однос створених и детектованих јона.

Код стандардних уређаја од свих 10^8 молекула који напуштају отвор ћелије, само око 10^4 ће проћи кроз отвор величине 1×10 mm у јонизациону комору извора јона. Ако ефикасни пресек за јонизацију износи 5 \AA^2 , брзина честице $3 \cdot 10^4$ cm/s, $I_e = 10^{-5}$ A (све ове вредности су репрезентативне), онда од 10^4 атома који улазе у ћелију само један ће бити јонизован.

Уношењем једначине гасног закона $P = nkT$ у једначину (7) добија се

$$I^+ T_i = P A \sigma_i \gamma_i = P S_i \quad (8)$$

где фактор A укључује све геометријске факторе, а S_i је константа осетљивости.

Иако се у принципу константа осетљивости може израчунати из геометријских и других инструменталних фактора, много једноставније и тачније

да се она одреди калибрацијом са супстанцијом тачно познатог напона паре. Ако једн. (8) применимо на стандард (s) и непознату пробу (x), добијамо

$$P_x = I_x^+ T_x (P_s / I_s^+ T_s) (\sigma_s \gamma_s / \sigma_x \gamma_x) \quad (9)$$

Константа осетљивости може да се одреди и мерењем губитака тежине испитиване супстанције у одређеном временском интервалу. Према Hertz-Knudsen-овој једначини²⁴, губитак тежине (G_t) при ефузији честица молекулске масе m_t кроз отвор s у времену t дата је са

$$P_t = G_t (2\pi kT / m_t)^{1/2} / st. \quad (10)$$

Комбинацијом са једн. (9) добија се израз за израчунавање константе осетљивости, S_t :

$$S_t = 44,33 M_t^{1/2} (s / G_t) \Sigma_t I_t T^{1/2} \Delta t, \quad (11)$$

где је сада M_t — молекулска тежина у атомским јединицама масе молекула i , а S_t је изражена у јединицама јонски интензитет \cdot K/atm.

Код већине поступака за претварање јонских интензитета у апсолутне притиске неопходно је познавање ефикасних пресека за јонизацију, σ_t . Полазна основа у том погледу је комплетна табела пресека за јонизацију индивидуалних атома за цео периодни систем. Како експерименталних података има само за мањи број атома, већина осталих вредности је добивено израчунавањима. Прву такву табелу израчунатих вредности ефикасних пресека за јонизацију атома код максимума јонизационе криве дали су Otvos и Stevenson²⁵. Те вредности су често коришћен. Међутим, касније анализе^{26,27} су показале да су ова израчунавања заснована на несолидним теоријским претпоставкама и да знатно одступају од експерименталних вредности²⁸.

У последњих неколико година појавиле су се нове таблице јонизационих пресека атома израчунате на основу модификоване диполне апроксимације²⁹, емпиријских корелација³⁰ класичне методе Gruzynski-a²⁸ и Otvos-Stevenson-ове методе модификоване на основу резултата релативистичких таласних функција³¹.

Упоређивањем свих ових таблица са новијим експерименталним подацима може се закључити да се најбоље вредности добијају по поступку Mann-a³¹, па се те вредности и најчешће сада користе.

Ефикасни пресеци за јонизацију молекула израчунавају се из атомских пресека по правилу адитивности²⁵. Критичку анализу тог правила дали су Drowart и Goldfinger³². Пажљива упоређивање показују да у највећем броју случајева пресеци за јонизацију молекула су нешто нижи од оних које предвиђа правило адитивности.

Пошто су табличне вредности σ_m дате за максимум криве јонизације (обично код енергија електрона око 60 eV), при мерењима са електронима чија је енергија E између потенцијала појављивања (AP) јона и енергије максимума (E_m), потребно је увести корекцију

$$\sigma_E = \sigma_m (E - AP) / (E_m - AP) \quad (12)$$

Проблем фактора појачања електронског мултипликатора, γ , је мање компликован, јер у многим случајевима може директно да се мери монтирањем покретног Faraday-евог колектора испред улаза у мултипликатор. Известан број радова^{32,33} третира овај проблем теоријски и експериментално.

5. ИЗРАЧУНАВАЊЕ ТЕРМОДИНАМИЧКИХ ВЕЛИЧИНА

Коришћењем описаних поступака идентификују се компоненте испитиване хемијске реакције и мере њихови парцијални притисци. Из ових података могу да се израчунају термодинамичке величине процеса: слободна енергија, енталпија и ентропија. При томе могу да се примене две независне методе, засноване на другом или трећем принципу термодинамике.

По методи другог закона термодинамике реакциона енталпија, ΔH_T^0 , на температури T израчунава се на основу Clausius—Clapeyron-ове или van't Hoff-ове једначине:

$$d \ln K_r / d(1/T) = -\Delta H_T^0 / R \quad (13)$$

где је $K_r = \prod P_i^{n_i}$ — константа равнотеже, n_i су стехиометријски коефицијенти, а R — гасна константа.

Промена ΔH^0 са температуром је обично мала и добивене експерименталне зависности $\ln K_r = f(1/T)$ су праве линије из чијег коефицијента правца се добија енталпија, ΔH_T^0 .

Највећа предност ове методе је што не захтева податке о ентропијама учесника реакције. Осим тога реакционе енталпије могу по овој методи да се израчунају и без одређивања апсолутних вредности парцијалних притисака, јер комбинацијом једначине (13) са релацијом (8) добија се

$$\Delta H_T^0 = -R d \ln \Pi (P_i^+ T)^{n_i} / d(1/T), \quad (14)$$

тј. уместо „правих“ константи равнотеже користе се њихови „јонски еквиваленти“.

Недостатак ове методе је у томе што се захтева велики број мерења вредности константе равнотеже за одређивање ΔH^0 , а затим добивена вредност енталпије је на средњој температури мерења.

Метода заснована на примени трећег закона термодинамике је тачнија и кадгод је могуће препоручљиво је да се користи. Она се заснива на експериментално одређеној слободној енергији реакције, $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_r$ и следећим релацијама:

$$\Delta H_T^0 = \Delta G_T^0 + T \Delta S_T^0 \quad (15)$$

$$\Delta H_0^0 = \Delta G_T^0 + T \Delta S_T^0 - \Delta(H_T^0 - H_0^0) \quad \text{и} \quad (16)$$

$$\Delta H_0^0 = \Delta G_T^0 - T \Delta[(G_T^0 - H_0^0)/T] \quad (17)$$

где је $\Delta[(G_T^0 - H_0^0)/T]$ — функција слободне енергије,

$$\Delta[(G_T^0 - H_0^0)/T]_r = \Sigma[(G_T^0 - H_0^0)/T]_{\text{proizv.}} - \Sigma[(G_T^0 - H_0^0)/T]_{\text{reakt.}} \quad (18)$$

и $(G_T^0 - H_0^0)/T = (H_T^0 - H_0^0)/T - S_T \quad (19)$

S_T — ентропија.

Вредности функција слободне енергије и ентропија за многе молекуле су познате и дате су у добро познатим таблицама^{33,34}. Оне могу да се израчунају из структурних и спектроскопских података за одговарајуће молекуле

на основу метода статистичке термодинамике³⁶. Ако података о молекулским параметрима нема, они могу бити процењени упоређивањем са изоелектронским молекулима, или са молекулима који садрже исту функционалну групу³⁶.

Код израчунавања енталпија по методи другог закона грешке мерења зависе од величине ΔH . Кад је енталпија велика, мерења не могу да се изводе у широком температурском интервалу ΔT и релативна грешка $2\delta T/\Delta T$ може да буде знатна; ако је с друге стране ΔH мала, мерења могу додуше да се изводе у великом температурском интервалу, али су сада промене K_r мале и укупна грешка ће бити одређена грешком у мерењу равнотежне константе, K_r .

Код израчунавања по методи трећег закона грешка која потиче из погрешности у мерењу температуре је $\delta T/T$, а из погрешности у мерењу равнотежне константе, K_r , је $\delta K_r/K_r$, дакле знатно мање него код методе другог закона. Међутим, главни недостатак методе трећег закона је у томе што захтева мерење апсолутних притисака и познавање термодинамичких функција или њихово израчунавање на основу познатих или процењених молекулских параметара.

Тачност одређивања термодинамичких величина помоћу методе масене спектрометрије је реда 4 до 20 kJ/mol. Грешке потичу из трију главних компоненти: грешака у мерењу температуре, притиска и термодинамичких функција. Фактори који доприносе несигурности код мерења температуре су могућност постојања температурског градијента у ћелији и нетачности калибрације инструмената за мерење температуре (оптичких пиromетара или термоелемената). Степен несигурности одређивања парцијалних притисака зависи од комплексности система. Кад се систем састоји само из једне компоненте, или бар компонента која се мери игра доминантну улогу, тачност одређивања апсолутног притиска масеноспектрометријском методом је иста или боља од других метода и реда је $\pm 20\%$. Међутим, ако се мерена компонента налази само у незнатној концентрацији, а уз то за њу не постоје подаци о јонизационим ефикасним пресецима, онда несигурност у одређивању парцијалног притиска може да достигне и фактор два.

Термодинамичке функције које су израчунате на основу познатих или приближно процењених молекулских параметара обично су тачне унутар границе од 1 до 3 ентропијске јединице.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУЦИЈА

Могућности које масена спектрометрија пружа за истовремено мерење парцијалног притиска сваке индивидуалне гасовите компоненте неког реакционог система као и варијације притиска са температуром, временом и са ставом кондензоване фазе послужиле су за експериментално испитивање разноврсних система и термодинамичку карактеризацију широке скале једињења. Детаљан приказ резултата дат је у неколико публикација³⁷.

Највећи број радова односи се на идентификацију молекулских врста у парној фази на високим температурама, мерењу напона пара елемената и једињења и одређивању енталпија и ентропија хемијских реакција. Последњих година пажња је била посвећена систематском проучавању хемијских равнотежа са циљем одређивања стабилности целих класа једињења. Ова истраживања су показала јасну корелацију стабилности молекула са добро

познатим концептима као што је положај у периодном систему³⁸, електро-негативности³⁹, јонског модела⁴⁴, константе силе⁴¹, електронске ентропије⁴² и ефеката лигандског поља и енергије промоције⁴³.

Елементи и лејуре. Досадашња обимна истраживања парне фазе изнад метала и легуре³⁷ су показала да атоми доминирају у гасној фази код већине метала, али је у многим случајевима нађено присуство димерних, па чак и полимерних гасовитих молекула. Релативна концентрација двоатомских молекула варира од 10^{-3} до 10^5 на температурама између 300 и 3000 K и код притисака у Knudsen-овој ћелији од 10^{-3} до 10^{-9} atm.

Велики део истраживања у овој области био је посвећен одређивању енергија веза двоатомских молекула метала и интерметалних једињења. Један од циљева ових истраживања је био проширење и усавршавање Pauling-овог модела хемијске везе⁴⁴. Према овом моделу, енергија везе, $D(B-A)$, двоатомског молекула АВ може да буде изражена једначином:

$$D(A-B) = 1/2[(D(A-A) + D(B-B) + 23(X_A - X_B)^2)] \quad (20)$$

где су $D(A-A)$ и $D(B-B)$ „једноструке енергије везе” елемената А и В, а X_A и X_B — њихове електронегативности у Pauling-овој скали⁴⁴.

Примерч овакве корелације дати су у табlici I, где су упоређене експерименталне и израчунате по Pauling-овом моделу вредности енергија веза одабраних једињења литијума са другим металима. Таблица показује да је слагање између експерименталних и израчунатих енергија веза врло добро сем за молекул AuLi.

ТАБЛИЦА I

Упоредивање експерименталних енергија веза двоатомских интерметалних једињења литијума са вредностима израчунавањем по Pauling-овом моделу^a (у kJ/mol).

M	X_M^b	$D(M-M)^c$	$D(M-Li)$	
			Израчун.	Експерим.
Na	0,9	$71,1 \pm 2,1$	90,4	$89,5 \pm 2,1$
K	0,8	$49,4 \pm 4,2$	82,0	$78,2 \pm 4,2$
Cu	2,0	$188,3 \pm 6,3$	195,8	$189,1 \pm 8,8$
Ag	1,9	$160,0 \pm 6,3$	172,0	$173,6 \pm 6,3$
Au	2,3	$221,8 \pm 6,3$	245,6	$280,7 \pm 6,3$

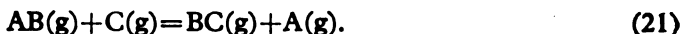
a Коришћене вредности: $D(Li-Li) = 106,7 \pm 6,3$ kJ/mol⁴⁵; $X_{Li} = 1,0$.

b Pauling-ове вредности⁴⁴; *c* Реф. 37; *d* Реф. 46; *e* Реф. 19.

Оксиди. Ова класа једињења је најдетаљније испитивана. У извесном броју случајева показало се да се састав парне фазе на високим температурама драстично разликује од оног код кондензоване фазе. На пример, у пари изнад чврстог Al_2O_3 откривени су молекули Al, AlO и Al_2O , док при испаравању чврстог Cr_2O_3 настају молекули CrO, CrO_2 и CrO_3 ³⁷. Врло комплексан састав парне фазе нађен је при испитивању оксида волфрама и молибдена, где су откривени молекули MO_3 , M_2O_6 , M_3O_9 , M_4O_{12} и M_5O_{15} ⁴⁷.

Енергије дисоцијације великог броја монооксида, субоксида и диоксида је био одређен. Критичку анализу резултата за монооксиде дали су Brewer и Rosenblatt⁴⁸.

Највећа број оксида изучавањ је преко изомолекулских реакција измене типа



Овакве реакције су изузетно погодне за масеноспектрометријска одређивања енергија дисоцијације јер су независне од притиска и према томе не захтевају одређивање апсолутних парцијалних притисака реакционих компонената. Основни закључак код овог приступа је да постоји референтни молекули $AB(g)$ са познатом енергијом дисоцијације. Као пример може да сполужи новије одређивање енергије дисоцијације молекула ThO ¹⁹ испитивањем реакције



Константа равнотеже за ову реакцију је

$$K = [P(Th) \cdot P(LaO)] / [P(ThO) \cdot P(La)].$$

Увођењем релације (8) између притиска и струје јона у константу равнотеже и узимајући у обзир да се инструментални фактори, као и ефикасни пресеци за јонизацију и фактори мултипликације поништавају међусобно, константу равнотеже можемо писати у облику:

$$K_t = [I(Th^+) \cdot I(LaO^+)] / [I(ThO^+) \cdot I(La^+)]$$

тј. без апсолутних вредности парцијалних притисака реакционих компонената.

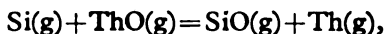
Из коефицијента правца функције $\ln K_t = f(1/T)$ добивена је по другом закону термодинамике енталпија, $\Delta H_{1880} = 51,0 \pm 18,4$ kJ/mol, из које помоћу енталпијских функција за учеснике реакције даје за 0 K, $\Delta H_0^0 = 59,0 \pm 18,4$ kJ/mol. Поступак по трећем закону термодинамике даје $\Delta H_0^0 = 63,2 \pm 2,5$ kJ/mol, у доброј сјгласности са вредношћу другог закона.

Узимајући енталпију израчунату по трећем закону као сигурнију, заједно са познатом вредношћу за енергију дисоцијације молекула $LaO(g)$, $D(La-O) = 795,4 \pm 10,5$ kJ/mol²², може да се израчуна енергија дисоцијације молекула ThO према једначини:

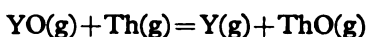
$$D(Th-O) = \Delta H_0^0 + D(La-O).$$

По овом поступку добивена је вредност $D(Th-O) = 858,6 \pm 16,3$ kJ/mol.

Сличне резултате су дала и испитивања изомолекулских реакција



са енергијом $D_0^0(Th-O) = 855 \pm 14$ kJ/mol⁴⁹, и



из које је добивена вредност $D(Th-O) = 861 \pm 13$ kJ/mol.⁵⁰

На тај начин, примена изомолекулских реакција измене са три независна референтна молекула, LaO , SiO и YO , дала су вредности за $D(Th-O)$ која су врло добром међусобном слагању.

Експериментални резултати добивени испитивањем оксида од посебног су интереса за процесну металургију⁵¹, јер ближе познавање процеса испаравања може да послужи код планирања технолошких операција у екстрак-

тивној металургији и код коришћења рефракторних оксида за специјалне намене. Ако нпр. неки оксид испарава конгруентно преко дисоцијације у паре метала и гасовитог кисеоника, брзина губљења метала може да се регулише подешавањем притиска кисеоника у средини где се оксид налази. Због захтева равнотеже у систему паре у равнотежи са једнофазним кондензованим оксидом, испаравање метала може да буде појачано смањењем притиска кисеоника или потиснуто повећањем притиска кисеоника до довољне мере. Убрзавање испаравања метала може да буде пожељно у екстрактивним процесима, док смањење брзине испаравања може да створи услове за коришћење изолационих материјала начињених од рефракторних оксида (MgO , ZrO , ThO) на високим температурама.

Сулфиди, селениди и телуриди. Ова једињења понашају се на високим температурама аналогно одговарајућим оксидима; међутим, састав парне фазе изнад сулфида је уопште узев мање сложен него код одговарајућих оксида. Изузетак је B_2S_3 — пара овог једињења садржи велики број полиатомских молекула⁵¹.

Двоатомски сулфиди су врло детаљно изучавани, најчешће коришћењем изомолекулских реакција измене⁴³. Преглед новијих резултата дали су Naуге и Margrave⁵².

Систематска компаративна испитивања халкогенида целих група елемената у периодном систему су вршена последњих година нарочито у групи Drowart-а⁵³, која су показала да стабилност гасовитих халкогенида опада идући од оксида ка сулфидима, селенидима и телуридима.

Гасовити карбиди ретких земаља нарочито су интензивно изучавани у групи DeMaria и др.^{54,55}. Ови аутори су утврдили псеудо-кисеонични функционални карактер групе C_2 , који су проширили и на гасовите тетракарбиде.

Гасовити *нитриди* метала су релативно мало испитивани. У свим познатим случајевима ови молекули се појављују само у врло ниским концентрацијама у равнотежи са одговарајућим кондензованим системима, што у извесним случајевима захтева примену специјалних техника да би ти молекули били детектовани. Нпр. молекул Si_2N је детектован⁵⁶ при загревању силицијума у хелији начињеној од бор нитрида.

Халогениди. Ова једињења исправљају под неутралним условима углавном као молекули, без разлагања, често истовремено у мономере и полимере. Преглед ранијих резултата масеноспектрометријских истраживања неорганичких халогенида дали су Kiser и сарадници⁵⁷.

Најинтензивније су последњих година испитивани флуориди, при чему је посебна пажња посвећена субфлуоридима. Zmbov и Margrave⁵⁸ су испитивали систематски флуориде ретких земаља, укључујући мерења топлота сублимација трифлуорида, енергије дисоцијације и потенцијале јонизације атома, моно- и дифлуорида. Субфлуориди су створени у гасној фази било реакцијом трифлуорида погодним редукционим агенсом, или оксидацијом метала ретке земље одговарајућим флуорирајућим реагенсом (BaF_2 , CaF_2 , LnF_3). За одређивање енергије дисоцијације флуорида ретких земаља, укључивши и флуориде Sc и Y, коришћене су изомолекулске реакције измене. Као илустрација примене ове технике може да послужи рад на одређивању енергија дисоцијације скандијум флуорида⁵⁸. При загревању металног скандијума са калцијум флуоридом у хелији од тантала идентификовани су гасо-

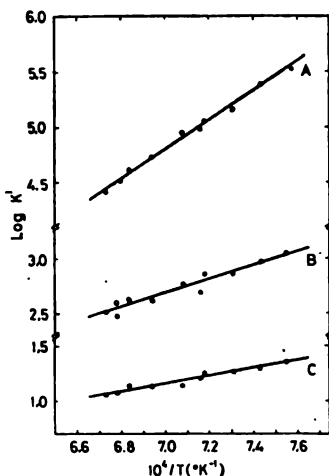
вити Sc, ScF, ScF₂ и ScF₃ поред Ca, CaF и CaF₂. Према томе било је могуће да се поставе равнотежне реакције типа



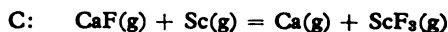
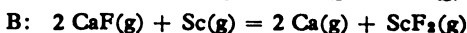
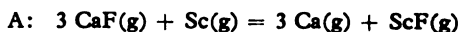
где је $n=1,2,3$. Енергије дисоцијације скандијум-флуорида, $\Delta H_d^0(\text{ScF}_n)$ су добивене из енталпија, ΔH_n^0 , реакција (23) и познате енергије дисоцијације молекула CaF:

$$\Delta H_d^0(\text{ScF}_n) = -\Delta H_n^0 + n D_0^0(\text{CaF}). \quad (24)$$

На сл. 4 приказане су функције $\ln K_t = f(1/T)$ за различите равнотеже у систему Sc—CaF₂.



Сл. 4. Температурска зависност равнотежних константи за реакције:



Тако добивени подаци о енергијама дисоцијације флуорида ретких земаља, као и вредности потенцијала јонизације атома, моно-, ди- и трих флуорида ових елемената омогућили су да се изведе комплетна енергетско-карактеризација ове класе једињења. У табlici II дате су вредности потенцијала јонизације и енергије дисоцијације монофлуорида ретких земаља-

Преглед резултата дат у табlici II указује на изразиту константност вредности $D(\text{MF})$, $IP(\text{MF})$ и $D(\text{MF}^+)$. То је вероватно резултат комбинаваног ефекта стабилизације лигандског поља и „лантанидске контракције”. Узимајући у обзир велику стабилност MF^+ и према томе вероватну структуру M^{2+}F^- , трендови у енергетским нивоима слободних јона M^{2+} ће се рефлектовати на енергетске нивое, а према томе и на електронске спектре јона MF^+ .

Мерење потенцијала јонизације атома, моно- и дифлуорида ретких земаља су указала на интересантну чињеницу да $IP(\text{MF})$ не расте код већих атомских бројева, за разлику од понашања прелазних метала d -серије. Тај ефекат се може објаснити помоћу „лантанидске контракције”. Као и код других молекула са стабилним MX^+ јонима, вредност $IP(\text{MF})$ у знатној мери зависи од међујонског растојања услед ефекта пертурбације јона F^+ на орбитални потенцијал валентног стања. Док овај потенцијал благо расте од

La ка Lu, истовремено јонски радијус, а према томе и међунуклеарно растојање опада, тако да та два супротна ефекта узрокују константност вредности $IP(MF)$ како то показује таблица II.

ТАБЛИЦА II

Јонизациони потенцијали и енергије дисоцијације двоатомских флуорида ретких земаља (у eV)

$IP(M)^a$	Молекул	$IP(MF)^a$	$D(MF)^a$	$D(MF^+)$	$D(MF^+)^b$
6,5	ScF ^e	6,8	6,1	6,3	6,1
6,6	YF ^e	6,3	6,3	6,4	6,3
5,2	BaF ^e	4,8	5,8	6,2	—
5,6	LaF	6,3	(6,2) ^c	5,5	6,3
6,0	CeF	6,5	(6,0) ^c	5,5	6,0
5,6	PrF	(6,0)	5,6	6,0	5,8
5,5	NdF	5,5	5,7	5,7	5,7
5,8	PmF	5,9 ^d	(5,6)	—	5,5
5,6	SmF	5,7	5,5	5,4	5,2
5,4	EuF	5,9	5,5	5,1	5,1
6,0	GdF	6,2	6,1	6,1	6,1
6,0	TbF	6,1	5,8	5,7	6,5
5,8	DyF	6,0	5,5	5,3	5,3
5,9	HoF	6,1	5,7	5,5	5,5
6,1	ErF	6,3	5,9	5,7	5,7
5,9	TmF	6,6 ^c	(5,9)	—	5,2
5,9	YbF	(6,5)	(5,9)	5,3	4,3
5,2	LuF	(6,5)	(5,9)	4,6	5,5

a) Реф. (38) и др. цит. реф.; b) Интерпол. из $D(MF^+)$; c) Вредности у заградама су процене; d) Вредност изр. из $D(MF^+)$ (int); e) Унето ради упоређења са флуоридима ретких земаља.

Ради бољег разјашњавања законитости у промени потенцијала јонизације било би интересантно извршити прецизнија одређивања $IP(M^+)$ и $IP(MF)$ код ретких земаља применом монохроматских електронских снопова.

Најновија истраживања халогенида фокусирају се на одређивање стабилности гасовитих флуорида волфрама⁵⁹, молибдена⁶⁰, торијума²⁰ и урана⁶¹. Флуоридима урана поклања се изузетна пажња нарочито у вези са новим поступцима за ласерско раздвајање изотопа урана⁶².

Поред поменутих студија бинарних система, масеноспектрометријска истраживања су показала у многим случајевима присуство знатних концентрација неочекиваних тернарних молекула. Тако нпр. Büchler и Stauffer⁶³ су доказали присуство димерних молекула $(LiBeF_3)_2$ у парама изнад меше $LiF-BeF_2$. У извесним случајевима тернерни молекули се стварају и интеракцијом пробе са материјалом саме Knudsen-ове ћелџе; примери таквих молекула су MWO_4 и $MMoO_4$ ($M=Mg, Ca, Sr, Ba, Sn$). Сложени молекули велике стабилности откривени су и код испарљивих соли оксикиселина: $NaBO_2$, $KSnF_3$, $NdAl_4Cl_{15}$, $NaReO_4$, $TaOF_3$, MoO_2F_2 и др. Детаљни преглед ових система дали су Büchler и Berkovitz-Mattuck⁶⁴.

Из неких од поменутих студија произлазе корисна емпиријска правила за термодинамичка израчунавања. Показало се наиме да је могућ пренос енергија веза из једног молекула у други под претпоставком да нема формалне промене валенције. Нпр. вредности за $D(Li-O)$ у Li_2O и $D(Ga-O)$ у Ga_2O

остају практично непромењене у молекулу LiGaO^{66} . На исти начин енергије везе W-F и W-O из WF_6 одн. WO_3 прелазе непромењене у молекуле WOF_4 и WO_2F_2 ⁶⁶.

Кинетика процеса испаравања. Масена спектрометрија је коришћена и за изучавање кинетике процеса испаравања. Ту пре свега спада изучавање коефицијента испаравања директним упоређивањем интензитета флукса који полази са отвора Knudsen-ове ћелије и оног који испарава са слободне површине идентичне величине. Исто тако проучавана је зависност коефицијента испаравања од кристалне равни или фазног прелаза. Samojzai⁶⁷ је описао принципе и методе које се користе за ова испитивања.

Резултати ових истраживања показују да је састав паре која сублимира са слободне површине уопште узев у равнотежи са гасовитим компонентама. По свему изгледу да утицај енергија веза код стварања гасовитих молекула преовладава над кинетичким факторима који утичу на испаравање одређених врста молекула са површине. По правилу одступања су мала али ипак значајна за кинетичку интерпретацију. Тако нпр. испаравање молекула карбона са површине монокристала графита на 2500 K је показало да различити молекули карбона, C, C₂, C₃ имају различите коефицијенте испаравања мањи од јединице⁶⁷.

У извесним случајевима кинетичке баријере могу да играју значајну улогу и да спрече постизање праве термодинамичке равнотеже. Илустративан у том погледу је пример сублимације P_3N_5 који се на 1050 K распада првенствено у N_2 и PN молекуле са коефицијентом испаравања приближно једнаким јединици⁶⁸. У том случају највероватније равнотежа се не успоставља у гасној фази. Из испитивања равнотеже $2\text{PN}(\text{g}) = \text{P}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ на 2100 K добивена је⁶⁹ много нижа енергија дисоцијације молекула $\text{PN}(\text{g})$ него код претходне⁶⁸ студије. Објашњење овог неслагања треба тражити у малој брзини распадања молекула $\text{PN}(\text{g})$ на 1050 K у N_2 и P_2 , тако да се равнотежа у парној фази не постиже на релативно ниским температурама око 1000 K.

Међу значајне примене масене спектрометрије у високотемпературској хемији спадају проучавања хетерогених реакција гас - чврсто тело. Примери су реакције никла са хлором⁷⁰. Ова испитивања су омогућила добијање података о идентитету молекула створених у реакцијама под неравнотежним условима, као и о утицају времена, температуре и густине флукса упадних честица на брзину стварања нових молекула.

7. ЗАКЉУЧАК

Пре двадесетак година испитивање скоро сваке хемијске реакције на високим температурама помоћу масеног спектрометра обећавало је успех и у већини случајева доводило је до открића неочекиваних молекулских врста. Сада, после периода интензивних истраживања скоро свих класа хемијских једињења, која су омогућиле скупљање обимног материјала о термодинамичким особинама молекула, могућност појаве нових неочекиваних молекула постаје све мање јер постојање богатог материјала и података дозвољава извођење до крајних предвиђања шта се може очекивати из истраживања одређених система.

Узевши у обзир то обиље података, поставља се питање о томе шта остаје да се истражује у области високотемпературске хемије помоћу масеноспектрометријске технике. Ту је пре свега проблем прецизности података. Док су постојећи подаци довољно тачни да омогуће боље разумевање фактора који утичу на стабилност молекула, они још увек нису погодни за тачну карактеризацију високотемпературских система преко тачних вредности слободних енергија и парцијалних притисака. Грешке од неколико процената у ΔH и ΔS мултиплицирају се у равнотежним константама K као грешке у реду величину. Одатле произлази потреба за прецизнијим подацима.

Стабилност рефракторних високотемпературских материјала као што су карбиди, оксиди, легуре итд. у присуству гасова, H_2 , N_2 , H_2O , HCl итд. је интересантна област која може да се лако изучава постојећом техником масене спектрометрије и обећава добијање важних резултата за разумевање механизма хетерогених реакција на високим температурама.

Појам молекулске стабилности укључује исто тако и енергије јонизације у позитивне и негативне јоне и поставља захтев за више података о потенцијалима јонизације и афинитета према електрону различитих молекула, који су још увек оскудни^{72,73}. У вези с тим све већа пажња се поклања испитивању процеса судара молекула са електронима тачно одређених енергија. Ранија мерења вршена методом разлике закочених потенцијала (RPD)¹⁴, подложна су грешкама због могућности да јони и неутралне честице створене сударом нису у основном стању. Уз то слабо енергетско разлагање ограничава знатно ефикасност ове методе. Због тога методе које користе монохроматоре електрона са електронским сноповима мале енергетске ширине (< 100 mV)^{74,75,16} пружају велику предност над методама које уствари користе симулиране монохроматске услове¹⁴.

Поред методе електронског судара, фотојонизација и фотоелектронска спектроскопија се све више примењује за прецизно одређивање потенцијала јонизације. Чурка и Bergowitz⁷⁶ су конструисали једну од најсавршенијих апаратура која комбинује вакуумски ултраљубичасти монохроматор за јонизацију и масени спектрометар за масену анализу јона. Помоћу овог уређаја они су извели бројна испитивања јонизације високотемпературских молекула и одредили њихове потенцијале јонизације и енергије везе. Ова техника наилази на све ширу примену.

ИЗВОД

Дат је преглед примене масене спектрометрије код идентификације гасовитих компонената и одређивања термодинамичких особина гасовитих и кондензованих фаза високотемпературских система. Описан је уређај састављен из масеног спектрометра и Kludsen-ове ефузионе ћелије за испитивање хемијских равнотежа на високим температурама. Исто тако описани су поступци за мерење парцијалних притисака гасовитих компонената хемијских реакција и за израчунавање термодинамичких величина. Изнети су неки типични резултати добивени испитивањем елемената, оксида, халогенида и других једињења. Дискутиране су неке примене методе код изучавања кинетике и механизма испаравања на високим температурама. Анализиране су принципијелне тешкоће и извори грешака и дате су пројекције могућих праваца даљег развоја методе.

SUMMARY

MASS SPECTROMETRIC INVESTIGATIONS OF CHEMICAL REACTIONS AT HIGH TEMPERATURES

KIRO F. ZMBOV

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, 11001 Belgrade

A review is presented of the application of mass spectrometry to the identification of gaseous components and determination of the thermodynamic properties of gaseous and condensed phases of high temperature systems. Apparatus combining a mass spectrometer and a Knudsen effusion cell for the study of high temperature equilibria is described and procedures for measurement of partial pressures and calculation of thermodynamic quantities are elaborated. Typical results obtained by this method in the studies of elements, oxides, halides and other compounds are given. Some applications of the technique to the study of the mechanism and kinetics of the evaporation are considered. The principal difficulties and sources of error are analyzed and possible trends in future developments are outlined.

(Received 10 November 1977)

LITERATURA

1. A. G. Gaydon, „*Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*“, 3rd Ed., Chapman and Hall, London 1968
2. F. H. Field and J. L. Franklin, „*Electron Impact Phenomena*“, Acad. Press, New York 1957
3. H. Swarc and J. W. Watson, *J. Chem. Phys.*, **23**, 210 (1955)
4. „*Characterization of High Temperature Vapors*“, J. L. Margrave, Editor, Wiley-Interscience, New York 1967
5. R. A. Rapp, Ed., „*Physicochemical Measurements in Metal Research*, Part 1, Wiley-Interscience, New York 1970
6. Н. И. Ионов, *Доклады АН СССР*, **59**, 467 (1948)
7. W. A. Chupka and M. G. Inghram, *J. Chem. Phys.*, **21**, 371, 1313 (1953)
8. R. E. Honig, *Ibid.*, **22**, 126 (1953)
9. I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, **35**, 931 (1913)
10. M. Knudsen, *Ann. Physik*, **47**, 697 (1915)
11. D. D. Jackson and G. W. Barton, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1516 (1964)
12. H. R. Ihle and C. H. Wu, *J. Chem. Phys.*, **63**, 1605 (1975)
13. A. Buechler and J. B. Berkowitz-Mattuck, *Ibid.*, **39**, 286 (1963)
14. R. E. Fox, W. M. Hickam, T. Kjeldaas, Jr., and D. J. Grove, *Phys. Rev.*, **84**, 859 (1951); *Rev. Sci. Instrum.*, **12**, 1101 (1955)
15. M. Miletić, A. Stamatović, R. Maksić and K. F. Zmbov, *Adv. Mass Spectrom.*, **6**, 523 (1974)
16. R. Gomer and M. G. Inghram, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1279 (1954); *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 500 (1955)
17. J. Berkowitz and W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1287 (1966)
18. D. White, A. Somer, P. N. Walsh and H. W. Goldstein, *Adv. Mass Spectrom.*, **2**, 110 (1963)
19. A. N̄ubert and K. F. Zmbov, *High Temp. Sci.*, **6**, 303 (1974); *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **70**, 2219 (1974)
20. K. F. Zmbov, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 1378 (1971)
21. J. L. Franklin, J. G. Dillard, H. M. Rosenstock, J. T. Herron and K. Draxl, „*Ionization Potentials, Appearance Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions*“, NBS-NSRDS Document No. 26, Washington, D. C., 1969
22. Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потанов, Ю. С. Ходеев, „*Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону*“, Изд-во „Наука“, Москва 1974
23. L. Loeb, „*The Kinetic Theory of Gases*“, Dower, New York, 1961
24. H. Hertz, *Ann. Physik*, **17**, 177 (1882); M. Knudsen, *Ibid.*, **47**, 697 (1915)
25. J. W. Otvos and D. P. Stevenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 546 (1956)
26. F. E. Stafford, *Advan. Chem. Ser.*, **72**, 115 (1968)
27. J. B. Mann, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1646 (1967)

28. S. S. Lin and F. E. Stafford, *Ibid.*, **48**, 3885 (1968)
29. A. Gaudin, R. Botter, *J. Chim. Phys.*, **65**, 1112, 1118, 1126 (1968)
30. W. Lotz, *Z. Physik*, **216**, 241 (1968); **206**, 205 (1967); *J. Opt. Soc. Amer.*, **58**, 236, 915 (1968)
31. J. B. Mann, in „*Recent Developments in Mass Spectrometry*“, K. Ogata and T. Hayakawa, Eds. University Park Press, Baltimore, Md., 1970
32. M. G. Inghram and R. J. Hayden, „*A Handbook on Mass Spectroscopy*“, Natl. Acad. Sci., Natl. Res. Council Publ. 311, Washington, D. C., 1954
33. K. A. Gingerich, *Adv. Chem. Ser.*, **72**, 291 (1968)
34. „*JANAF Thermochemical Tables*“, D.R. Stull and H. Porphet, Eds., U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1971, i Supplements 1974, 1975.; „*Термические константы веществ, справочник*“, под ред. В. П. Глушко и др., Вып. 1—7, ВИНТИИ, Москва 1963—1975
35. G. N. Lewis, M. Randall, K. S. Pitzer and L. Brewer, „*Thermodynamics*“, McGraw-Hill, New York 1961; K. K. Kelley, *U. S. Dept. Interior Bur. Mines Bull. No. 584* (1960)
36. G. Herzberg, „I, *Spectra of Diatomic Molecules*“, 1950, „II, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*“, 1945, „III, *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*“, 1966, Van Nostrand, Princeton, N. J.
37. M. G. Inghram and J. Drowart, in „*High Temperature Technology*“, McGraw-Hill, New York 1960, pp. 219—240; J. Drowart and P. Goldfinger, *Angew. Chem.*, **79**, 589 (1967); R. T. Grimley in „*Characterization of High Temperature Vapors*“, J. L. Margrave, Ev., Wiley-Interscience, New York 1967, pp. 195—243; K. A. Gingerich, *J. Cryst. Growth*, **9**, 31 (1971); J. Drowart in „*Mass Spectrometry*“, J. Marsel, Ed., J. Stefan Inst. Ljubljana 1971, pp. 187—242
38. K. F. Zmbov and J. L. Margrave in „*Mass Spectrometry in Inorganic Chemistry*“, J. L. Margrave, Ed., *Adv. Chem. Ser.*, **72**, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1968, pp. 267—290
39. K. A. Gingerich, *J. Chem., Phys.*, **47**, 2192 (1967)
40. D. L. Hildenbrand, in *Adv. High Temp. Chem.*, **1**, 193 (1967)
41. J. W. Hastie, R. Hauge and J. L. Margrave, in „*Spectroscopy in Inorganic Chemistry*“, J. R. Ferraro, Ed. Acad. Press, New York, 1970
42. R. Thorn, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **17**, 83 (1966)
43. S. Smoes, P. Coppens, C. Bergman and J. Drowart, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 682 (1969)
44. L. Pauling, „*The Nature of the Chemical Bond*“, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1960
45. C. H. Wu, *J. Chem. Phys.*, **65**, 3181 (1976)
46. K. F. Zmbov, C. H. Wu and H. R. Ihle, *Ibid.*, **67**, 4603 (1977)
47. J. Berkowitz, M. G. Inghram and W. A. Chupka, *Ibid.*, **26**, 862 (1957)
48. L. Brewer and G. M. Rosenblatt, *Adv. High Temp. Chem.*, **2**, 1 (1969)
49. D. L. Hildenbrand and E. Murad, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1232 (1974)
50. R. J. Ackermann and E. G. Rauh, *High Temp. Sci.*, **5**, 463 (1973)
51. F. T. Greene and P. W. Gilles, *J. Amer. Chem.*, **84**, 3598 (1962); **86**, 3964 (1964)
52. R. Hauge and J. L. Margrave, *High Temp. Sci.*, **4**, 170 (1972)
53. P. Coppens, S. Smoes and J. Drowart, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2140 (1967); C. Bergman, P. Coppens, J. Drowart and S. Smoes, *Ibid.*, **66**, 860 (1970); S. Smoes, P. Coppens, C. Bergman and J. Drowart, *Ibid.*, **65**, 682 (1969)
54. G. DeMaria, M. Guido, L. Malaspina and B. Pesce, *J. Chem. Phys.*, **43**, 444 (1965)
55. G. Balducci, A. Capalbi, G. DeMaria and M. Guido, *Ibid.*, **43**, 2136 (1965); **48**, 5275 (1968); **50**, 1969 (1969); **51**, 2871, 2876 (1969)
56. K. F. Zmbov and J. L. Margave, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2492 (1967)
57. R. W. Kiser, J. G. Dillard and D. L. Dreger, *Advan. Chem. Ser.*, **72**, 153 (1968)
58. K. F. Zmbov and J. L. Margave, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3122 (1967)
59. D. L. Hildenbrand, *Ibid.*, **62**, 3074 (1975)
60. D. L. Hildenbrand, *Ibid.*, **65**, 614 (1976)
61. K. F. Zmbov, *Proc. 1st Internat. Conf. Chem. Thermod.*, Warsaw 1969, pp. 423—427
62. D. L. Hildenbrand, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4788 (1977)
63. A. Buechler and J. L. Stauffer, *Symp. Thermod. Nucl. Mater.*, Proc. Ser., Vol. I, IAEA, Vienna 1966, p. 271
64. A. Buechler and J. B. Berkowitz-Mattuck, in „*Condensation and Evaporation of Solids*“, E. Rittner, P. Goldfinger and J. P. Hirth, Eds., Gordon and Breach, New York 1964, pp. 95—152
65. K. F. Zmbov, P. Ficalora and J. L. Margave, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 2059 (1968)
66. K. F. Zmbov, M. O. Uy and J. L. Margave, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3008 (1969)
67. R. P. Burns, A. J. Jason and M. G. Inghram, *J. Chem., Phys.*, **32**, 1366 (1960)
68. O. M. Uy, F. J. Kohl and K. D. Carlson, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1611 (1968)

69. K. A. Gingerich, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2734 (1969)
70. J. D. McKinley, *J. Chem. Phys.*, **40**, 120, 576 (1964); **41**, 2814 (1964)
71. J. B. Berkowitz-Mattuck, A. Buechler, J. L. Engelke and S. N. Goldstein, *Ibid.*, **39**, 2722 (1963)
72. R. S. Berry, *Chem. Rev.*, **69**, 533 (1969)
73. B. L. Moiseiwitch, *Adv. At. Mol. Phys.*, **1**, 61 (1965)
74. C. E. Brion, D. C. Frost and C. A. McDowell, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1034 (1966)
75. K. Maeda, G. P. Semeluk and F. P. Lossing, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **1**, 359 (1968)
76. W. A. Chupka and J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.*, **51**, 4244 (1969)

ФАЗНИ ПРЕЛАЗИ КОД МАТЕРИЈАЛА ПОД ВИСОКИМ ПРИТИСЦИМА

МИЛЕНКО В. ШУШИЋ

Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета, Београд

(Примљено 22. октобра 1977)

1. Увод
2. Фазни прелази првог и другог реда
3. Метали
4. Диелектрици
5. Полупроводници
6. Јонска једињења
7. Промена Curie и Neel тачке

1. УВОД

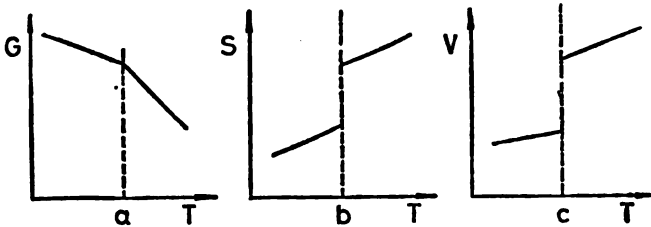
Класичне, а и у многама и савремене термодинамика, физика, физичка хемија, хемија и друге науке које се кроз неке своје специјалне области баве стањем и променом стања супстанција (система материјала) у зависности од услова (P , V и T) углавном се ограничавају на подручја релативно малих притисака. Посматрањем система под таквим условима нађене су мање или више добре једначине стања система. Међутим, општи напредак науке и технологије све је више истицао у први план захтев за материјалима посебно квалитетних особина под екстремно високим притисцима и високим температурама. То је довело до тога да се данас у свету изванредан број специјално опремљених лабораторија са успехом бави испитивањем понашања разних типова супстанција, односно материјала под високим и супервисоким притисцима од неколико хиљада до неколико милиона атмосфера. Добијени резултати показују интересантна понашања материјала како у погледу фазних прелаза и стабилности одређеног стања тако и у погледу електричних, магнетних и других структурних особина. Такође се показују промене у електронској структури елемената које могу да доведу до метализације изолатора под довољно високим притисцима. Даље је показано да се довољно високи притисци на подесним температурама могу успешно користити са синтезу низа врло интересантних и за праксу врло важних материјала, који се на обичним притисцима не могу синтетизовати. Притиском се могу мењати особине не само чврстих већ и течних супстанција молекуларне или јонске грађе. Од посебног интереса су процеси у материјалима под супервисоким притисцима оствареним ударним таласима, тј. за кратко време, при чему системи краткотрајно примају врло високу енергију. Паралелно са резултатима успешно се развија и техника постизања супервисоких притисака и технологија материјала и алата за посматрање система и процеса. Колико је аутору познато, у нашој

се земљи проблемом материјала и високих притисака бави једино академик Павле Савић са сарадницима.

Досадашњи рад и резултати у области високих притисака довео је до тога да се данас може говорити о већ формираним наукама: физици, физичкој хемији и хемији високих притисака које се са својих аспеката комплементарно баве питањем понашања материјалних система под високим притисцима и са све већим доприносом учествују у савременом прогресу. Сматрам да је од користи да се и наша шира научна јавност преко једног краћег монографског прегледа неких досадашњих резултата у овој области упозна и тиме помогне да се и код нас са више интересовања иницира ова област истраживања од фундаменталног и практичног значаја.

2. ФАЗНИ ПРЕЛАЗИ ПРВОГ И ДРУГОГ РЕДА

Мењање услова под којим се налази неки систем доводи сагласно Le Châtelier-овом принципу до успостављања новог стања система које зависи од услова може да трпе фазне промене. Класична термодинамика истиче углавном фазне прелазе првог и другог реда, мада се понекад ова два типа фазног прелаза не могу јасно раздвојити. Фазни прелаз првог и другог реда разликују се по начину промене термодинамичких функција и њихових извода на тачки фазног прелаза. За фазни прелаз првог реда (сл. 1) важи



Слика 1. Фазни прелаз првог реда; а) промена слободне енергије, Г, б) ентропије и с) моларне запремине са температуром.

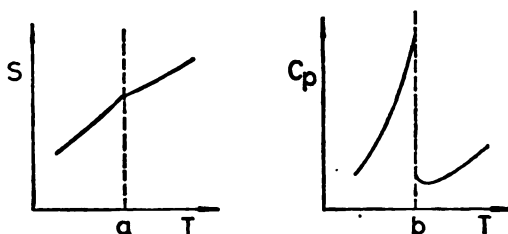
карактеристична промена слободне енергије и њених првих извода. Наиме, слободна се енергија на тачки прелаза мења готово континуирано али први изводи по температури и по притиску трпе врло оште дисконтинуиране промене:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V.$$

Код фазног прелаза другог реда (сл. 2) промена слободне енергије и њених првих извода по притиску и температури се на тачки прелаза мењају скоро континуирано али други изводи по температури и притиску, тј. C_p , α и β имају карактеристичне скоковите промене

$$-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}; \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \beta V; \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V$$

где је β коефицијенат компресибилности а α је коефицијенат термичког ширења.



Слика 2. Фазни прелаз другог реда; а) промена ентропије и б) топлотног капацитета са температуром.

Због карактеристичног облика промена других извода на тачки прелаза другог реда, који личи на грчко слово ламбда, λ , тачка овога фазног прелаза често се назива ламбда тачка.

Фазни прелаз првога реда описује Clausius-Clapeyron-ова једначина у познатом облику

$$dP/dT = \Delta H/T\Delta V, \quad (1)$$

где је ΔH топлота фазног прелаза а ΔV промена запремине. Типични примери фазног прелаза првог реда су топљење, сублимација, испаравање и полиморфне промене.

За фазни прелаз другог реда поред напред истакнутих главних карактеристика, није сигурно да је топлота прелаза нула, већ се доста често сматра различитом од нуле али доста малом. Овај прелаз карактеристичан је по томе што нема скока у нреду у систему, већ је скок у способност.. система да „магационира” топлоту, што је карактеристично за прелазе ред-неред*. При фазном прелазу другог реда дешавају се одређене прерасподеле положаја честица без битних промена структуре. У принципу до сада фазних прелаза класификованих као прелазима другог реда нема много. Следећи прелаз се сматрају да припадају прелазима другог реда.

1. Феро \rightleftharpoons парамагнетизам
2. Проводљивост \rightleftharpoons суперпроводљивост
3. Ред \rightleftharpoons неред (неке легуре или хем. једињења)
4. Случај течног хелијума, хелијум I \rightleftharpoons хелијум II.

* За ово је добар пример еквимоларна легура бакра и цинка код које на ниској температури атоми бакра заузимају углове а атоми цинка центре кубне решетке. Са порастом температуре ствара се могућност да ови атоми размењују места утолико више уколико је виша температура. За ово стварање нереда троши се велика количина топлоте. Када се на температури 469°C успостави такво стање да сви атоми цинка и бакра могу заузимати један од ова два положаја према закону случаја престаје даља адсорпција топлоте за стварање већег степена нереда и моларна топлота нагло пада на знатно мању вредност и наставља даље да расте на нормалан начин. Укупну промену моларне топлоте описује ламбда крива, сл. 2b.

За фазне прелазе другог реда важи Ehrenfest-ова једначина у облику

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(C_p)_2 - (C_p)_1}{TV(\alpha_2 + \alpha_1)} \quad (2)$$

или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\beta_2 - \beta_1}.$$

Обе једначине, Clausius-Clapeyron-ова и Ehrenfest-ова, добро описују поменуте типове фазних прелаза, у подручју релативно малих притисака.

3. МЕТАЛИ

Утицај високих притисака на промене у супстанцијама констатоване су и квантитативно посматране разним методама које су у последње време развијене и прилагођаване за високе притиске, као DTA мерење, електропроводљивост, промена запремине, оптичке методе, промене магнетних и електричних особина, NMR и др.

Треба истаћи да у низу случајева није позната права природа фаза на високим притисцима као ни прави тип фазног прелаза који уједно показује карактеристике прелаза и првога и другог реда. Пионир у посматрању промена у материјалима под високим притисцима и у развијању метода и техника мерења и постизања високих притисака несумњиво је P. W. Bridgman. Највећи део његових резултата описани су и сумирани у низу монографија и књига¹.

Једначине 1 и 2 не могу да опишу промену фаза при високим притисцима. Међутим Simon-ова једначина²

$$(P + \alpha)/\alpha = (T/T_0)^c$$

или једначине Simon-овог типа^{3,4}

$$P/\alpha = (T/T_0)^c - 1$$

привлаче пажњу јер се са подесно изабраним, односно одређеним константама α и c , важност једначине може протегнути до врло високих притисака као што је Simon показао код гвожђа³. T је тачка топљења на притиску P а T_0 је нормална тачка топљења, c и α су константе а α је повезана са унутрашњим притиском. Simon је на основу релације

$$dP/dT = c\alpha/T_0, \text{ тј. } dP/dT = r/T\Delta V,$$

одредио α и c из нагиба и промене запремине и топлоте топљења r при топљењу. За алкалне метале, према Bridgman-овим експериментима¹ просечна вредност за c је 4,5 (Na 3,8, K 4,5, Rb 4,2, Cs 4,8) а за $\alpha = 11000, 4000, 3400$ и 2400 atm респективно, па узимајући те вредности за c да важе и за гвожђе добија се за $\alpha = 133\ 300$ atm. Међутим, пошто се не зна како c зависи од конституције супстанције, извршена је корелација за c помоћу рачунања унутрашњег притиска из топлоте испаравања, dU/dV , на тачки топљења 1805 K. Из односа $\alpha/(dU/dV)$ који важи за алкалне метале у просеку 1,55, налази се за гвожђе да

је $\alpha = 170\,000\text{ atm}$, па стога и $c = 3,5$. Међутим Simon је одабрао као највероватнију вредност за $\alpha = 150\,000\text{ atm}$ и за $c = 4$, тако да је притисак на тачки топљења

$$P_{\text{atm}} = 150\,000[(T/1805)^4 - 1].$$

За врло високе притиске једначина се редукује до облика

$$P_{\text{atm}} = 1,4(T/100)^4,$$

и на 10^6 atm показује тачку топљења гвожђа са грешком не већом од 4%.

За фазни прелаз чврсто - чврсто важи полиномски израз, као што је показано код купрохалогенида⁵, типа

$$t(^{\circ}\text{C}) = a + b(P - c) - d(P - c)^2$$

где су a , b , c и d константе за дати систем и фазни прелаз. Промена тачке топљења алкалних метала⁶ са притиском је доста међусобно различита. Наиме, и код Li и код Na тачка топљења се до $50\,000\text{ kg/cm}^2$ криволинијски помера ка вишим температурама али са dT/dP опадајуће са порастом притиска. Међутим, тачка топљења Cs показује максимум на око $30\,000\text{ kg/cm}^2$. Наиме, при порасту притиска на нижим притисцима тачка топљења врло брзо расте до максимума а затим доста брзо опада до минимума када треба очекивати нови пораст. Посматрање Cs на обичној температури показује да Cs I прелази у Cs II на $22\,600\text{ kg/cm}^2$, а затим Cs II у Cs III на $42\,200\text{ kg/cm}^2$. Cs III који има јако мали електрични отпор стабилан је само у интервалу $42\,400$ до $42\,700\text{ kg/cm}^2$ када прелази у нову модификацију Cs IV. Прелаз Cs II—III приписује се електронском прелазу $6s \rightarrow 5d$. Наговештене су нове полиморфне промене код Cs на $100\,000$ и $175\,000\text{ kg/cm}^2$.

За Rb, Bundy⁷ на собној температури налази фазни прелаз на $107\,000\text{ kg/cm}^2$ по оштром скоку електричне провидљивости од 12 до 15%. Тачка топљења расте са притиском на нормалан начин до $25\,000\text{ kg/cm}^2$ а тада се брзина пораста смањује брзо и максимум се постиже на 280° и при $50\,000\text{ kg/cm}^2$. Даље од овог притиска тачка топљења се смањује. Тројна тачка на 200° и $112\,000\text{ kg/cm}^2$ постиже се сусретом двеју линија топљења. Друге прелазе уколико их има треба очекивати из посматрања промене запремине. Пошто алкални метали имају један валентан електрон могло би се очекивати да формирају релативно просте чврсте фазе чије би се особине могле предвидети. Теорије чврстог стања, мада су доживеле прогрес применом на ове метале, ипак су дале само апроксимативне резултате, нарочито при високим притисцима. На основу понашања Cs, тј. појавом пика електричног отпора, са порастом притиска очекивало се слично понашање и Rb. Bridgman¹ је нашао да $\Delta V/V_0$ код цезијума са порастом притиска до 10^6 kg/cm^2 на обичној температури има монотони пораст са два изразита скока на $22\,5000\text{ kg/cm}^2$ и $44\,000\text{ kg/cm}^2$. Оба ова скока у промени запремине приписана су полиморфној промени између две чврсте фазе. Први прелаз је поново потврдио Bridgman⁸ мерењем електричне проводљивости на обичној температури са порастом притиска. Релативан отпор показује опадања до око 4 kg/cm^2 а затим монотонно расте, прави оштар скок на $11\,500\text{ kg/cm}^2$, наставља даље да расте са повећаним нагибом. Међутим, интензиван полиморфни прелаз на $44\,000\text{ kg/cm}^2$ се није приметио у промени проводљивости већ релативни отпор и даље расте до $55\,000\text{ kg/cm}^2$ и тада врло оштро опада показујући се као

оштар пик. Овај тип врло изразитог пика електронског прелаза код Cs, сугерирано је, треба очекивати и код Rb на око 130 000 kg/cm².

Даљи резултати Bundy-а показују да је фазни прелаз Rb на притиску од 107 000 kg/cm² потпуно независан од температуре. Са порастом температуре отпор се мења и на овом прелазу постаје мањи и готово ишчезава на тројној тачки на 200° и 112 000 kg/cm². Мерење отпора Rb на обичној температури са порастом притиска показује у почетку опадање са минимумом на 30 000 kg/cm² а затим расте. Оштро повећање отпора појављује се на 107 000 kg/cm² а затим даље лагано расте. Поређујући понашање Rb и Cs види се да прелаз код Rb од стања I до стања II на 107 000 kg/cm² одговара прелазу I—II код Cs на 22 500 kg/cm². Ако су ови прелазни на 107 000 и 22 500 kg/cm² аналогни, онда се електронски прелаз код Rb може очекивати на око 150 000 kg/cm², тј. на 2,4 пута први прелаз, као што се налази код Cs, тј. на 55 000 kg/cm². Овај услов се, међутим, може никад и да не постигне ако крива топлеења настави да опада са порастом притиска, па се топлеење може десити и на обичној температури и пре 200 000 kg/cm².

Јауаган и др.⁹ су мерењем електричног отпора и методом ДТА нашли да се фазни дијаграм Cs састоји од 4 чврсте и једне течне фазе. Тројна тачка Cs II—III-течност и Cs III-IV-течност налази се на 42 500 kg/cm² и 88°, и 43 900 kg/cm² и 98°. Промене запремине и ентропије израчунате су за топлеење Cs II, Cs III и Cs IV из мерења нагиба и познате промене запремине за прелаз Cs II—III и Cs III—IV, претпостављајући да је промена ентропије за прелаз Cs II—III занемарљиво мала. Отпорност течног Cs у функцији притиска мерена је до 50 000 kg/cm² на 220°. Отпор расте знатно али глатко у подручју 20 000—40 000 kg/cm² и повећава се за фактор 6 на 40 000 kg/cm². Упадљиво повећање отпора са порастом притиска сугерира да се континуиран процес колапса електрона 6s до 5d, за који је иначе претпостављано да се дешава при оштрој примени фазе од Cs II до Cs III, дешава у течном Cs у широкој области притисака. Због овога се и може објашњавати аномално понашање криве топлеења Cs и појава метастабилности у процесу очвршћавања у области 42 000—44 000 kg/cm².

Kennedy и Newton⁶ методом ДТА су испитивали криве топлеења In, Cd, Pb и Zn до 50 000 kg/cm². Код сва четири метала тачка топлеења се помера са порастом притиска према вишим температурама. Показано је да је то померање готово праволинијско а вредност dT/dP за Zn, Cd и In су доста блиске, док је вредност за Pb знатно већа. За пораст притиска до 50 000 kg/cm² тачка топлеења прва три метала се подигне за готово 200° а за Pb за око 300°, али се у овој области притиска не откривају нове фазе. Тачка топлеења Sb опада са порастом притиска све до око 40 000 kg/cm² споро и готово праволинијски, а затим до 60 000 kg/cm² и то по кривој линији. Слично се понаша и Te I који до тројне тачке Te I—II-течност на око 30 000 kg/cm² показује слабо наглашени максимум на око 15 000 kg/cm². Методом ДТА тројна тачка је могла несигурно да се одреди због слабог сигнала али је нађена из минимума тачке топлеења Te I који се појављује на тројној тачки, будући да се тачка топлеења Te II повишава са притиском, и из тачке полиморфног прелаза Te I—II на око 40 000 kg/cm² и на обичној температури коју је одредио раније Bridgman¹⁰. Од тројне тачке, тачка прелаза Te I—II опада оштро са порастом притиска сагласно резултатима Bridgman-а на обичној температури.

Калај посматран до 50 000 kg/cm² се знатно мења дејством притиска. Тачка топлеења Sn I до тројне тачке Sn I—II — течност на око 34 000 kg/cm²

знатно расте са притиском, а иза тројне тачке, тачка топљења Sn II расте још брже, док тачка прелаза Ss I—II опада. Промена тачке топљења код Ag и Mg показује праволинијску зависност са притиском са позитивним вредностима dT/dP .

Резултати посматрања Cu, Ag у Au^{6,50-52} су са доста међусобне сагласности показали зависност тачке топљења Cu, Ag и Au од притиска до 40 000 kg/cm². Тачка топљења Ag са притиском расте линеарно а за ова друга два метала готово линеарно с^е тенденцијом малог закривљења према оси притиска. Почетни нагиби кривих топљења у K/kg/cm² су: Cu 3,9, Ag 5,87, Au 6,1.

Фазни дијаграм бизмута је доста сложен. До 55 000 kg/cm² низ модификација Vi I, II, III, VII и VIII су у равнотежи са течном фазом. Према методи DTA нису јасни сигнали прелаза између фаза III и VII док су сигнали између осталих фаза врло јасни. Тачка топљења Vi I опада са порастом притиска готово праволинијски до око 20 000 kg/cm², затим настаје фаза II чија тачка топљења слабо опада а затим долази фаза II и/или фаза VII чије тачке топљења расту са притиском.

Bundy¹⁷ је испитивао понашање Vi до 13 000 kg/cm² и 500° и уједно потврдио резултате Bridgman-а и других до 30 000 kg/cm² и 270°. Нађене су две нове фазе чврстог Vi и неколико нових тројних тачака. Прелаз Vi VII—VIII на собној температури и 120 000 kg/cm² праћен је оштрим падом електричног отпора која може да служи као тачка за калибрацију притиска у другим експериментима. Прелаз Vi I—II дешава се на 25 300 kg/cm² на 25°.

Bridgman и други су показали зависно од притиска постојање 4 чврсте и једне тачне фазе бизмута^{1,10,18-20}. Чврста фаза I има највећи електрични отпор а фаза II најмањи док фаза III, IV и течност имају вредности између ових. Из Bridgman-ових мерења компресибилности до 1942, сумираних у радовима^{10,19} произилаз следећи полиморфни прелази:

Прелаз	P kg/cm ²	$\Delta V/V_0$
I—II	25 300	0,0460
II—III	27 000	0,0295
III—IV	44 800	0,006
IV—V	65 000	0,005
V—VI	89 800	0,012

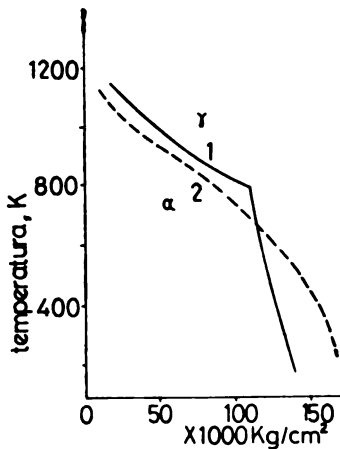
За фазне промене код Vi на 25° Bundy¹⁷ налази из мерења отпора да се прелаз између фазе VI и VII дешава на 125 000 kg/cm², затим да се нове фазе VII и VIII показују као нормални метал и њихова тачка топљења расте са порастом притиска а течна фаза има већи електрични отпор. Фаза VII има мало нижи електрични отпор од фаза III и IV на истим p и T , док фаза VIII има знатно нижи отпор од фаза VII, V или VI. Фазни прелази III—IV, IV—V и V—VI не показују сигурну промену отпора. Стога се сматрју као доказане следеће карактеристике фазног дијаграма

Тројна тачка	P kg/cm ²	T °C
I, II течна	15 500	180
II, III, течна	21 700	170
III, VII, течна	22 700	185
III, IV, VII	23 300	170
VII, VIII, течна	43 300	290
VI, VII, VIII	71 000	190

Платина и родијум показују повишење тачке топљења, са порастом притиска. За $80\,000\text{ kg/cm}^2$ тачка топљења се повећа код платине за 400° а код родијума за око 300° . Слично се понашају Fe и Ni¹¹. Наиме, до $50\,000\text{ kg/cm}^2$ на тази се да се тачка прелаз α — γ гвожђа и α — β кобалта мењају тако што се тачка прелаз за гвожђе доста брзо снижава а за кобалт лагано повишава.

Strong и Bundy¹² су такође испитивали промену тачке топљења, тј. криву топљења метала VIII групе, Fe, Ni, Pt и Rh, до притисака од $100\,000\text{ kg/cm}^2$ и показали да експериментална крива топљења задовољава теоријски израчунату криву на основу Simon-ове једначине, када се у њој теоријске константе замене бољим вредностима.

За фазни прелаз Fe α — γ на 1183 K при 1 kg/cm^2 налази се $\Delta H=900\text{ J/mol}$, $\Delta S=0,76\text{ J/mol}\cdot\text{K}$ и $\Delta V=-0,075\text{ cm}^3/\text{mol}$. Из тих података²⁴⁻²⁶ се налази да је $(dT/dP)_{Fe}^{\alpha-\gamma}=-9,8\text{ K}/1000\text{ kg/cm}^2$, почетни нагиб криве трансформације. Међутим теоријски и експериментални резултати за прелаз (α — γ) Fe се доста добро слажу до притисака од $80\,000\text{ kg/cm}^2$ и испод 1200° , сл. 3²⁷.



Слика 3. Фазни прелаз α — γ гвожђа са променом притиска; 1. експеримент, 2. израчунато.

Белов¹² је показао да се са порастом притиска до 3000 kg/cm^2 повишава тачка топљења цинка за 120° , кадмијума за 187° и талијума за 190° . Такође је показао да је повишење тачке топљења праволинијско и да нагиб dT/dP износи за цинк $4,3^\circ$ а за кадмијум $6,2^\circ$ за 1000 kg/cm^2 , док је код талијума повишење тачке топљења крива линија, нешто нагнута према оси притиска изнад $20\,000\text{ kg/cm}^2$, тако да је почетни нагиб $dT/dP=6,7\text{ K}/1000\text{ kg/cm}^2$ а на $30\,000\text{ kg/cm}^2$ износи $6,0\text{ K}/1000\text{ kg/cm}^2$.

Деловање притиска на топљење Sb је интересно јер тачка топљења опада са порастом притиска по кривој линији чији је нагиб при притиску од 1 kg/cm^2 $0,45\text{ K}/1000\text{ kg/cm}^2$ и постаје $2,6\text{ K}/1000\text{ kg/cm}^2$ при притиску од $30\,000\text{ kg/cm}^2$. Следи да Sb као и Bi и Tl показује аномални ход тачке топљења, тј. опадање или стагнирање са порастом притиска. Опадање тачке топљења код Bi се протеже све до притиска од $17\,400\text{ kg/cm}^2$ а код Tl до око $12\,000\text{ kg/cm}^2$. Изнад ових одговарајућих притисака оба метала кристализују из растопљеног стања у нову модификацију. Слично Bi, Sb наговештава очекивање да се и код високим притисцима појави полиморфни прелаз сличан прелазу

Bi I—II. Bridgman је нашао да се на обичној температури код Sb дешава прелаз на 50 000 kg/cm², па се из тога и сличности са Bi налази приближна тројна тачка Sb I—II-течност на 550° и 40 000 kg/cm².

Dudley и Hall¹⁴ су испитивали криву топљења In и Sn до притисака од 105 000 kg/cm² помоћу мерења електричне проводљивости и нашли оштро повећање отпора на фазном прелазу, тј. на тачки топљења. Тачка топљења индијума монотono расте са порастом притиска од 156° на 105 000 kg/cm² без тенденције да постигне максимум, па се ово понашање према Bridgman-у сматра нормалним. Simon-ова једначина топљења

$$P/15\,000\text{ kg/cm}^2 = (T/420\text{ K})^{4,34} - 1$$

потпуно описује експерименталну криву топљења без евиденције о полиморфном прелазу. За Sn је нађен фазни прелаз са тројном тачком на кривој топљења при 38 000 kg/cm² и 318°. Тачка топљења прве чврсте фазе монотono расте од почетне нормалне вредности 232° до тројне тачке. Simon-ова једначина са $\alpha = 7400\text{ kg/cm}^2$ и $c = 11,3$ и $T_0 = 505\text{ K}$ потпуно описује ову криву топљења. Крива топљења за другу чврсту фазу такође расте монотono али брже него код прве фазе до 500° и 105 000 kg/cm². И ову криву топљења врло добро описује једначина типа Simon-ове једначине, тј.

$$(P - 38\,000)/21\,800 = (T/591)^{5,25} - 1,$$

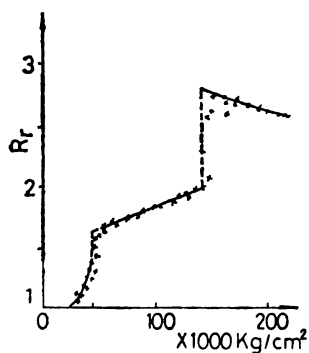
где је сада T_0 температура тројне тачке, тј., 591 K. Сличне резултате само у области нижих притисака о понашању In и Sn нашли су Бутузов и сар.^{15,16}

Bridgman-ови резултати према прегледу Lawson-a²¹ показују да на собној температури према промени запремине, фазном прелазу подлеже низ елемената са знатним променама слободне енергије и запремине.

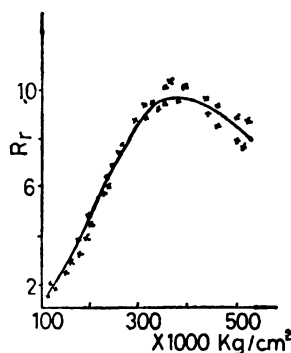
Метал	Притисак прелаза, × 10000 kg/cm ²
Ba	17, 60
Ca	64
Sr	25, 60
Sb	85
Tl	37
Ce	7, $\Delta V = 16\%$
Bi	26, 45, 65, 90

Мада је у великом броју случајева природа фаза високог притиска недовољно позната, иако се методе испитивања и анализе врло успешно и доста брзо развијају, у доста случајева се о структури ових фаза може конкретно говорити. Lawson и Tang²² су показали да је фаза високог притиска код Се густо пакована са константом решетке 4,8 Å, а да је промена запремине при прелазу 16% и спада заједно са случајем Sn (промена запремине 27%) у случајеве највеће промене запремине при фазним прелазима под дејством притиска на обичној температури. Оба ова прелаза се сматрају као прелази код којих се дешава промена електронске структуре. За фазни прелаз код Се доста је испитивана међузависност P , T и ΔV па је нађено да су добијени резултати међусобно углавном сагласни. Према Swenson-у²³ топлота прелаза $\alpha - \alpha'$ на обичном притиску на 150 K је $\Delta H_{Ce} = 3,77\text{ kJ/mol}$.

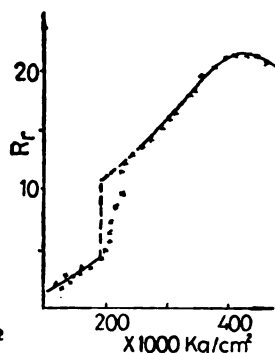
Прелаз код Cs поред промене запремине праћен је оштрим скоком проводљивости на $41\,000\text{ kg/cm}^2$. Sterheimer²⁵ и Bridgman²⁴ овај прелаз сматрају и електронским прелазом при чему се енергија зоне 5 d нешто смањује а 6s електрон постаје електрон 5d. Даље, Lawson²¹ сматра да су максимуми у отпору код итербијума и стронцијума такође условљени таквим преклапањем зона да то одговара скоковима код Се и Cs. Сигурно је, од интереса у вези могућности електронских прелаза под притиском посматрање оних елемената који имају високе главне квантне бројеве, празне d нивое а делимично или потпуно попуњене s нивое, или пак метале са делимично запоседнутим f нивоом као код ретких земаља. Испитивања најновијег датума код халкогенида ретких земаља потврдила су ова очекивања. Међутим, тешко је објаснити понашање Са, Ва и Rb. Наиме, код свих ових елемената отпор расте са порастом притиска (уместо да опада) и код Ва показује мањи скок на $50\,000$ и знатно оштрији на $144\,000\text{ kg/cm}^2$. Код Rb скок се налази на $197\,000\text{ kg/cm}^2$ и максимум на $428\,000\text{ kg/cm}^2$. Код Са нема скока већ само максимум на $365\,000\text{ kg/cm}^2$,^{7,10} (сл. 4,5,6).



Слика 4. Релативна промена отпора баријума са притиском.



Слика 5. Релативна промена отпора рубидијума са притиском.



Слика 6. Релативна промена отпора телуријума са притиском.

4. ДИЕЛЕКТРИЦИ

Утицај притиска на елементе VI В групе периодног система⁴⁷ посматрано је методом диференцијалне термичке проводљивости. За сумпор се налази да крива топљења орторомбичног сумпора расте са притиском до тројне тачке између орторомбичног-фиброзног-течног сумпора на $37\,000\text{ kg/cm}^2$ и 410° . Прелаз чврсто-чврсто се показује као иреверсибилан процес и фиброзна фаза је идентична оној фази која се добија при високом притиску одређивањем. Тројна тачка се може мењати до $28\,000\text{ kg/cm}^2$ на 380° код узорака који већ у почетку садрже клице фиброзне фазе указујући на то да је права равнотежа тројна тачка нижа од оне која се добија одређивањима при простим „статичким“ условима. Одређена је промена тачке топљења са порастом притиска фиброзне фазе и белог (нерастворног ω) сумпора који се добија при високим температурама и притиску. Пошто се налази да је топљење ревер-

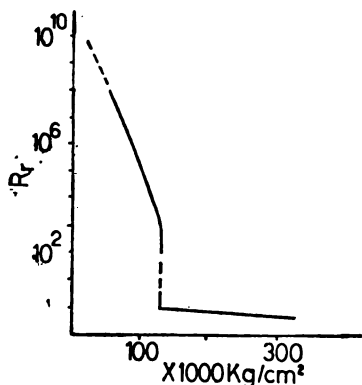
зибилно изнад тројне тачке, претпостављено је да постоји прелаз од високо-вискозне полимеризоване течности, постојане између 800 и 37 000 kg/cm² до течности другог облика.

Посматрање утицаја притиска на диелектричне кристале^{29,30} показује да је крајњи ефекат преклапања валентне и проводне зоне што условљава успостављање металне проводљивости материјала. Ово се може десити или директно као фазни прелаз од сложене структуре кристала на простијој структури метала или пак што се кристал под притиском континуирано мења и приближава металном стању. Спектроскопска испитивања апсорпције светлости и промена карактеристика апсорпције и мерење електричног отпора која дају доста сагласне резултате, показују оштре скокове проводљивости и оптичких особина при овим фазним прелазима.

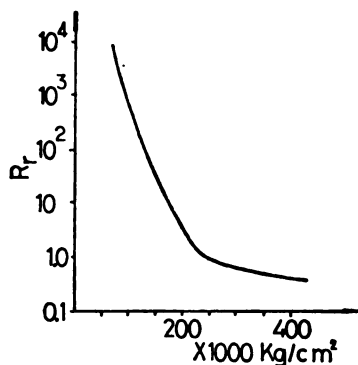
Треба нагласити да се оштре промене мерених величина из кондуктометријских и оптичких мерења које треба да одговарају фазним прелазима не подударују потпуно али се и тако мало разликују па се мора сматрати да је случајност блискости скокова искључена, те обе методе мерења указују у ствари на исте фазне прелазе. Према оптичким и кондуктометријским мерењима¹⁰ следи

Елеменат	P на прелазу, %1000 kg/cm ²		
	опт.	конд.	
S	100	—	
P (бели)	30—35		
P (црвени)	90		
Se	130	128	(лит. 77, 78)
J	240	235	
As	160		

Отпор фазе на високом притиску код селена је 50—100 · 10⁻⁶Ω⁻¹ cm⁻¹ (сл. 7) а код јода 60—120 · 10⁻⁵ Ω⁻¹ cm⁻¹, што спада у величине отпора метала (сл. 8). После отпуштања притиска селен престаје да буде суперпроводник и по-



Слика 7. Релативна промена отпора селена са притиском.



Слика 8. Релативна промена отпора јода са притиском.

ново добија карактеристике полупроводника⁷⁹. Електронски прелаз код метала под притиском појављује се код низа метала. Прихваћено је тумачење да је изоморфни прелаз код Се на 7000 kg/cm² на обичној температури при чему се оштро умањује запремина у исто време и прелаз 4f електрона у 5f зону^{22,23,33,34}.

5. ПОЛУПРОВОДНИЦИ

Hall²⁸ је показао да тачка топљења германијума знатно опада са порастом притиска. Наиме, од 936° на 1 kg/cm² она спадне на 347° при 180 000 kg/cm². Ова промена тачке топљења је линеарна што указује да нема полиморфних промена. Мерење отпора показује да чврста фаза остаје увек полупроводник а на тачки топљења течна фаза показује металну проводљивост у целој области испитиваног примењеног притиска.

Јауаган²⁶ је посматрао $P-V$ дијаграм за Eu и Yb монохалкогениде до 300 000 kg/cm². Испитани су помоћу X дифракције EuSe, EuS, YbSe и YbS. EuSe и EuS, слично EuTe, показују нормалну компресибилност и подлежу прелазу на 145 000 и 215 000 kg/cm² који спада у категорију NaCl→CsCl тип прелаза. Криве компресије YbSe и YbS су ненормалне у области 150 000—200 000 kg/cm² услед промене валентног стања Yb од 2+ до 3+. Поред Eu монохалкогенида само још EuO је супстанција која показује промену валенце на 300 000 kg/cm² иза којег притиска следи NaCl→CsCl тип прелаз на око 40 000 kg/cm². Међутим, сви монохалкогениди итербијума подлежу промени валенце континуирано са порастом притиска. Низ јона ретких земаља подлежу промени валенце покретањем 4f електрона у једињењима халкогенида дејством притиска, као што се види из следеће таблице

Халкогенид	P фазног прелаза $\times 1000 \text{ kg/cm}^2$	Тип прелаз	$\Delta V\%$
EuTe	≈ 110	NaCl-CsCl	-11,6
EuSe	≈ 145	„	-12,8
EuS	≈ 215	„	-12,5
EuO ³⁹	≈ 300	Колапс електрона	-6,58
	≈ 400	NaCl-CsCl	—
YbTe ^{38,40,41}	150—200	Колапс електрона	—
YbSe	150—200	„	—
YbS	150—200	„	—
SmTe ^{37,38}	1—60	Непрекидан колапс електрона	-9,1
	110	NaCl-CsCl	—
SmSe	1—50	Скоковит колапс електрона	—
	6,5	„ „	—

Мерење оптичке апсорпције такође показује 4f—5d електронски прелаз услед притиска⁴². Из мерења електричне проводљивости и других електричних особина једињења типа AIII BV и AII BIV^{43—46,54} при порасту притиска налази се да на одређеним вредностима притиска долази до знатног смањења отпора, за неколико редова величине. У већини случајева отпор фазе на високом притиску је близак отпору метала. Из мерења температурског коефицијента про-

водљивости налази се да ове фазе показују типичну металну проводљивост са изузетком CdS који има негативан dR/dT . Рендгенска мерења показују да се дешавају полиморфне промене и да новонастале фазе спадају у тип NaCl или β -Sn структуре. Ове полиморфне промене су повратне јер при отпуштању притиска систем заузима стање које одговара ниском притиску, тј. нормалним особинама. Карактеристичан притисак при фазном прелазу у метално стања за низ једињења показује следећа таблица:

Једињење	Притисак прелаза, $\times 1000 \text{ kg/cm}^2$
CdTe	30, 100
CdS	21
ZnTe	140
ZnSe	165
ZnS	245
AlSb	120
InAs	100
InP	130
InSb	30
GaAs	245, 280

Показано је⁴⁸, да се код GaSb допингованог са S, Se или Te са повећањем притиска знатно мења отпор. Код узорака допингованих сумпором и селеном отпорност се повећава за неколико редова величине до $50\,000 \text{ kg/cm}^2$ док се код узорака допингованих телуром отпорност повећава само за фактор 14. Међутим, после овога повећања у свим узорцима се постижу сатурационе вредности отпора. Даље из мерења NMR ⁵¹V код V₂O₅ нађен је прелаз метал-изолатор на $26\,000 \text{ kg/cm}^2$ и $4,2 \text{ K}$ ⁴⁹.

Код система оксида ванадијума⁵⁵ и хрома су константовани фазни прелазу у области притисака до $41\,000 \text{ kg/cm}^2$. Наиме, показано је да се код система (V_{1-x}Cr_x)₂O₅ прела: фаза M-I-AF, тј. метална-изолаторска-антиферомагнетична, мења са притиском у зависности од састава. Из проводљивости и X дифракције јасно се налазе ове три фазе. Прелаз I-M је праћен оштрим падом отпора, за два реда величине, и скоковитом променом запремине за око 1,2% али без промене структуре. За $x \approx 0,01$ налази се прелаз AF-M-I на 1 kg/cm^2 . На $4,2 \text{ K}$ AF-M прелаз се дешава до $41\,000 \text{ kg/cm}^2$ при $x=0,04$.

6. ЈОНСКА ЈЕДИЊЕЊА

Bridgman⁵³ налази да HgJ₂ има фазни прелаз на $13\,000 \text{ kg/cm}^2$. Халогениди сребра такође трпе фазне прелазе при порасту притиска. Хлорид и бромид сребра који на ниским притисцима имају структуру типа NaCl и при високим притисцима прелазе у структуру типа CsCl.

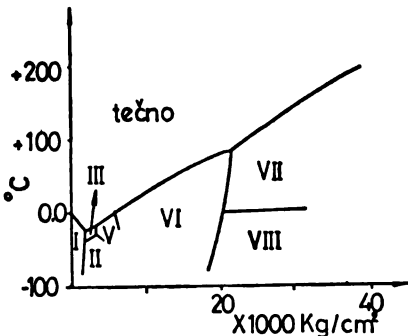
Bridgman⁵⁴ код AgCl налази фазни прелаз на $83\,000 \text{ kg/cm}^2$. Из мерења краја апсорпције услед дејства притиска показано је такђе да халогениди сребра трпе фазне и друге промене дејством притиска^{55,56}. Сребројодид се донекле разликује од хлорида и бромида. Јодид најпре на 5000 kg/cm^2 прелази у тип NaCl структуре и тек на $110\,000 \text{ kg/cm}^2$ прелази даље у структуру доста сличну структури AgCl и AgBr на високом притиску. Такође је

показан сложен дијаграм AgI који има 6 фаза⁵⁹. Drickamer и Suchan⁵⁷ показали су слично понашање до $60\,000\text{ kg/cm}^2$ Hg_2J_2 , CJ_4 и SnJ_4 .

Фазни дијаграм талохалогенида до $40\,000\text{ kg/cm}^2$ знатно зависи од притиска⁵⁸. Помоћу DTA се налази да орторомбични TIF II прелази на 81° у TIF I који кристалише тетрагонално. TIF I је нешто гушћи од TIF II. Линија прелаза TIF II—I завршава се тројном тачком TIF I—III—II на 8300 kg/cm^2 и 59° . Фаза високог притиска TIF III појављује се на 22° при $12\,600\text{ kg/cm}^2$. Линија прелаза TIF III—II лагано расте са притиском. Крива топљења TIF I слабије расте са притиском него код других талохалогенида.

Klement и Jayaraman⁵⁵ су сумирали понашање IV групе елемената и неких III—V и II—VI полупроводника док је фазне прелазе под притиском код купрохалогенида посматрао низ истраживача при чему је нађен низ фаза. Међутим, Raroport⁵ показује резултате систематског испитивања CuCl , CuBr и CuI до $170\,000\text{ kg/cm}^2$. Код CuCl постоје четири чврсте и једна течна фаза код CuBr пет чврстих и једна течна, док код CuI се налази седам чврстих и једна течна фаза. Raroport за сваки прелаз чврсто-чврсто налази одговарајући полиномски израз а за Simon-ову једначину криве топљења је нашао одговарајуће коефицијенте.

Привлачи пажњу понашање воде под високим притисцима. Наиме, многобројна истраживања показују постојање више фаза леда (сл. 9). Данас



Слика 9. Дијаграм фаза воде у зависности од притиска.

се распознају девет чврстих и једна течна фаза. Четврта фаза је метастабилна а девета је нискотемпературна фаза леда. Лед I се са порастом притиска топи до 2000 kg/cm^2 а тада прелази у гушћу фазу лед III па тачка топљења полако расте. Tammann а затим Bridgman^{61,62} су открили пет нових тешких фаза леда на високом притиску. Још две нове фазе открили су Whalley и сарадници⁶³. Посматрајући фазни дијаграм воде до $40\,000\text{ kg/cm}^2$ види се да водени раствори на 200° очвршћавају (леде се) ако се ставе под притисак од $40\,000\text{ kg/cm}^2$.

Амонијумхлорид⁶⁰ при доста малим притисцима показује карактеристике фазног прелаза. Наиме, из мерења дилатације монокристала, тј. ΔL , у зависности од притиска показан је на малим притисцима прелаз првога реда, тј. дисконтинуитет дужине у облику ламбда. На „критичној“ тачки близу 225 K и 1493 kg/cm^2 L се мења континуирано и на прелазу ред-неред бива све изразитија.

Bridgman⁵³ је раније показао да код KNO_2 постоји прелаз чврсто-чврсто, а затим је⁷⁶ из мерења компресибилности указао на фазни прелаз код NaNO_2 највероватније као прелаз другог реда на $14\,000\text{ kg/cm}^2$ при обичној температури. Доста детаљно испитивање фазних промена код NaNO_2 и KNO_2 до $40\,000\text{ kg/cm}^2$ извршио је Raporort⁷⁶ помоћу DTA мерења и промене запремине. За NaNO_2 је нађено 5 чврстих фаза и једна течна. Фероелектрична Curie-тачка је прелаз између фаза III—II а Neel-тачки одговара прелаз I—II. Прелаз III—IV карактеристичан и по дисконтинуитету запремине изгледа да је прелаз другог реда. Крива топљења расте са притиском. Код KNO_2 је нађено 6 чврстих и једна течна фаза. Крива топљења има максимум на 7000 kg/cm^2 и 466° и сусреће се са линијом прелаза I—V на тројној тачки теч. -I-V на $15\,200\text{ kg/cm}^2$ и 413° а затим расте. Тројна тачка течност-I-V је код NaNO_2 на 9800 kg/cm^2 и 343° . Полиморфне промене под притиском једновалентних нитрата први је проучавао Bridgman⁸⁰ до $12\,000\text{ kg/cm}^2$. У међувремену позната су испитивања топљења под притиском до $15\,000\text{ kg/cm}^2$ за AgNO_3 и алкалне нитрате^{81,82}. Каснија истраживања Raporort-a⁸³ фазних прелаза код NH_4NO_3 , TlNO_3 и AgNO_3 до $40\,000\text{ kg/cm}^2$ показују сложене фазне дијаграме. Према DTA, код NH_4NO_3 линије прелаза фаза I—VI, IV—VI и I—IV среће се у тројној тачки на $19\,000\text{ kg/cm}^2$ и 265° . Код TlNO_3 прелаз I—II добро одговара једначини:

$$t\text{ (}^\circ\text{C)} = 144,6 + 7,91 P - 0,062 P^2,$$

а крива топљења Simon-овој једначини.

Поред већ познате четири фазе код AgNO_3 нађена је и пета метастабилна фаза изнад $21\,000\text{ kg/cm}^2$ и испод 50° . Топљење AgNO_3 II фазе се дешава сагласно једначини:

$$P\text{ (kg/cm}^2\text{)} = 9350 [(T/483)^{4,488} - 1].$$

Шушић и Ментус⁸⁶ су разматрали порекло електронске проводљивости раствора метала у растопљеним солима. Показано је да електронска проводљивост расте са порастом концентрације слободних атома метала у растопу, односно са смањењем међуатомског растојања. Поређење међуатомских растојања слободних атома метала у растопу соли и у пари метала на суперкритичним температурама при истој електронској проводљивости показује да је за исту проводљивост код паре метала потребна већа концентрација атома, односно мање међуатомско растојање него код метала раствореног у растопу соли. Ово је објашњено деловањем високог унутрашњег притиска у растопу соли на ексцитацију већег броја електрона у атомима раствореног метала, а чега нема у толикој мери у пари метала на суперкритичној температури, па се надокнађује већом густином атома.

7. ПРОМЕНА CURIE- И NEEL-ТАЧКЕ

Треба истаћи да Curie-тачка кобалта која при обичном притиску износи 1128° и помоћу DTA се јасно открива, дејством притиска не трпи промене. Будући да се на обичном притиску лако идентификује помоћу DTA, то овај прелаз треба да је прелаз првог реда и није „права“ Curie-тачка. Утицај притиска на Curie-тачку код Fe, Ni, Gd и низа других метала^{84,85} је никакв или врло слаб. Наиме, добијени резултати показују да је $d\theta/dP \approx 0$ или око

нуле тако да су резултати доста несигурни, па се у сваком случају може сматрати да је утицај притиска, уколико га има, доста мали. Међутим, налази се да се Curie-тачка код легуре FeNi са порастом притиска мења и да зависи од састава легура. Patrick је такође показао да се налази мала али позитивна вредност $d\theta/dP = +0,6$ и $+0,9$ K/1000 kg/cm² за перовскит и MnZn-ферит, док је за NiZn-ферит нађена вредност $+0,85$ ⁶⁶.

Све ове наведене промене Curie-тачке са притиском могу се сматрати као фазни прелаз другог реда. Међутим, резултати показују да се магнетни прелази код легура Au₂Mn и MnAs морају сврстати у фазни прелаз првог реда ⁶⁷. Такође се налази да су прелази антиферомагнетизма у феромагнетизам код легура FeRh и Mn₂Sb допингованих хромом при порасту температуре прелази првог реда. Наиме, тада се дешава и знатна промена запремине па се може очекивати и утицај притиска кроз смањење запремине ^{68, 69}.

Patrick ⁷⁰ је мерењем Curie-тачке за низ метала и легура и керамичких материјала (перовскит) показао несагласне резултате. Наиме, експериментални резултати су далеко од тога да подржавају израчунате тачности базиране на померању Curie-тачке у функцији редукованог међујонског растојања D/d (D је јонско растојање а d је дијаметар унутрашње непопуњеног d -нивоа). Показано је да се Curie-тачка или не мења или се мења са порастом притиска и има коефицијент најчешће супротног знака од израчунаога. Изузетак је мали број узорака (легура) за које се добијају мале промене блиске предјонским вредностима.

Интересантни су резултати испитивања утицаја притиска на ферите до 150 000 kg/cm² помоћу Mössbauer-овог ефекта ⁷¹.

Показано је такође ⁷² да Curie- и Neel-тачке код тербијума зависе од притиска до посматраних 14 220 kg/cm² и у области 200—400 K. Мерењем електричног отпора је нађено да је померање Neel-тачке $-1,05$ K/1000 kg/cm² и $-1,24$ K/1000 kg/cm².

Откривање фероелектричних особина код NbNO_2 довело је до врло интензивних и разноврсних испитивања NaNO_2 и KNO_2 . Показано је да на 163,4° (фероелектрична Curie-температура, T_c) NaNO_2 подлеже прелазу ред-неред (феро-антифероелектрична фаза), који се термодинамички сматра прелазом првог реда. На 164,7° настаје параелектрична фаза (Neel-температура, T_N) и овај се прелаз термодинамички сматра прелазом другог или вишег реда ⁷³. Показано је ⁷⁴ да обе тачке T_c и T_N расту са порастом притиска до 10 000 kg/cm².

Потпуно нов приступ у објашњењу механизма деловања притиска, спољашњег и унутрашњег, на материјалне системе и о последицама тог деловања изнели су П. Савић ⁸⁷ и П. Савић и Р. Капанин ⁸⁸. Наиме, Савић је разматрајући еволуцију система небеских тела са атомистичког становишта показао да је промена густине тела услед гравитационих притиска сопствене масе, дакле и унутрашњег, повезана са променом дискретне структуре атома, тј. са ексцитацијом (истискивањем) електрона. Пошто су електронски нивои квантирани то и свака промена њиховог стања мора да се одрази на одговарајући начин и на промену карактеристичне густине у еволуцији система, услед дејства притиска уопште. Показано је да се густина понаша по једначини

$$\rho = (4/3)2\varphi$$

где је ϕ — функција која зависи од структуре електронских слојева који учествују у промени густине и равна је целом броју при свакој промени карактеристичне густине, тј. при свакој дисконтинуираној промени густине.

Развијајући даље ово атомистичко становиште о механизму промене густине код система честица Савић и Кашанин⁸⁸ су поставили теорију о понашању материјала под високим притисцима. Полазећи од тога да се при међусобном приближавању електрона на растојање ефективног дејства при повећању густине, односно при деловању притиска, врши рад против кулоновске силе одбијања, следи да тај рад систем прима као акумулирану енергију. Ако се честице доведу на растојање ефективног дејства a , тада је акумулирана енергија $E=e^2a^{-1}$, односно

$$E = \frac{4,803 \cdot 10^{-20}}{1,602 \cdot 10^{-12} \cdot r \cdot 10^{-8}} = \frac{14,40}{r} \text{ eV}$$

ако се означи да је $a=r \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Пошто се ради о високим притисцима и густинама при којима су међуатомска растојања таква да постоји кулоновско деловање између електрона атомског омотача, горња једначина је примењена и на систем атомских честица. Акумулирана енергија треба да се утроши на ексцитирање, односно на истискивање електрона из атома, тј. на јонизацију под притиском. При промени притиска густива треба дисконтинуирано да се мења сагласно дисконтинуираној структури атомског омотача, а цео систем пролази кроз низ фаза различитих густина и електронске структуре па се ти прелазни могу сматрати прелазима првог и другог реда. Показане су релације између акумулиране енергије, густине, међуатомског растојања и притиска у свакој фази. Како се према теорији акумулирана енергија троши на ексцитацију електрона, будући да се процес смањења запремина дешава изотермски, то и порекло електронске проводљивости, тј. слободних електрона код метала и „метализованих” изолатора треба тражити у оваквом механизму деловања притиска. Низ већ наведених резултата већег броја аутора су показали да су неки изолатори, односно диелектрици „метали” док су под високим притиском, нпр. јод и селен.

Из досадашњих у литератури познатих експерименталних података и теоријских разматрања, при чему овде наведене податке треба сматрати као типичне за низ типова материјала и низ типова понашања, следи опште важећи закључак да високи притисак доводи материјал у посебно стање. И поред релативно великог експерименталног материјала још није постављена једначина стања материјала под високим притиском. У сваком случају пораст притиска доводи до смањења запремине, тј. повећања густине, што се дешава на рачун промене структурних карактеристика, односно формирају се фазе виших притисака, па се може сматрати да се ово дешава сагласно Le Chatelier-овом принципу. Међутим, притисак поред промене густине доводи до низа других промена у материјалу чинећи га квалитативно новим материјалом. Мењају се електричне и магнетне особине, од изолатора или полупроводника могу постати системи са металном и суперелектричном проводљивошћу итд. Очигледно да се овде ради о промени и електричних и магнетних домена и о промени електронске структуре атома и молекула, односно супстанција и врло често са истовременом знатном променом запремине, али смо још увек далеко од једнозначних израза већ се само случајеви појединих промена парцијално описују. Једначине Simon-овог типа и низ емпиријских полином-

ских израза описују са релативно доста успеха неке фазне промене преор реда не улазећи у промене електричних и магнетних особина. У неким случајевима аутори указују на промену електронског нивоа или на промену валентности као код неких интерметалних једињења ретких земаља.

ИЗВОД

Показано је, на основу литературних података, деловање високих притисака на неколико типова материјала. Материјали мењају своје особине при чему се дешавају фазни прелази првог и настајање нових фаза и/или фазни прелази другог реда. Показано је да притисак мења електронску структуру метала а посебно важну појаву метализације показују диелектрици. Појаве скоковитог или континуираног премештања електрона налазе се код полупроводника који такође прелазе у „метално” стање. Код јонских кристала се налази доста велики број фаза везаних за високе притиске. Даље је показано деловање притиска на Curie и Neel тачке и указано на нека савремена гледишта о механизму деловања високих притисака на материју.

SUMMARY

PHASE TRANSITIONS IN MATERIALS AT HIGH PRESSURE

MILENKO V. ŠUŠIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade

A literature review is given on the effects of high pressure on several types of materials. Changes are experienced leading to phase transitions of the first order accompanied with the formation of new phases and/or phase transitions of the second order. It is shown that pressure changes the electronic structure of metals, while dielectrics show the remarkable effect of „metallization“. The occurrence of sudden or continuous changes in electronic structures are seen with semiconductors which change into „metallic“ state also. Ionic crystals show a number of phases at high pressure. The effect of pressure on the Curie and Neel points is shown. Several modern views of the mechanism of high pressure action on matter are presented. 91 references.

(Received 22 October 1977)

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Bridgman, „*The Physics of the High Pressure*“, Bell, London 1952; P. W. Bridgman, „*Collected Experimental Papers*“. Vol. 1—7, Harvard Univ. Press. Cambridge, Mass. 1964; К. Свенсон, „*Физика високих притисака*“, ИЛ, Москва 1963
2. F. E. Simon, *Z. Elektrochem*, **35**, 618 (1929)
3. F. E. Simon, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 65 (1937)
4. F. E. Simon, *Nature*, **172**, 746 (1953)
5. E. Rapoport, C. W. F. T. Pistorius, *Phys. Rev.*, **172**, 838 (1968)
6. G. C. Kennedy, P. Newton, in „*Solids Under Pressure*“, W. Paul and D. M. Warschauer, Eds., McGraw-Hill, New York 1963 (Руски превод, „Мир“, Москва 1966, стр. 187)
7. F. P. Bundy, *Phys. Rev.*, **115**, 274 (1959)
8. P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **81**, 190 (1952)
9. A. Jayaraman, R. C. Newton, J. M. Donough, *Phys. Rev.*, **159**, 527 (1967)
10. P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **74**, 425 (1942)
11. F. P. Bundy, F. P. Bundy, *Phys. Rev.*, **115**, 519 (1959)
12. М. В. Шушић, *Докл. Акад. Наук СССР*, **104**, 519 (1956)

13. H. M. Strong, F. P. Bundy, *Phys. Rev.*, **115**, 278 (1959)
14. J. D. Dudley, Hall H. T., *Ibid.*, **118**, 1211 (1960)
15. В. П. Бутузов, Е. Г. Понятовский, *Кристаллография*, **1**, 736 (1956)
16. В. П. Бутузов, М. Ц. Гоникберг, *Докл. Акад. Наук СССР*, **91**, 1083 (1953)
17. F. P. Bundy, *Phys. Rev.*, **110**, 314 (1958)
18. P. W. Bridgman, „*American Institute of Physics Handbook*“, McGraw-Hill, New York 1957
19. P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, **81**, 228 (1952)
20. В. П. Бутузов и др., *Докл. Акад. Наук СССР*, **89**, 651 (1953)
21. A. W. Lawson, „*Progress in Metal Physics*“, Vol. 6, eds. B. Chalmers, R. King, Pergamon Press, New York 1956, pp. 1—44
22. A. W. Lawson, L. Y. Tang, *Phys. Rev.*, **76**, 301 (1949)
23. C. A. Swenson, „*Solid State Physics*“, Vol. 11, Eds. F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York 1960, p. 41
24. F. Birch, *Am. J. Sci.*, **238**, 192 (1940)
25. L. S. Darken, R. W. Curry, „*Physical Chemistry of Metals*“, McGraw-Hill, New York 1953
26. Z. S. Basinski, W. Hume-Rothery, A. L. Sutton, *Proc. Roy. Soc., London, A*, 229 (1955)
27. L. Kaufman, Ref. 6, p. 353
28. H. T. Hall, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1144 (1955)
29. A. S. Balchan, H. G. Drickamer, *Rev. Sci. Instr.*, **32**, 308 (1961)
30. H. G. Drickamer, A. S. Balchan in „*Modern Very High Pressure Techniques*“, R. H. Wentorf, Ed., Butterworth, London 1962, pp. 25—50
31. H. L. Suchan, S. Weiderhorn, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **31**, 355 (1959)
32. P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, **79**, 149 (1951)
33. R. Herman, C. A. Swenson, *J. Chem. Phys.*, **29**, 398 (1958)
34. P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, **81**, 165 (1952)
35. R. Sternheimer, *Phys. Rev.*, **78**, 235 (1950)
36. A. Jayaraman, *Ibid.*, **8B**, 2513 (1974)
37. A. Jayaraman, V. Narayanamurti, E. Bucher, R. G. Maines, *Phys. Rev. Letters*, **25**, 368 (1970)
38. A. Chatterjee, A. K. Singh, A. Jayaraman, *Phys. Rev.*, **6B**, 2285 (1972)
39. A. Jayaraman, *Phys. Rev. Letters*, **29**, 1674 (1972)
40. A. Jayaraman, E. Bucher, D. B. McWhan, in *Proc. of the Rare Earth Research Conf., USA -GPO, Washington, DC, 1970, Vol. 1. p. 333*
41. A. Chatterjee, A. K. Singh, A. Jayaraman, E. Bucher, *Phys. Rev. Letters*, **27**, 1571 (1971)
42. V. Narayanamurti, A. Jayaraman, E. Bucher, *Phys. Rev.*, **9B**, 2521 (1974)
43. D. Long, *Ibid.*, **99**, 388 (1955)
44. R. W. Keyes, *Ibid.*, **99**, 490 (1955)
45. W. Paul, *J. Appl. Phys.*, **32**, supplement, 2082 (1961)
46. A. Sagar, *Phys. Rev.*, **117**, 93 (1960)
47. K. B. Ward, B. C. Deaton, *Ibid.*, **153**, 947 (1967)
48. B. V. Kosicki, A. Jayaraman, *Ibid.*, **172**, 276 (1968)
49. A. G. Gassard, D. B. McWhan, J. R. Remeika, *Ibid.*, **2B**, 3762 (1970)
50. М. Гоникберг, Г. Шаховской, В. Бутузов, *Ж. Физ. Хим.*, **31**, 350 (1957)
51. D. L. Dekar, H. B. Vanfleet, *Phys. Rev.*, **138 A**, 129 (1965)
52. L. H. Cohen, W. Klement, G. C. Kennedy, *Ibid.*, **145**, 519 (1966)
53. P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, **51**, 55 (1915)
54. P. W. Bridgman, *Ibid.*, **76**, 1 (1945)
55. S. E. Slykhouse, H. G. Drickamer, *J. Phys. Chem. Solids*, **7**, 207 (1958)
56. A. S. Balchan, H. G. Drickamer, *Ibid.*, **19**, 261 (1961)
57. H. L. Suchan, H. G. Drickamer, *Ibid.*, **11**, 111 (1959)
58. C. W. F. T. Pistorius, J. B. Clark, *Phys. Rev.*, **173**, 692 (1968)
59. W. A. Bassett, T. Takahosti, *Am. Mineralogist*, **50**, 1576 (1965)
60. C. W. Garland, B. B. Weiner, *Phys. Rev.*, **3**, 1634 (1971)
61. P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, **47**, 441 (1912)
62. P. W. Bridgman, *J. Chem. Phys.*, **5**, 964 (1937)
63. E. Whalley, J. B. R. Heath, D. W. Davidson, *Ibid.*, **48**, 2362 (1968)
64. L. Partick, *Phys. Rev.*, **93**, 384 (1954)
65. T. Kaneko, *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 2247 (1960)
66. K. Werner, *Ann. Physik*, (7) **2**, 403 (1959)
67. A. J. P. Meyer, P. Taglang, *J. Phys. Radium*, **17**, 457 (1956)
68. F. Debergevin, L. Muldewer, *Bull. Am. Phys. Soc., Series 2*, **6**, 159 (1961)
69. T. J. Swoboda, W. H. Cloud, T. A. Bither, M. S. Sadler, H. S. Jarrett, *Phys. Rev. Letters*, **4**, 509 (1960)

70. L. Datrick, *Phys. Rev.*, **83**, 384 (1954)
71. V. A. Halasa, G. De Pasquall, H. G. Drickamer, *Ibid.*, **10B**, 154 (1974)
72. A. R. Wazzan, R. S. Witt, L. B. Robinson, *Ibid.*, **154**, 400 (1967)
73. Y. Yamada, I. Shibuya, S. Hoshino, *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 1594 (1963)
73. K. Gesi, K. Ozawa, Y. Tagaki, *Ibid.*, **20**, 1773 (1965)
75. P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, **72**, 45 (1937)
76. E. Rapoport, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2721 (1966)
77. A. S. Balchan, H. G. Drickamer, *Ibid.*, **34**, 1948 (1961)
78. J. Wittig, *Phys. Rev. Letters*, **15**, 159 (1965)
79. J. Wittig, *J. Chem. Phys.*, **58**, 2220 (1973)
80. P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, **51**, 582 (1916)
81. B. B. Owens, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1053 (1963)
82. B. B. Owens, *Ibid.*, **42**, 2259 (1965)
83. E. Rapoport, *Ibid.*, **44**, 1514 (1966)
84. W. Klement, A. Jayaraman, *Progr. Solid. State Chem.*, **3**, 289, (1966)
85. D. B. McWhan, J. P. Remeika, *Phys. Rev.*, **B2**, 3734 (1970)
86. M. V. Šušić, S. V. Mentus, *Z. Naturforsch.*, **31a**, 777 (1977); *Bull. Acad. Serbe Sci. Arts, Cl. nat.*, LX. №, 16, 17 (1977)
87. П. Савић, *Глас Српске Акад. наука и уметн.*, *Одељ. њир. матиѐм. наука*, CCXLV, No. 21, 37 (1961)
88. П. Савић, Р. Капанин, *Ibid.*, CCXLIX, No. 22, 279 (1961)

ПРИРОДА СОРБОВАНЕ ВОДЕ НА ЗЕОЛИТИМА

ДУШАН Р. ВУЧЕЛИЋ

Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета, Београд, и Институт за хемију технологију и металургију, Београд

(Примљено 7. фебруара 1977; ревидирано 5. децембра 1977)

1. Увод
2. Испитивање електричних особина
3. NMR и инфрацрвени спектри
4. Термална анализа воде на зеолитима
 - а) Квалитативна термална анализа
 - б) Квантитативна анализа
5. Комплекси зеолитске воде

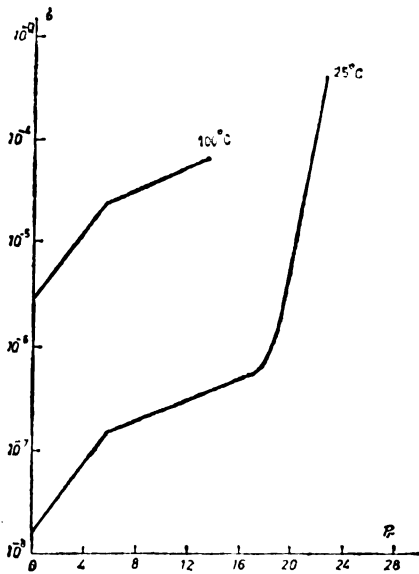
1. УВОД

Вода захваљујући својој специфичности представља веома сложен физичко-хемијски систем. При међумолекуларној интеракцији доминантну улогу могу имати водоничне везе или слободан електронски пар на кисеонику у зависности од природе интерагујућег молекула или јона. Веома често су оба ефекта присутна у већој или мањој мери. У јаким кристалним пољима могу се јавити додатне компликације у виду деформација електронских облака и продужавању водоничне везе. Померање протона воде у правцу површине, са мање или више израженим степеном дисоцијације, чест је случај на површинама које су богате кисеоничким јонима (силикати Al_2O_3 , зеолити и др.). Као коначан резултат ове интеракције јављају се површинске хидроксилне групе праћене мањим дефектима у кристалној структури. С обзиром на све ове могуће ефекте није зачуђујуће што, иако је зеолитска вода била предмет интензивног испитивања различитим методама, протеклих десета година ово питање и даље остаје отворено.

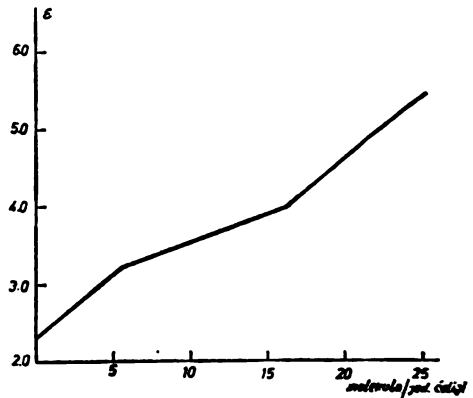
2. ИСПИТИВАЊЕ ЕЛЕКТРИЧНИХ ОСОБИНА

Испитивање диелектричних губитака ϵ'' и диелектричке пермеабилности ϵ' , били су предмет многих испитивања. Тако су Дубињин и сарадници¹⁻⁷ утврдили постојање два максимума на 10^5 и 10^9 Hz. Први максимум приписују релаксацији воде у α кавезима а друга у β кавезима. По њима⁸ почев од 5—7 молекула по јединичној ћелији долази до прелома у диелектричној изотерми, као последица интеракције молекула воде са катјонима. Евидентно је да релаксацију везану за

први максимум аутори углавном приписују водонично везаној води за алумосиликатни скелет, док се слабо изражена релаксација на вишим фреквенцијама приписује молекулима воде везаним за катјоне. Испитивања Ваггер-а⁸ на хабазиту такође је показало да постоје два механизма диелектричне релаксације са енергијама активације 63 и 33 kJ/mol. Као и Дубињин и Ваггер релаксацију воде у зеолитима радије објашњава као последицу интеракције са катионима. Morris-ова⁹ истраживања показују да постоји прелом у изотерми диелектричних губитака приказан на сл. 1. По њему првих 6 молекула воде везује се водоничним везама за кисеонике у великим 8-чланим прстеновима, тако да не сваки прстен долази по један молекул H₂O. Од 6 до 17 молекула вероватно се оба процеса дешавају. Почев од 17 молекула воде, стање налик на течност, јавља се као последица везивања за друге кисеонике и катјоне.



Слика 1. Изотерма диелектричних губитака, за воду на 4А зеолиту (према⁹)



Слика 2. Електрична проводљивост воде на 13Х зеолиту¹¹

Испитивање електричне проводљивости. Показано је да сорпција воде знатно повећава електричну проводљивост зеолита^{10,11}. У изотермама електричне проводљивости А и Х типа зеолита запажене су три области (0—6, 6—16 и преко 16 молекула H₂O по јединичној ћелији, сл. 2) По Stamières-у¹¹ први процес је везан за хидратацију четири покретна Na-јона ложирана на местима S₂ и S₃, близу осмочланих и шесточланих кисеоничких прстенова у кавезима. Од 6—16 молекула H₂O (по јединичној ћелији) везује се за Na⁺ јоне ложиране у шесточланим прстеновима. Коначно, од 16 молекула па надаље почиње везивање воде водоничним везама за кисеонике алумосиликатног скелета. Као што се види овај механизам сасвим је супротан механизму који предлажу Дубињин, Ваггер, Morris и др., на основу диелектричних мерења.

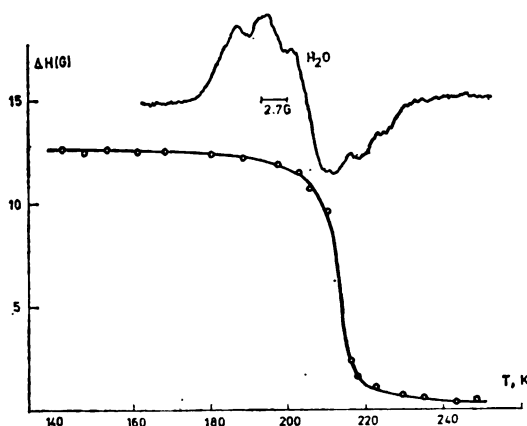
Вучелић, Шушић и Јурашић¹², сматрају да су енергетске разлике између катјона у положајима S₁, S₂ и S₃ сувише мале да би се могле видети у меха-

низму провођења. Они преко NMR спектра показују да покретљивост катјона веома споро расте при сорпцији воде што указује да постоји процес са истовременим образовањем водоничне везе и делимичном хидратацијом катјона при чему стварање водоничне везе зависи од кинетике сорпције.

Као резиме може се закључити да ни мерења електричне проводљивости нису^{10,11} довела до коначних разјашњења. Посебно се може замерити хипотези аутора^{10,11} јер до повећања проводљивости долази и код сорпције инертних молекула као N_2 , O_2 , CCl_4 , C_6H_6 и др., код којих до катјонске хидратације уопште не може ни доћи.

3. NMR и ИНФРАЦРВЕНИ СПЕКТРИ

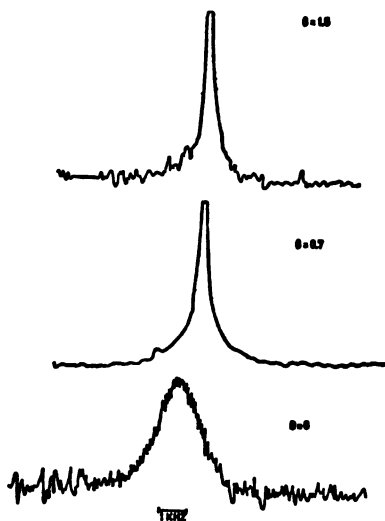
N M R спектри. Први NMR спектри воде на природном зеолиту хабазиту, добијени су од стране Discos-a¹³ 1960. године. Након тога ова техника је била много примењивана. Ова истраживања довела су до многих нових резултата, међутим, одговор на питање о природи везане воде није био успешно добијен. Несумњиво је констатовано да постоје бар три различито везане воде. Прве количине одликују се веома кратким спин-спин релаксационим временима, која су нажалост исто тако карактеристична за површинске хидроксилне групе као и за кристалну воду. За већи степен покривености од $\theta \approx 0,3$ па до $\theta \approx 1$ релаксациона времена веома су налик на она што се јављају код вискозних или прехлађених течности. Коначно од $\theta \approx 1$ времена релаксације потпуно се приближавају временима обичних водених раствора соли. NMR спектри показују да су молекули воде веома покретни почев од $\theta \approx 0,3$, тако да се у потпуности може одбацити бар за синтетичке зеолите А и X типа, хипотеза о зеолитској води, као обичној кристалној води. Тим пре што се на ниској температури испод -58° може



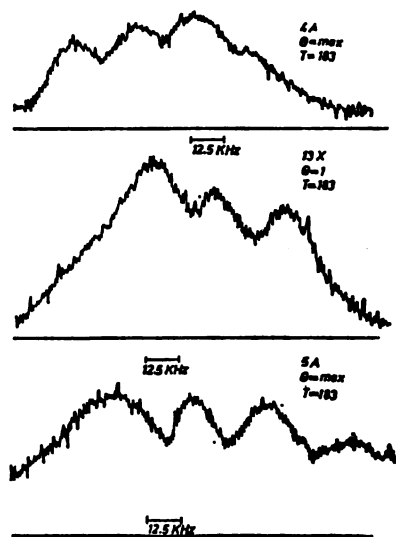
Слика 3. Зависност спин-спин релаксационог времена од температуре за воду на 4A зеолиту.¹⁴

констатовати фазни прелаз типа течно-чврсто са грађењем леду сличне чврсте кристалне фазе¹⁴, сл. 3.

У циљу бољег одређивања природе одговарајућих фаза, Li NMR спектри LiA зеолита и протонски NMR спектри воде на CaA зеолиту били су испитивани у нашој лабораторији. На сл. 4. приказани су FFT (Fast Fourier Transform) спектри Li⁺ из LiA зеолита за степене покривености: $\theta=0$; $\theta=0,7$ и $\theta=1,5$. Очигледна је појава знатног пораста веома покретних Li⁺ јона (узана линија) тек за високе степене покривености, $\theta=0,7$. На сл. 5. приказана је зависност релаксационог времена воде сорбоване на CaA, NaA и NaX зео-



Слика 4. FFT спектри Li у зависности од степена покривености водом LiA зеолита



Слика 5. FFT спектри протона, у зависности од степена покривености водом, за 4A, 5A и 13 X зеолит

литу, од степена покривености. Као што се види на сл. 5. постоје три фазе воде са различитим релаксационим временима за NaA, односно NaX зеолит.

За CaA зеолит четири фазе могу се са сигурношћу констатовати па је, чак могуће претпоставити и постојање пете фазе. Сви NMR спектри добијени су на ниским температурама, јер се на високим температурама захваљујући брзој измени протона између појединих фаза обично добије само једна усредњена крива.

И Ц спектри. Инфрацрвена спектроскопија и поред веома озбиљних експерименталних тешкоћа пружила је низ других података о природи зеолитске воде¹⁶⁻¹⁸. Од посебног интереса су радови Bertseck-a и Nabgood-a¹⁸ који су дефинисали све постојеће ИЦ траке. Поред низа других трака које у принципу представљају средњу композицију свих могућих тетраедарских (Al, Si, O₄) вибрација, констатоване су при малим степенима покривености водом, траке на: 1) 3400 cm⁻¹ које се приписују хидроксилним групама везаним водоничним везама за кисеоник алумосиликатног скелета; 2) траке изолованих ОН-веза на 3700 cm⁻¹, и стандардне савијајуће вибрације воде на 1645 cm⁻¹. Са степеном покривености однос интензитета ових трака веома се мења. У првом реду је очигледно да су већ и при најмањем степену покри-

вености све три траке евидентне. Међутим, са порастом степена покривености трака приписана интеракцији изолованих ОН група, веома брзо долази до сатурације, док трака 2 која потиче од водонично везане воде за кисеоник алумосиликатног скелета, наставља да расте, прелазећи по интензитету траку „1” за цео ред величине. На тај начин може се сматрати да резултати из спектроскопије углавном или бар у односу 1:10 упућују на водонично везивање молекула воде за кисеонике алуминосиликатног скелета. Без обзира на ове доста искључиве резултате ова хипотеза још увек није потпуно прихваћена.

4. ТЕРМАЛНА АНАЛИЗА ВОДЕ НА ЗЕОЛИТИМА

Термална анализа везане воде и уопште свих сорбованих супстанци, скопчана је за озбиљним експерименталним тешкоћама услед померања сорпционо-десорпционе равнотеже при уношењу узорка у мерни систем, неједнакост топлотних капацитета узорка и стандарда, проблема везаних за недефинисаност топлотне проводљивости прапкестих материјала итд. С обзиром да се синтетички зеолити јављају најчешће у поликристалном облику, са величином монокристала 5 μ m, они су посебно недефинисани у погледу топлотне проводљивости и као такви веома непогодни за примену било којих термичких метода анализе. Из тих разлога један велики број радова био је посвећен термалној анализи природних зеолита док за термалну анализу синтетичких зеолита постоји свега неколико непоузданих информација.

Вода у природним зеолитима. Први значајни DTA и TG резултат датирају од 1932, Hey¹⁹⁻²⁴. Од тада постоји низ значајних публикација: Milligan и Weiser²⁵, Koizumi^{24,27}, Peng²⁸, Barrer и Longley²⁹, Hoss и Roy³⁰, Pesci-Donati³¹⁻³⁴, Aumento^{35,36}, Weber и Roy³⁷, McAdie³⁸, Van Reeuwijk^{39,40} и др. Упоредно са термалном анализом вршена је и дифракциона анализа у циљу праћења евантуалних структурних промена^{21,24-24,29,33}. Резултати испитивања показали су да се природа воде у зеолитима не може лако дефинисати у свим случајевима. Постојале су значајне разлике како у односу на слободну тако и у односу на сорбовану воду. Отуда изрази „зеолитска”, „кристална”, „слободна везана” (loosely held), „чврсто везана вода” (tightly bound) итд. Недавни резултати^{33,34,40} показују да би сви поменути типови воде могли постојати.

Кристална вода. Вода са везама налик на кристалну воду. Овај тип карактерише се хомогеном расподелом енергија везивања, што има за последицу оштре максимуме у DTA анализи. Одликује се високом топлотом дехидратације и због своје уређености ниском ентропијом 29—17 J/mol K. Постоје мишљења да се она јавља код зеолита са дефинисаним катјонским позицијама као последица координационог везивања за катјоне⁴⁰. Десорпција ове воде је у мањој или већој мери праћена кристалографским трансформацијама. Због своје блискости са основним кристалографским обликом ова фаза је названа метафазом. По правилу је реверзибилна ако је дехидратација реверзибилна.

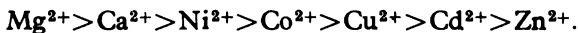
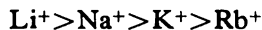
Површинске хидроксилне групе воде везане за кристалну решетку ОН везом. Овај тип је уобичајен и код других оксидних сорбованих сорбе-

ната и егзистира до високих температура. Није јасно да ли је његова десорпција везана за потпуно распадање кристалне структуре. Иако није много вероватно, неки аутори сматрају да се она гради приликом дехидратације на високим температурама⁴¹.

Зеолитска вода. Овај тип воде присутан је код свих облика зеолита и представља праву сорбовану воду. Дехидратација овог типа воде праћена је високом енталпијом 58—78 kJ/mol и ентропијом од 58 до 71 J/mol K. У складу са високом ентропијом јављају се широки термални прелазни у целом температурском интервалу. Захваљујући баш овим особинама раније поменуте експерименталне тешкоће долазе до посебног изражаја, тако да се о природи ове воде веома мало зна. Дехидратација је увек повратна и није праћена фазним променама у кристалној решетки, иако се у последње време дискутује о могућим slabим деформацијама у праћу одређених кристалографских оса⁴⁰.

Слабо везана вода (Loosely bound). Овај тип воде у ствари не представља посебан облик, већ га треба посматрати у оквиру сорпционе „зеолитске воде”. Одликује се нижим ентропијама од 58—63 J/mol K. Десорпција воде јавља се испод тачке кључања слободне воде. У најновије време⁴⁰ показало се да је губитак ове воде готово увек праћен или малим модификацијама или одговарајућим адаптацијама кристалне решетке.

Вода у синтетичким зеолитима. Први радови потичу од Bagger-а и Bratt-а⁴³. Показало се да код синтетичког зеолита нема оштрих трака воде налик на отпуштање кристалне воде. По Bagger-овом мишљењу постоје две могуће хипотезе о природи ове „зеолитске воде”. Молекули воде могу бити везани водоничном везом за кисеонике алумосиликатног скелета или координационом везом за јоноизмењивачке катјоне у кавезима зеолита, чинећи хидратну воду. С обзиром да је топлота сорпције око 63—71 kJ/mol, што је знатно више од топлоте испаравања одговарајућих раствора са концентрацијама катјона које одговарају концентрацијама катјона у зеолиту, Bagger сматра вероватнијом хипотезу о водоничком везивању. Као што је било поменуто, спектроскопска испитивања⁴⁴⁻⁴⁶ такође пружају добру подршку овој хипотези. Међутим, совјетска школа у низу радова⁴⁶⁻⁵⁰, наводи значајне резултате калориметријске и DTA анализе који изванредно потврђују претпоставке о хидратацији јоноизмењивачких катјона. Према овим резултатима топлота десорпције опада у реду



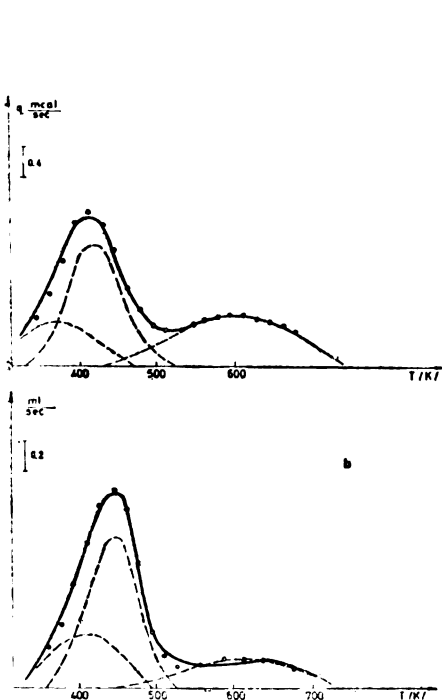
Овај ред се изванредно слаже са опадањем топлота хидратације катјона у обичним воденим растворима. Један велики недостатак овог важног доказа лежи у чињеници да аутори нису водили рачуна о зависности топлоте десорпције од степена покривености која се мења 2 до 3 пута од $\theta=0$ до θ_{\max} . Поред овог главног правца истраживања били су добијени и други подаци о зеолитској води. Тако је Bagger⁵¹ приметио код неких облика А зеолита два широка пика воде. Toth⁵² примећује сличну појаву код MgA зеолита. За прву траку на 170° дозвољавају могућност да представља воду водонично везану за алумосиликатни скелет. Даља истраживања^{49,50,53} показују да топлота десорпције и енергија активације десорпције MgA и NaX зеолита

варирају у границама од 42 до 84 kJ/mol. Ове величине расту са смањењем степена покривености. У последње време Daugr и сар.⁵⁴ су у низу мерења добили оштре траке између 120 и 130° за Sr, Co и Ni зеолит, који се могу приписати хидратацији ових катјона или чак кристалној води.

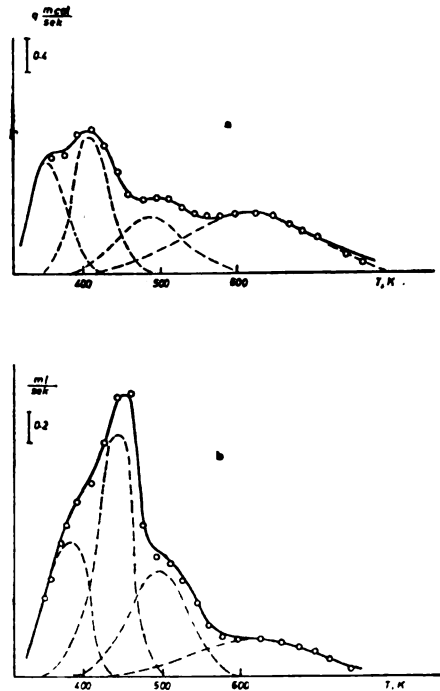
Захваљујући интензивним радовима у нашој лабораторији, последњих година⁵⁵⁻⁵⁶ може се рећи да је у главним цртама како квалитативно, тако и квантитативно овај проблем решен.

а. Квалитативна термална анализа

Зеолит типа А. Добијени резултати за десорпцију воде са зеолита А-типа са једновалентним катјонима приказани су на слици 6. Сви термограми и ефлуентне криве са једновалентним катјонима имају сличан облик. Могу се уочити три ендотемна максимума. Један са широком расподелом и слабо израженим максимумом око 363 К, други знатно оштрији на 431 К и коначно трећи веома широк и слабо изражен на 600 К. Упоредна ефлуентна анализа показује да се фазни прелази односе на десорпцију H₂O.



Слике 6. Криве десорпције воде са NaA зеолита: (а) DSC крива; (б) EG крива; испитканим кривама приказани су резултати компјутерске анализе⁵⁷



Слика 7. Криве десорпције воде са MgA зеолита: (а) DSC крива; (б) EG крива; испитканим кривама приказани су резултати компјутерске анализе⁵⁸

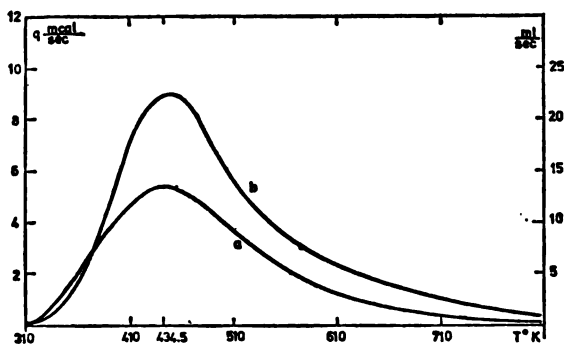
Код свих зеолита са двовалентним катјонима поред већ запажених максимума појављује се један нови максимум између 480 и 500 К. Типични резултати са двовалентним катјонима на примеру MgA зеолита приказани су

на сл. 7. Максимуми који се појављују на 430 и 590 K код зеолита са једновалентним катјоном примећени су и овде. Међутим, поред њих појављују се још два специфична максимума. Први нискотемпературски максимум је за двовалентне зеолите боље изражен од одговарајућих за једновалентне зеолите и појављује се на вишим температурама показујући изразиту зависност од катјонске врсте. Други максимум (у области температура 460—500 K) нема аналогије код зеолита са једновалентним катјонима и показује такође зависност од катјона као и први максимум. Овај максимум у табели I означен

ТАБЕЛА I

Карактеристични параметри десорпције воде са зеолита A

Зеолит	Температура макс. I	Температура макс. II	Температура макс. II'	Температура макс. III	Степен покривености	Однос десорб. воде (I+II) III
	(K)	(K)	(K)	(K)		
LiZA	—	420±10	—	582±15	1,4	5,1
NaZA	—	429±10	—	605±20	1,5	6,5
NaZA	—	448±10	—	598±20	0,3	4,5
KZA	—	430±10	—	600±20	2,0	6,0
RbZA	—	434±10	—	600±20	1,2	4,8
AgZA	—	422±10	—	700±20	2,0	6,4
MgZA	356±10	430±10	—	582±20	0,35	1,1
MgZA	356±10	438±10	—	610±20	0,65	3,4
MgZA	350±10	430±10	—	640±20	2,0	6,1
MgZA	356±10	417±10	500±10	580±20	2,0	6,5
CaZA	370±10	428±10	484±10	—	2,0	—
CaZA	374±10	430±10	470±10	—	0,9	—
CaZA	370±10	—	478±10	—	0,3	—
CaZA	373±10	420±10	468±10	574±20	2,0	6,5
ZnZA	406±10	430±10	нејасан	590±20	1,4	6,3
SrZA	383±10	нејасан	460±10	584±20	0,9	6,0
CdZA	400±10	431	нејасан	573±20	1,3	5,0
BaZA	388±10	431	нејасан	584±20	1,0	5,0



Слика 8. Криве десорпције воде са NaX зеолита: (a) DSC крива; (b) EG крива

је као максимум II'. Укупан однос површина максимума према површини трећег је ост... промењен као и за једновалентне (6:1).

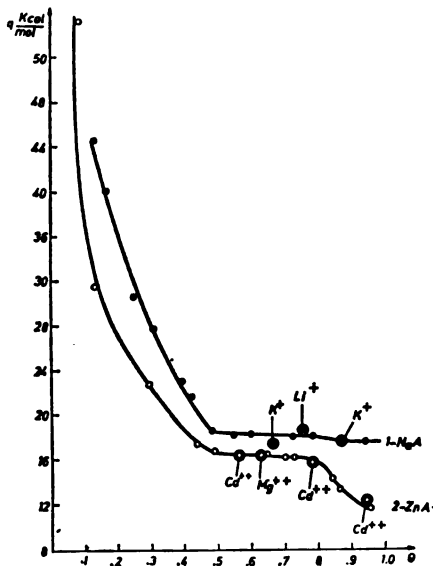
Карактеристичне вредности при различитим степенима покривености приказани су у табели I.

Зеолит типа X. Термограми сорбоване воде на 13 X зеолитима показују велику сличност, готово идентичну код свих катјонских облика.

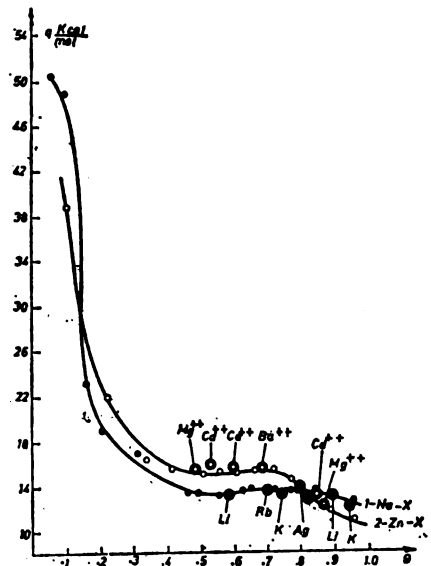
На сл. 8. приказани су резултати DSC и ефлуентне анализе десорпције воде на NaX зеолиту. Постоји само један добро изражен максимум на $(430 \pm 7)K$ за све катјонске облике зеолита. Према вишим температурама максимум је изразито несиметричан али посебно изражен високотемпературски максимум, као код A зеолита није се могао уочити.

б. Квалитативна анализа

У нашој лабораторији са грешком до 10% извршена је квантитативна анализа воде на зеолитима⁵⁶. Резултати ових истраживања приказани су на сл. 9 и 10. Показало се да синтетичке зеолите можемо сврстати у четири основне групе:



Слика 9. Квантитативна крива топлоте десорпције воде са А зеолита. Крива 1 — NaAZ. Крива 2 — ZnAZ. Отворени кругови представљају одговарајуће вредности измењених зеолита



Слика 10. Квантитативна анализа топлоте десорпције воде на X зеолиту. Крива 1 — NaX зеолит; крива 2 — ZnX зеолит. Отворени кругови представљају одговарајуће вредности измењених зеолита

- А зеолити, групе са једно и двовалентним катјонима;
- X зеолити са групама једно и двовалентним катјонима.

Компјутерска анализа разлагања сложених кривих, исцртане криве на сл. 6. и 7, дозвољавају да се одреде топлоте десорпције основна четири комплекса воде зеолита^{57,58}. Резултати су приказани у табели II. У колони 1. приказане су топлоте десорпције које одговарају првом максимуму. Очигледно

ТАБЕЛА II

Енталпије одговарајућих комплекса зеолит-Н₂O

Зеолит	I максимум ΔH kJ/mol	II максимум ΔH kJ/mol	II' максимум ΔH kJ/mol	Однос хидра- тационих топлота	Однос топлоте десорп- ције	III мак- симум ΔH kJ/mol
MgZA	48,5	54,8	72,3	1	1	100,7
CaZA	43,5	59,8	63,5	0,79	0,77	77,7
ZnZA	39,3	63,1	89,5	1,32	1,43	96,1
CdZA	39,7	47,2	68,6	0,94	0,83	—
LiZA	35,9	61,0	—	—	—	75,2
NaZA	56,4	58,5	—	—	—	125,5
KZA	—	64,4	—	—	—	106,2

је да се ради о слабо везаној води (полислој) са топлотама сорпције блиским топлотама испаравања 42 kJ/mol. У другој колони приказане су топлоте сорпције другог максимума са термограма. Овај пик који се иначе јавља увек на око 530 K без обзира на катјон и овде у границама грешке не показује зависност топлота сорпције од врсте катјона, 58 kJ/mol. Поред овог облика везане воде, за зеолите са двовалентним катјонима појављује се и вода која показује изразиту зависност од катјона (десорпција између 460 и 500 K) колона 3. У колонама 4 и 5 извршена су поређења са топлотама хидратације одговарајућих катјона у раствору, узимајући Mg²⁺ за јединицу. У границама грешке мерења (10%) изванредна слагања између топлота хидратације ових катјона и топлоте десорпције указују да овај тип везане воде личи на хидратациони комплекс. Коначно у колони 6 приказани су резултати за високо-температурску воду, која одлази изнад 600 K. Овај тип везане воде одликује се изузетно високом топлотом сорпције, блиској хемисорпционим вредностима.

У светлу ове хипотезе били су разматрани резултати калсриметријске, ДТА и рендгенске анализе⁴⁰. Резултати су приказани у табели III. Као што се из табеле може видети и овде се могу дефинисати четири максимума.

Максимум I у области температура до 100°.

$$\Delta H_1 = 50 - 54 \text{ J/mol}$$

Овај максимум се не појављује код зеолита једновалентних катјона. У тој температурској области не постоје ни било какве трансформације у дифрактограмима. Код зеолита са двовалентним катјонима појављује се увек максимум праћен кристалографском трансформацијом зеолит \rightleftharpoons мета-зеолит⁴⁰. Зеолити са мешовитим катјонима у већини случајева показују исте трансформације. Мораво приметити да се ова зависност може опазити и код синтетичких зеолита. M²⁺A зеолити показују постојање доста стабилног максимума „I” без обзира на проток сувог азота. Код зеолита са једновалентним катјонима први максимум се лако скида протоком сувог N₂ као и стајањем на ваздуху тако да је реално да се он не појављује код природних зеолита који су нормално дуго стајали у додиру са ваздухом. Очигледно је да овај максимум стоји у вези са хидратацијом катјона при чему је хидратациони комплекс за двовалентне катјоне знатно стабилнији. Да се ради о хидра-

тацији а не о комплексима типа кристалне воде, потврђују топлоте десорпције и ентропије. Процене за природне зеолите дају:

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= 50-54 \text{ kJ/mol} & \Delta S_1 &= 50-63 \text{ J/mol K} \\ \Delta H_{H_2O} &= 44 \text{ kJ/mol} & \Delta S_{H_2O} &= 70 \text{ kJ/mol K},\end{aligned}$$

што је у доброј сагласности са нашим експерименталним вредностима за синтетичке зеолите: 44 kJ/mol и 63 J/mol K.

Мале разлике потичу од разлике у степену покривености. На тај начин природа комплекса „I” вероватно је идентична за све зеолите (природне и синтетичке). Вредност за ΔH_1 и ΔS_1 блиске су онима за слободну воду те се овај комплекс може приписати хидратационом типу а не типу кристалне воде. Са овим у вези стоје и благи повратни прелази у дифрактограмима типа зеолит \rightleftharpoons мета-зеолит који се јављају на одговарајућим температурама само кад постоје и одговарајући ДТА прелази. Вероватно да се промена катјонских рефлексија дешава при распадању комплекса „I” кад катјони заузимају нове положаје. Било би интересантно испитати температурску зависност X-дифрактограма, код природних зеолита код једновалентних катјона при већим степенима покривености, као и код синтетичких зеолита за које немамо никаквих података.

Максимум II:

$$\Delta H_{II} = 54-67 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S_{II} = 42-50 \text{ J/mol K.}$$

Између 160—180° сви имају овај ДТА максимум, осим: анацитита, натролита и њихових стабилних високотемпературских варијетета (гонардита, мезолита и сколесцита). Израчунате топлоте сорпције не одступају много од одговарајућих за синтетичке зеолите што такође упућује на идентичну природу основног комплекса типа II за све зеолите. Пада у очи да постоје две врсте овог комплекса, нискоентропијски (обично код двовалентних катјона) и високоентропијски (обично код једновалентних катјона). ДТА фазни прелази нису праћени никаквим прелазима у дифрактограмима (сем два изузетка). Очигледно да распадање комплекса типа II није праћено значајнијим променама ни у скелету ни у положају катјона.

Максимум II':

$$\Delta H_{II'} = 63-75 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S_{II'} = 42 \text{ J/mol K.}$$

Овај максимум се јавља само код зеолита са двовалентним катјонима или оних који нагињу двовалентним (вишак укупне валентности двојвалентног типа, Са, К или слично), у области температура 200—260°. Могуће да су они двовалентни зеолити код којих нема II' максимума ближи по структури X типу него A типу зеолита. Пада у очи повећана стабилност ових комплекса као и њихова велика уређеност (ниска ентропија). С тим у вези може се очекивати повратна промена у дифрактограмима у тој области температуре где се комплекс II' распада. Ова промена стварно је била запажена у већини случајева у табели III. Реверсибилност кристалографске трансформације и веза са двовалентним катјонима указује да се ради о комплексу са значајним учешћем катјона. Распадањем овог комплекса катјони заузимају нове положаје што изазива благе промене у дифрактограмима.

Као и у прошлим случајевима намеће се хипотеза о сличности овог комплекса са комплексом II' код синтетичког зеолита што би требало да буде праћено одговарајућим трансформацијама у дифракционим спектрима. Максимум III:

$$\Delta H_{III} = 92 - 104 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S_{III} = 38 - 42 \text{ J/mol K.}$$

Максимум се јавља код свих природних зеолита у области 280—250°. Карактерише се изузетно високим топлотама десорпције и ниским ентропијама (осим код хабазита 75 J/mol K). Увек је праћен неповратним кристалографским трансформацијама.

Сем ове последње особине и овај комплекс у потпуности личи на одговарајући комплекс II код синтетичких зеолита.

5. КОМПЛЕКСИ ЗЕОЛИТСКЕ ВОДЕ

Све у свему постоји изванредно добро слагање чињеница да се може претпоставити хипотеза о постојању само четири основна комплекса за све врсте природних и синтетичких зеолита⁵⁷⁻⁵⁹.

Комплекс III MZ основни тип.

Представља хидроксилне групе на површини зеолита највероватније у кавезима код А зеолита.

Чињенице које иду у прилог:

— ИЦ спектри¹⁸, траке хидроксилних група које расту од самог почетка сорпције и врло брзо престају да расту са степеном покривености;

— дифракција, десорпција ових група обично је праћена неповратним кристалографским променама код природних и знатних деформација код синтетичких зеолита. То указује да је овај комплекс директно везан за алуминосиликатни скелет;

— NMR спектри, широке траке везане за непокретне протоне;

— DSC анализа, висока топлота десорпције реда хемијских реакција око 120 kJ/mol и ниска ентропија;

— независност овог комплекса од структурних фактора и промене било којег катјона;

— код А зеолита настају највероватније у α кавезима због најјачег градијента кристалног поља. Поред тога однос 1:6 у односу на остале комплексе представља тачно однос запремина α и β кавеза.

Комплекс II MZ основни тип.

Представља у основи комплекс са доминантним утицајем водоничних веза; како међусобно тако и између протона сорбоване воде и кисеоника алумосиликатног скелета. Учешће катјона и број водоничних веза зависи од врсте зеолита и веома мало мења општи тип овог комплекса.

Чињенице које иду у прилог:

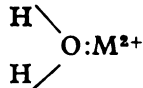
— ИЦ спектри¹⁵⁻¹⁷ показују постојање водоничних веза почев од малих θ . Удео ове траке је најзначајнији у укупном спектру;

— дифракција. Десорпција овог комплекса није праћена било каквим трансформацијама дифрактограма, што је могуће само ако се ради о водоничној вези;

— NMR спектри. Траке показују да су протони знатно покретнији од оних у комплексу III MZ, али још увек слабије покретни од оних у чистој води што указује на водоничну везу за подлогу. Одговарајуће енергије активације десорпције су реда водоничне везе;

— DSC анализа. Максимуми се појављују увек на истој температури независно од промене било којих параметара (кристалне решетке или катјона). С обзиром да је у свим случајевима само алумосиликатни скелет остао непромењен, водонична веза за кисеоник алумосиликатног скелета остаје једини могући резултат. Топлота десорпције реда је три до четири водоничне везе у зависности од варијетета. Ентропија десорпције виша је од комплекса III MZ али знатно ниже од чисте воде што говори о бољој уређености.

Комплекс II' $M^{2+}ZA$



Овај комплекс гради се само код А типа зеолита са двовалентним катјонима. Интересантно је напоменути да постоје слабе индикације DSC сл. 8 и NMR резултата сл. 5, да се овај комплекс можда гради и код Х зеолита са двовалентним катјонима. Према резултатима табеле II зависност топлоте десорпције од катјона веома је изражена и слаже се са обичним топлотама хидратације. Највероватније је да се по две воде везују за сваки катјон и да је овај, мост између подлоге и правих хидратисаних катјона комплекса I MZ у полислоју. Посебно добра потврда постојања комплекса овог типа добијена је дифракционом анализом, где се према очекивању реверсибилне кристалографске трансформације везане за померање катјона при распаду комплекса могу уочити. Такође је доказ и његова висока уређеност 42 J/mol K.

Комплекс I MZ.

Коначно овај комплекс идентичан је за све зеолите и јавља се само при великим покривеностима. Он представља типичне хидратисане катјоне у високо концентрованим растворима електролита. Због појачане хидратације код двовалентних катјона он је знатно стабилнији у одговарајућим зеолитским врстама.

Чињенице које иду у прилог:

— Дифракција. Десорпција код једновалентних не показује никакве трансформације. Обично нема DSC максимума. Десорпција код двовалентних праћена је благим повратним трансформацијама везаним за премештање катјона у нове положаје;

— NMR спектри. Протонске и катјонске траке по покретљивости потпуно одговарају одговарајућим тракама концентрованих раствора електролита;

— DSC анализа. Максимуми се појављују испод 100°. Код једновалентних равнотежа са гасном фазом веома је брза те отпуштају воду стајањем или под дејством сувог гаса носача. Код двовалентних ова се равнотежа знатно спорије успоставља. Топлота десорпције 40—50 kJ/mol веома је блиска испаравању.

ИЗВОД

На бази спектроскопских (IR, NMR) калометријских (DSC, TG) и електричних мерења стање сорбоване воде на зеолитима је разматрано. Посебна пажња је посвећена теорији о постојању специфичних комплекса воде на свим зеолитима. Постоје 4 базична различита типа везане воде (зеолит-вода комплекс) и неколико варијетета ових основних типова. Комплекс означен са III MZ карактерише са високом енергијом везивања, око 104—167 kJ/mol, и представља хидроксилне групе везане за површину настале дисоцијацијом и хемисорпцијом. По правилу распадање овога комплекса је везано са неповратним и значајним променама у кристалној решетки. Комплекс II MZ представљају молекули воде везане водоничним везама за алумосиликатни скелет. Енергија везивања је реда 63 kJ/mol, ентропија 40—50 J/mol K. Овај комплекс може се појавити у 4 варијетета у зависности од структуре зеолита и валентности јоноизмењивачког катјона. Распадање овог комплекса није праћено кристалографским променама. У случају зеолита са дво-валентним јоноизмењивачким катјонима појављује се један типичан катјонски комплекс II M⁺²Z. Енергија везивања је реда 50—67 kJ/mol. Распадање овог комплекса праћено је преласком у нове равнотежне позиције. I MZ комплекс представља типичне хидратисане комплексе сличне растворима одговарајућих катјона, са енергијом везивања око 46 kJ/mol и ентропијом 54—64 J/mol K. Распадање оба ова последња комплекса праћено је реверзибилним променама у дифрактограмима захваљујући слабом померању јоноизмењивачких катјона.

SUMMARY

THE NATURE OF WATER SORBED ON ZEOLITES

DUŠAN R. VUČELIĆ

Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

A survey of the nature of water bound on zeolites, based on spectroscopic (IR, NMR), calorimetric (DSC, TG) and electrical measurements is given. Special attention was paid to the theory of existence of specific water complexes on all the zeolites. There are four basic different types of bound water (zeolite-water complex) and several varieties of these basic types. The complex denoted by III MZ is characterized by a very high binding energy of about 104—167 kJ/mol and is constituted by surface hydroxyl groups arising from water dissociation or chemisorption. As a rule, decomposition of this complex is accompanied by irreversible severe distortions of the crystal lattice. The II MZ complex is constituted of water molecules that are hydrogen-bonded to the aluminosilicate framework. The binding energy in this case is about 63 kJ/mol, while the entropy is 40—50 J/mol K. This complex may appear in four varieties, depending on the structure of zeolite and on the valency of counterions. Decomposition of this complex is not accompanied by any crystallographic change. In the case of zeolites with bivalent counterions a typical cationic complex II M⁺²Z appears. The binding energy is ranging from 50 to 67 kJ/mol. Decomposition of this complex has been followed with the transition of cations to new equilibrium positions. The I MZ complex represents a typical hydrated complex similar to the solutions of the corresponding counterions with binding energy about 46 kJ/mol and entropy 54—63 J/mol K. Decomposition of both complexes is accompanied by slight and reversible changes in diffractograms due to slight shifts of counterions.

(Received 7 February 1977; revised 5 December 1977)

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Федоров, Б. А. Глазун, И. В. Жиленков и Н. М. Дубинин, *Изв. Акад. Наук СССР, сер. хим.*, 1930 (1964)
2. Б. А. Глазун, В. М. Федоров, М. М. Дубинин и И. В. Жиленков, *Ibid.*, 393 (1966)
3. В. М. Федоров, Б. А. Глазун, М. М. Дубинин и И. В. Жиленков, *Ibid.*, 1129 (1966)
4. П. А. Глазун, В. Н. Федоров, М. М. Дубинин и И. В. Жиленков, *Ibid.*, 1297 (1966)
5. Б. А. Глазун, В. М. Федоров, М. М. Дубинин и И. В. Жиленков, *Ibid.*, 1301 (1966)
6. Б. А. Глазун, М. М. Дубинин, И. В. Жиленков и Н. Ф. Ракитянская *Ibid.*, 1193 (1967)

7. Б. А. Глазун, М. М. Дубинин и И. В. Жиленков, *Ibid.*, 1668 (1966)
8. R. M. Barrer and E. A. Saxton Napier, *Trans Faraday Soc.*, **58**, 156 (1962)
9. B. Morris, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 73, 89, 103 (1969)
10. D. S. Freman and D. N. Stamiros, *J. Chem. Phys.*, **35**, 799 (1961)
11. N. D. Stamiros, *Ibid.*, **36**, 3174 (1962)
12. D. Vučelić, M. Šušić and N. Juranić, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1277 (1975)
13. P. Ducros, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.*, **83**, 85 (1960)
14. D. Vučelić and M. Huter, *Chem. Phys. Letters*, **19**, 448 (1973)
15. S. P. Zhdanov, A. V. Kiselev, V. I. Lygin and T. D. Titova, *J. Phys. Chem.*, **38**, 1299 (1964)
16. C. L. Angel and P. C. Saffer, *Ibid.*, **69**, 3463 (1965)
17. K. Oinuma and H. Hayashi, *J. Toyo Univ.*, **8**, 1 (1967)
18. L. Bertsek and H. W. Habgood, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1621 (1963)
19. M. H. Hey, *Mining Mag. (London)*, **23**, 51 (1932)
20. M. H. Hey, *Ibid.*, **23**, 51 (1932)
21. M. H. Hey, *Ibid.*, **23**, 421 (1933)
22. M. H. Hey, *Ibid.*, **23**, 483 (1934)
23. M. H. Hey, *Ibid.*, **24**, 99 (1935)
24. M. H. Hey, *Ibid.*, **24**, 227 (1936)
25. W. O. Milligan and H. B. Weiser, *J. Phys. Chem.*, **41**, 1029 (1937)
26. M. Koizumi, *Min. J. (Japan)*, **1**, 36 (1953)
27. M. Koizumi, *Science Reports* **7**, Inst. Geol. Sci., Osaka University, Japan (1958)
28. C. J. Peng, *Am. Mineralogist*, **40**, 834 (1955)
29. R. N. Barrer and D. A. Landley, *J. Chem. Soc. (London)*, 3804 (1958)
30. H. Hoss and R. Roy, *Beitr. Mineral. Petrog.* **7**, 389 (1960)
31. E. Pesci-Donath, *Acta geol. Acad. Sci. Hung.*, 429 (1965)
32. E. Pesci Donath, *Ibid.*, **9**, 235 (1965)
33. E. Pesci Donath, *Acta Mineral. Petrog.*, **17**, 143 (1966)
34. E. Pesci Donath, *Ibid.*, **18**, 127 (1968)
35. F. Aumento, *Ph. D. Thesis*, Dept. of Geology, Dalhousie Univ., Halifax, N. S., Canada (1965)
36. F. Aumento, *Can. J. Earth Sci.*, **3**, 351 (1966)
37. J. W. Weber and R. Roy, *Am. J. Sci.*, **263**, 668 (1965)
38. H. G. McAdie, *J. Thermal Anal.*, **3**, 79 (1971)
39. L. P. Van Reeuwijk, *Am. Mineralogist*, **56**, 1655 (1971)
40. L. P. Van Reeuwijk, *Ph. D. Thesis*, Department of Soil Science and Geology, Agricultural University, Wageningen, The Netherlands (1974)
41. D. Putzer, *Ph. D. Thesis*, Johann Wolfgang Goethe Universität, Frankfurt am Main, (1969)
42. И. Е. Неймарк, *Изв. Акад. Наук СССР, сер. хим.* **6**, 959 (1959)
43. R. M. Barrer and G. G. Bratt, *J. Phys. Chem. Solids*, **12**, 30 (1959)
44. G. I. Frohdsorff and G. L. Kington, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 247**, 469 (1958)
45. H. W. Habgood, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1964 (1965)
46. А. И. Растрененко, С. Н. Антоновская и И. Е. Неймарк, *Коллоидн. Ж.*, **27**, 269 (1965)
47. И. Е. Неймарк, *Изв. Акад. Наук СССР, сер. хим.*, 959 (1965)
48. И. В. Матяш, М. А. Пионтковская, Л. М. Тарасенко и П. С. Тютюнник, *Ж. Сіррукій. хим.*, **3**, 214 (1962)
49. Г. О. Пилоян, *Изв. Акад. Наук СССР, теор. мат.*, **2**, 1298 (1966)
50. И. С. Ракопская и О. С. Новикова, *Ibid.*, **2**, 1302 (1966)
51. R. M. Barrer, *J. Chem. Soc. (London)*, 485 (1964)
52. А. С. Бергер, *Ж. прикл. хим.*, **38**, 1240 (1965); *Ibid.*, **39**, 26 (1966)
53. Г. О. Пилоян, *Изв. Акад. Наук СССР, теор. мат.*, **2**, 1298 (1966)
54. A. Dayer, W. Z. Celler and M. Shute, *Advan. Chem., Ser.*, 101 (1970)
55. V. Vučelić, D. Vučelić, D. Karaulić and M. Šušić, *Thermochim. Acta*, **7**, 77 (1973)
56. V. Vučelić, D. Vučelić and M. Šušić, *Ibid.*, **8**, 465 (1974)
57. V. Dondur, V. Vučelić, D. Vučelić and M. Šušić, *Ibid.*, **14**, 349 (1976)
58. V. Vučelić, V. Dondur, P. Đurđević and D. Vučelić, *Ibid.*, **14**, 341 (1976)
59. В. Вучелић, *Мајстисаеки рад*, Универзитет у Београду, Природно-математички факултет, Институт за физичку хемију, Београд (1975)

СИМУЛТАНИ ВИБРАЦИОНИ ПРЕЛАЗИ У ИНФРАЦРВЕНИМ СПЕКТРИМА

ДУШАН М. МАРКОВИЋ и СЛОБОДАН В. РИБНИКАР

*Институт за физичку хемију Природно-математичкој факултету Универзитета у Београду,
и.бр. 550, 11001 Београд*

(Примљено 10. јула 1977; ревидирано 24. новембра 1977)

1. Увод
2. Експериментални подаци
3. Теорија појаве
4. Правила избора
5. Интензитети
6. Критеријуми за идентификацију
7. Дискусија и закључци

1. УВОД

Вибрациони спектри — инфрацрвени и рамански — пре свега пружају информације о *основним вибрацијама* молекула, што се манифестује у виду јаким апсорпционих, односно емисионих трака. У зависности од симетрије молекула оне траке ће бити видне у оба спектра (молекули ниског степена симетрије) или ће се једне јавити у једном а остале у другом типу спектра (молекули највишег степена симетрије — тзв. правило искључења). Само у релативно ретким случајевима постоји забрана јављања неких трака у оба спектра.

Нехармоничност молекулских вибрација узрокује појаву још низа трака, по правилу мањег интензитета. Најједноставнији је случај трака *виших хармоника*, тј. трака код којих основна фреквенција има приближно удвостручену, утростручену вредност итд. Њихови интензитети прогресивно опадају са порастом фреквенције.

Друга, чешћа појава су тзв. *траке збирова*, прелазни који се дешавају до или са нивоа који приближно представљају збир двеју или више основних вибрација или њихових збирова са вишим хармоникама. Због нехармоничности, фреквенције ових трака нису тачни зборови фреквенција компонената, већ су по правилу мање од њих.

Како се на свим температурама изнад апсолутне нуле један број молекула неће налазити у свом основном вибрационом стању, што је одређено Boltzmann-овим законом, на обичној температури удео таквих молекула може износити и неколико десетака процената. Процеси који доводе до апсорпције, односно емисије светлости могу дакле започети и од оваквих молекула, уместо са оних у основном стању. Вероватноћа остварења ових прелазна, тј. њихови

интензитети ће зависити од температуре система. Ово су *и*траке *разлике*, чије су фреквенције тачне вредности разлика у енергетским нивоима.

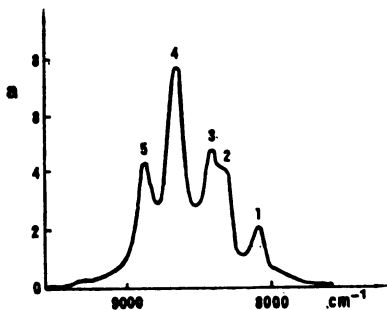
Правила избора вибрационих прелаза строго су испуњена у гасовима на ниским и умереним притисцима. Код компримованих гасова и у кондензованим стањима неретко се срећу и траке забрањених прелаза, које се називају и *индуковане и*траке^{17,18,40}. Њихови су интензитети релативно мали и код гасова, логично, зависе од притиска. Код течности они опадају при разблаживању другим растварачима.

У компримованим смешама гасова, као и у смешама течности, понекад се могу запазити траке које не припадају ни једној од компонената смеше. Фреквенције ових трака могу се довести у везу са збировима или разликама основних или других фреквенција компонената. Објашњење њиховог појављивања се састоји у томе да благодарећи интеракцији двају разнородних молекула А и В, они могу довољно дуго остати у стању када — бар спектроскопски — представљају сложени молекул АВ, који има своје сопствене вибрационе нивое који су зборови нивоа одвојених молекула. Овде два молекула АВ симултано апсорбују један фотон, ради чега је ова појава добила назив *симултаних и*релаза*. О овим прелазима постоји прилично много података али, колико нам је познато, нема сабраних и сређених података сем теоријског прегледа Филимонова²¹, па ће тако овај преглед њима и бити посвећен**.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ПОДАЦИ

2.1. Прелази у области виших хармоника

Истражујући апсорпционе спектре компримованих гасова, Welsh и сар.⁴¹ су 1951. године код водоника, поред очекиваног индукованог спектра првог вишег хармоника, запазили и траке које му се нису могле приписати.



Слика 1. Део инфрацрвеног спектра компримованог водоника у области првог хармоника (лит. 41). Ордината је апсорпциони коефицијент у димензијама $10^{-8}\text{cm}^{-1}\text{amagat}^{-2}$

Овај је налаз илустрован сликом 1. Траке означене са 1, 3 и 4 јављају се на фреквенцијама где се и очекивала појава инфрацрвено забрањених (рамански

* Енгл.: simultaneous transitions, double excitation; фр.: transitions de combinaison; нем.: simultane Übergänge, руски: одновременные переходы.

** Потребно је истаћи да је реч о тзв. вибрационо-вибрационим симултаним прелазима. Сем њих познати су и електронско — електронски²⁶, електронско — вибрациони¹, вибрационо — ротациони^{13,35} и ротационо — ротациони^{2,24} симултани прелази где молекул А учествује са једним типом прелаза а В са другим.

активних) грана Q, S(0) и S(1) првог хармоника молекула H₂, тј. према познатој релацији која коригује положај траке због нехармоничности молекула

$$\nu_{02} = 2\omega_e - 6X_e + \dots$$

где је ω_e хармонијска фреквенција а X_e константа нехармоничности. Траке 2 и 5, као и повећан интензитет траке 4 није се могао објаснити овом законитошћу. Трака 2 се јавља на 8320 cm⁻¹, што је тачно двострука фреквенција основне вибрације: $2\nu_{01} = 2 \cdot 4160 = 8320$ cm⁻¹. Ово је навело ауторе⁴¹ да предложе објашњење да су траке 2, 5 и делимично 4 у ствари гране Q, S(1) и S(0) симултаног прелаза двају молекула водоника, где се не јавља смањење фреквенције због нехармоничности.

Аналогна појава је запажена од стране Ron-a и Hornig-a³⁹ у кристалима HCl на 77 K. Поред нормалног првог вишег хармоника на 5313 cm⁻¹, овде се јавља и шира трака приближно истог интензитета на 5464 cm⁻¹. Ова друга одговара приближно двострукој фреквенцији основног прелаза од 2725 cm⁻¹, што износи 5450 cm⁻¹. Касније су Asselin и Sandorfy⁸ открили такав ефекат и код етанола, пропанола, бутанола и фенола на ниским температурама. У овом случају је ефекат потврђен и регистровањем аналогне појаве и код истих алкохола делимично или потпуно супституисаних деутеријумом. У таблица I дајемо пример за изопропанол.

ТАБЛИЦА I

Истежуће фреквенције групе OH (OD) код изопропанола на 80 K. Ознаке: ν_{01} — основне фреквенције, ν_{02} — други хармоник, ν^* — фреквенција симултаног прелаза, X_{12} — константа нехармоничности (лнй. 3)

Молекул	ν_{01}	ν_{02}	ν^*	$2\nu_{01}$	X_{12}	$\nu^* - \nu_{02}$	$2\nu_{01} - \nu^*$
i-C ₃ H ₇ OH	3225	6220	6428	6450	115	208	22
i-C ₃ D ₇ OH	3224	6228	6430	6448	110	202	18
i-C ₃ D ₇ OD	2403	4664	4798	4806	71	134	8
i-C ₃ H ₇ OD	2403	4652	4800	4806	77	147	6

Из таблице се види да се симултане траке јављају 150—200 cm⁻¹ изнад првог хармоника. Такође се може запазити и чињеница да је њихова фреквенција ипак за 6 до 22 cm⁻¹ нижа од оне која је добивена простим подвостручавањем основне. (Аутори су потпуну сагласност добили једино за не-супституисани етанол).

2.2. Прелази у смешама

У многим бинарним смешама компримованих гасова и течним смешама (растворима) такође је запажена појава симултаних прелаза у којима учествују разнородни молекули. Примера ради наводимо резултате које су Fahrpenfort и Ketelaar²⁰ добили у смешама угљендиоксида са H₂, O₂ и N₂ на притиску од 75 atm, региструјући апсорпциони спектар у слоју од 100 cm. У овим смешама запажене су следеће траке које нису припадале ни једној од компоненти:

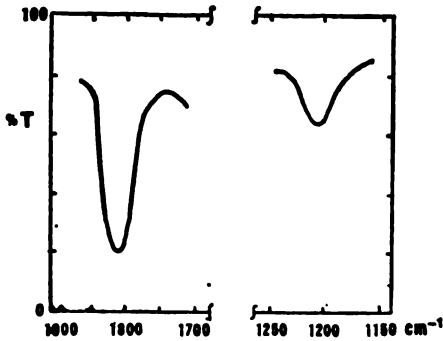
$$\begin{aligned} \text{CO}_2 + \text{H}_2 & 6505 \pm 7 \text{ cm}^{-1}, \\ \text{CO}_2 + \text{O}_2 & 3895 \pm 5 \text{ cm}^{-1}, \\ \text{CO}_2 + \text{N}_2 & 4670 \pm 5 \text{ и } 2995 \pm 3 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Ове траке су идентификоване као случајеви када се основне фреквенције $\nu_3(2349 \text{ cm}^{-1})$ и $\nu_2(667 \text{ cm}^{-1})$ угљендиоксида збрајају са инфрацрвено забрањеним (рамански активним) основним фреквенцијама двоатомског молекула на следећи начин:

$$\begin{aligned} \nu_3(\text{CO}_2) + \nu_{01}(\text{H}_2) &= 2349 + 4160 = 6509 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_3(\text{CO}_2) + \nu_{01}(\text{O}_2) &= 2349 + 1555 = 3904 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_3(\text{CO}_2) + \nu_{01}(\text{N}_2) &= 2349 + 2331 = 4680 \text{ cm}^{-1} \text{ и} \\ \nu_2(\text{CO}_2) + \nu_{01}(\text{N}_2) &= 667 + 2331 = 2998 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Види се да рачун даје веома блиске, али систематски за 3 до 10 cm^{-1} више вредности.

У течним смешама велики број симултаних трака идентификовали су Ketelaar и сарадници²⁶⁻³⁰. Највећи број је нађен у смешама са угљендисулфидом. Код њега, наиме, постоји веома јака инфрацрвена трака, ν_2 , на око 1510 cm^{-1} , у чијој блиској околини нема других апсорпционих трака које би ометале посматрање симултаних. Благодарећи овоме запажен је и други вид симултаних трака, који припада различитим фреквенција молекула у раствору. Овакав случај се може илустровати примером раствора Br_2 у



Слика 2. Симултани траке у смеси $\text{CS}_2 + \text{Br}_2$, 1:1, дебелина слоја 10 mm . Између симултаних трака је јака трака $\nu_2 \text{CS}_2$ која је компензована чистим растварачем (лит. 30)

CS_2 , где су запажене³⁰ две траке, једна интензивнија на 1807 cm^{-1} , и друга мањег интензитета на 1204 cm^{-1} , што је приказано на сл. 2. Ове се две траке могу приписати следећим комбинацијама:

$$\begin{aligned} \nu_3(\text{CS}_2) + \nu_{01}(\text{Br}_2) &= 1510 + 306 = 1816 \text{ cm}^{-1} \text{ и} \\ \nu_3(\text{CS}_2) - \nu_{01}(\text{Br}_2) &= 1510 - 306 = 1204 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Када су једна или обе компоненте вишеатомски молекули, може се одједном видети више симултаних трака. Симултани прелази су запажени у већем броју смеша, како гасовитих, тако и течних. Тако су чак и неке апсорпционе траке атмосфере планете Уран протумачене као симултане траке комбинације метана и метана¹⁹ иако покушаји да се оне добију и у лабораторији нису успели⁸.

У таблица II дат је литературски преглед око стотину случајева јављања симултаних трака у инфрацрвеним спектрима. Са g , t и ζ означено је агрегатно стање система, док Δ означава одступање од израчунате вредности, при чему негативни знак показује да нађена трака лежи на фреквенцији нижој од израчунате. Према поларности интерагујућих компонената, системи су класификовани на неполарно — неполарне, поларно — неполарне и поларно — поларне.

3. ТЕОРИЈА ПОЈАВЕ

Још је Condon 1932. године¹⁴ запазио да гасови стављени у јако електрично поље добивају нов ротационо-вибрациони спектар, настао благодарећи диполном моменту индукованом у молекулима. Тако су и појава притиском индукованих спектра — а у оквиру тога и настанак симултаних прелаз — везани пре свега за електростатичку интеракцију међу молекулима. Следи кратак и упрошћен приказ теорије коју су развили Ketelaar и сарадници^{15,16,18} и Galatry и Vodar²² независно једни од других. Преглед теорије до 1958. године дао је Филимонов²¹ а каснији развој потиче од Булањина и сарадника^{1,6}.

Ако се у електричном пољу јачине E нађе молекул са поларизабилношћу α , у молекулу ће се индуковати диполни момент величине αE . Исто тако, ако се молекула А са поларизабилношћу α_a нађе у близини (каква је у тренутку судара) другог молекула В са сталним диполним моментом μ_b , у чијој околини влада електрично поље јачине E_b , у молекулу А ће се јавити индуковани диполни момент αE_b . Очигледно је да ће индуковани диполни момент зависити од међумолекулског растојања као и од релативне оријентације ова два молекула. Укупни диполни момент оба молекула је сада векторски збир сталног и индукованог диполног момента

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_b^0 + \alpha_a E_b.$$

Ако оба молекула имају стални диполни момент, тада ће њихов укупни диполни момент бити једнак збиру њихових сталних и индукованих момената²³

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_a^0 + \vec{\mu}_b^0 + \alpha_a E_b + \alpha_b E_a.$$

Диполни момент пара двоатомских или вишеатомских молекула може се представити и као функција нормалних координата, q , молекула А и В

$$\mu = \mu(q_a, q_b)$$

за двоатомске, односно

$$\mu = \mu(q_{a1}, q_{a2}, \dots, q_{ai}, q_{b1}, q_{b2}, \dots, q_{bj})$$

за вишеатомске, где су i и j бројеви нормалних координата²¹. Развијањем диполног момента у ред по степенима нормалних координата добија се за двоатомске

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_a}\right)_0 q_a + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_b}\right)_0 q_b + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q_a^2}\right)_0 q_a^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q_b^2}\right)_0 q_b^2 + \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q_a \partial q_b}\right)_0 q_a q_b \quad (1)$$

ТАБЛИЦА II

Frekvencije eksperimentalno nadjениh i израčунатih simultаниh vibracionih prelaza

A + B	V _a cm ⁻¹	V _b cm ⁻¹	V _a + V _b		Δ	V _a - V _b		Δ	lite- ratura
			израč.	nadjeno		израč.	nadjeno		
a) Неполарно - неполарне смеси									
H ₂ + H ₂	g	4160	4160	8320	8320	0			41
CO ₂ + H ₂	g	2349	4160	6509	6505	-4			20
CO ₂ + N ₂	g	2349	2331	4680	4670	-10			"
	g	667	2331	2998	2995	-3			"
CO ₂ + O ₂	g	2349	1555	3904	3895	-9			"
SF ₆ + H ₂	g			3279	3278	+1			1
	t	940	2328	3267	3266	-1			"
SF ₆ + O ₂	t	940	1552	2492	2491	-1			"
SF ₆ + H ₂	t	947	4150	5097	5100	+3			7
	t	615	4150	4765	4762	-3			"
	g	947	8075	9022	9015	-7			32
CF ₄ + N ₂	t	1275	2327,5	3602,5	3602	-0,5			1
CF ₄ + O ₂	t	1275	1552	2827	2826	-1			1, 6
	t	1258	1552	2810	2807	-3			6
CF ₄ + H ₂	t	1267	4159	5426	5430	+4			7
	t	633	4159	4792	4793	+1			"
	g	1267	8075	9342	9330	-12			32
CS ₂ + Br ₂	t	1510	306	1816	1807	-9	1204	1204	0 29, 30
CS ₂ + J ₂	t	1515	213	1728	1710	-18	1302	1307	+5 "
CS ₂ + OCl ₄	t	1515	217	1732	1724	-8			30
	t	1515	313	1828	1834	+6			"
	t	1515	459	1974	1980	+6			"
CS ₂ + TiCl ₄	t	1515	385	1900	1905	+5			"
	t	1515	496	2011	2020	+9			"
CS ₂ + SnBr ₂	t	1515	220	1735	1735	0	1295	1303	+8 "
	t	1515	279	1794	1794	0	1236	1225	-11 "
CS ₂ + SnJ ₄	t	1515	?	?	1732		?	1290	"
CS ₂ + SbCl ₅	t	1515	182	1697	1692	-5			"
	t	1515	365	1871	1877	+6			"
	t	1515	399	1914	1920	+6			"
CS ₂ + S ₈	t	1516	150	1668	1668	0	1364	1340	-24 36
	t	1516	217	1734	1743	+9	1298	1312	+14 "
	t	1516	475	1991	1980	-11			"
CS ₂ + P ₄	t	1516	465	1981	1970	-11			"
CS ₂ + CS ₂	t	1512	392	1904	1903	-1			"
	t	1512	656	2168	2174	+6	856	873	+17 "

TABLICA II (nastavak)

A + B	ν_a cm ⁻¹	ν_b cm ⁻¹	$\nu_a + \nu_b$		Δ	$\nu_a - \nu_b$		Δ	lite- ratura
			izrač.	nadjeno		izrač.	nadjeno		
b) Polarno - nepolarne smеше									
HCl + H ₂	g	2886	4155	7041	7050	+9			15, 16
HBr + H ₂	g	2559	4155	6714	6720	+6			"
NF ₃ + H ₂	t	1032	4155	5187	5185	-2			7
	t	906	4155	5061	5060	-1			"
CCl ₂ F ₂ + H ₂	t	1095	4145	5240	5236	-4			"
	t	1152	4145	5297	5296	-1			"
	t	915	4145	5060	5058	-2			"
CS ₂ + JBr	t	1515	266	1781	1761	-20	1249	1254	+6 30
CS ₂ + PCl ₃	t	1515	190	1705	1696	-9			"
	t	1515	258	1773	1773	0			"
	t	1515	484, 511	1999, 2026	2020	-21; +6			"
CS ₂ + PBr ₃	t	1515	162	1677	1673	-4			"
	t	1515	380, 400	1895, 1915	1891	-4; -16			"
CS ₂ + S ₂ Cl ₂	t	1515	203	1718	1717	-1			"
	t	1515	242	1757	1765	+8			"
	t	1515	445	1960	1962	+2			"
CS ₂ + S ₂ Br ₂	t	1515	355	1870	1867	-3	1160	1160	0
	t	1515	200	1715	1703	-12	1315	1312	-2
	t	1515	172	1687	1685	-2	1343	1333	-10
CS ₂ + SOCl ₂	t	1515	191	1706	1716	+10			"
	t	1515	283	1798	1807	+9			"
	t	1515	343	1858	1863	+5			"
	t	1515	443	1958	1950	-8			"
	t	1515	488	2003	2003	0			"
CS ₂ + CHCl ₃	t	1515	262	1777	1785	+8			"
	t	1515	367	1882	1873	-9			"
	t	1515	3019	4534	4525	-9			"
CS ₂ + CHBr ₃	t	1515	3022	4537	4533	-4			"
CS ₂ + PSCL ₃	t	1515	168	1683	1683	0			"
	t	1515	244	1759	1764	+5			"
	t	1515	429	1944	1945	+1			"
CS ₂ +CCl ₃ SCl	t	1515	216	1731	1732	+1			"
	t	1515	293	1808	1807	-1			"
	t	1515	336	1851	1852	+1			"
	t	1515	451	1966	1965	-1			"

ТАБЛИЦА II (nastavak)

A + B		ν_a cm ⁻¹	ν_b cm ⁻¹	$\nu_a + \nu_b$		Δ	literatura
				israđ.	nađjeno		
c) Polarno - polarne smеше							
CHCl ₃ + SO ₂ Cl ₂	t	3019	1412	4431	4425	-6	30
CHBr ₃ + SO ₂ Cl ₂	t	3022	1412	4434	4430	-4	"
HCl + HCl	đ	2725	2725	5450	5465	+15	39
CH ₃ OH + CH ₃ OH	t	3157	3157	6314	6280	-34	5
CD ₃ OH + CD ₃ OH	t	3340	3340	6680	6600	"	"
C ₂ H ₅ OH + C ₂ H ₅ OH	đ	3195	3195	6390	6390	0	3
C ₂ D ₅ OH + C ₂ D ₅ OH	đ	2388	2388	4776	4770	-6	"
C ₆ H ₅ OH + C ₆ H ₅ OH	đ	3180	3180	6360	6330	-30	"
C ₆ D ₅ OD + C ₆ D ₅ OD	đ	2378	2378	4756	4745	-11	"
1-C ₃ H ₇ OH + 1-C ₃ H ₇ OH	đ	3225	3225	6450	6428	-22	"
1-C ₃ D ₇ OH + 1-C ₃ D ₇ OH	đ	3224	3224	6448	6430	-18	"
1-C ₃ D ₇ OD + 1-C ₃ D ₇ OD	đ	2403	2403	4806	4798	-8	"
1-C ₃ H ₇ OD + 1-C ₃ H ₇ OD	đ	2403	2403	4806	4800	-6	"
1-C ₄ H ₉ OH + 1-C ₄ H ₉ OH	đ	3250	3250	6500	6483	-17	"
1-C ₄ H ₉ OD + 1-C ₄ H ₉ OD	đ	2427	2427	4854	4832	-22	"
n-C ₄ H ₉ OH + n-C ₄ H ₉ OH	đ	3188	3188	6376	6355	-21	"
C ₄ D ₉ OH + C ₄ D ₉ OH	t	3250	3250	6500	6473	-27	5
CHCl ₃ + CD ₃ CN	t	3023	2264	5287	5287	0	9
CHCl ₃ + (CD ₃) ₂ CO	t	3020	1702	4722	4720	-2	"
CHCl ₃ + (CD ₃) ₂ SO	t	2976	1037	4013	4004	-9	"
(CH ₃) ₂ CO + H ₂ O	t				6540		10
CD ₃ CN + H ₂ O	t	2267	3544	5811	5804	-7	9
	t	2267	3629	5896	5883	-13	"
CD ₃ CN + HDO	t	2267	3577	5844	5836	-8	"
CD ₃ CN + D ₂ O	t	2267	2593	4860	4859	-1	"
	t	2267	2698	4965	4961	-4	"
CHCl ₃ + H ₂ O	t	3020	3604	6624	6632	+8	11
CHCl ₃ + D ₂ O	t	3020	2638	5658	5663	+5	"
CDCl ₃ + H ₂ O	t	2254	3604	5858	5863	+5	"
CDCl ₃ + D ₂ O	t	2254	2638	4892	4895	+3	"

односно за вишеатомске молекуле:

$$\mu = \mu_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_{ai}} \right)_0 q_{ai} + \sum_j \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_{bj}} \right)_0 q_{bj} + \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q_{ai}^2} \right)_0 q_{ai}^2 + \frac{1}{2} \sum_j \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q_{bj}^2} \right)_0 q_{bj}^2 + \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q_{ai} \partial q_{bj}} \right)_0 q_{ai} q_{bj}. \quad (2)$$

Индекс „0” значи да коефицијенте треба узети за равнотежне услове када су нормалне координате равне нули. Први чланови једначина (1) и (2) одговорни су за појаву ротационих спектра молекула А и В, ако су они забра-

њени за изоловане молекуле. Други и трећи чланови узрокују основне вибрационе индуковане прелазе. Четврти и пети чланови описују индуковане више хармонике молекула А и В. Последњи, шести чланови одговорни су за појаву симултаних вибрационих прелазе.

Пошто су нормалне координате периодичке функције фреквенције ν и времена, t , члан $(\partial^2 \mu / \partial q_a \partial q_b)_0 q_a q_b$ може се написати као

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q_a \partial q_b} \right)_0 \sin 2\pi \nu_a t \cdot \sin 2\pi \nu_b t = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q_a \partial q_b} \right)_0 [\cos 2\pi (\nu_a + \nu_b) t + \cos 2\pi (\nu_a - \nu_b) t].$$

Аналоган израз се добива и за члан $\sum_i \sum_j (\partial^2 \mu / \partial q_{ai} \partial q_{bj})_0 q_{ai} q_{bj}$. У њима се јављају зборови и разлике фреквенција ν_a и ν_b , тако да

$$\nu_{ab} = \nu_a \pm \nu_b \text{ односно } \nu_{ab} = \nu_{ai} \pm \nu_{bj}.$$

Прелазии овог типа апсорбују по један светлосни квант који изазива промену вибрационе енергије код оба молекула.

Поред индукције диполом, могуће су такође индукције квадруполима^{33,34,37} и вишим мултиполима са аналогним прилазима проблему*. Један део интеракције се мора приписати и силама прекривања⁸.

4. ПРАВИЛА ИЗБОРА

Правила избора за појаву симултаних вибрационих трака разматрали су Colpra и Ketelaar¹², Hooge и Ketelaar²⁵, Galatry и Vodar²² као и Мухтаров²⁸.

На основу разматрања у претходном поглављу, пошто се у изразима (1) и (2) појављују само промене диполних момената (услов за агсорпцију зрачења) а не и промене поларизабилности (услов за настанак раманског расејавања), може се закључити да ће се симултани прелазии манифестовати само у инфрацрвеним спектрима. У разматрању се јављају три случаја.

А. Полази се, као и код постављања једначина (1) и (2), од диполног момента молекула А:

$$\mu_a = \mu_a^0 + (\partial \mu_a / \partial q_{ai})_0 q_{ai} + \dots \quad (3)$$

и од поларизабилности молекула В:

$$\alpha_b = \alpha_b^0 + (\partial \alpha_b / \partial q_{bj})_0 q_{bj} + \dots \quad (4)$$

При приближавању молекула, електрично поље молекула А индукује у молекулу В диполни моменат сразмеран производу $\mu_a \alpha_b$. Вредност овог производа се може добити множењем једначина (3) и (4), при чему се уз производ $q_{ai} q_{bj}$ добија коефицијенат

$$(\partial \mu_a / \partial q_{ai})_0 (\partial \alpha_b / \partial q_{bj})_0.$$

* Хронолошки је интеракција квадруполоа теоријски обрађена пре диполарне.

Да би се јавио спектар симултаних прелаза, овај производ треба да буде различит од нуле. Први члан представља у ствари услов за појаву апсорпционог спектра а други раманског спектра, под условом да су различити од нуле. Другим речима, може се закључити да фреквенција ν_a треба да буде инфрацрвено-активна а фреквенција ν_b рамански активна. Такође се може закључити да није неопходно да молекула А поседује стални диполни момент.

В. Разматра се случај када молекула А поседује квадруполни момент Q_a , који се може у функцији нормалних координата представити на следећи начин:

$$Q_a = Q_a^0 + (\partial Q_a / \partial q_{at})_0 q_{at} + \dots \quad (5)$$

док је зависност поларизабилности дата једначином (4). Као и у претходном случају, множењем једначина (4) и (5) добива се производ

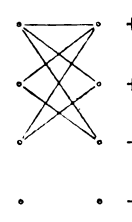
$$(\partial Q_a / \partial q_{at})_0 (\partial \alpha_b / \partial q_{bt})_0.$$

Квадруполни момент се у односу на симетријске операције понаша као и поларизабилност. Значи да је појава симултаних прелаза у инфрацрвеном спектру у овоме случају условљена раманским активностима обе фреквенције ν_{at} и ν_{bt} .

С. Силе прекривања (одбијања) могу изазвати индуковани диполни момент. Када су и ν_{at} и ν_{bt} забрањени у раманском спектру, или када је једна од фреквенција ν_{at} и ν_{bt} забрањена у оба спектра, симултани прелаз се не може остварити по механизмима А и В. У оваквим случајевима симултани вибрациони прелаз би могао бити изазван само силама прекривања. Овакви прелази још нису запажени.

На слици 3 схематски су представљена правила избора²⁵ за случајеве у којима је узрок појављивања индуковани диполни момент.

ν_{ai}		ν_{bj}	
Раман	ИЦ	Раман	ИЦ
+	+	+	+
+	-	+	-
-	+	-	+
-	-	-	-



Слика 3. Правила избора за симултане прелазе у инфрацрвеном спектру (случај А). Са + су означене активне вибрације, са — неактивне (забрањене). Дозвољени симултани прелази означени су дужицима линијама (лит. 25)

5. ИНТЕНЗИТЕТИ

Код компримованих гасова апсорпциони коефицијент, a , симултане траке¹² је функција фреквенције, ν , и густине компонената, n_a и n_b :

$$a(\nu, n_a, n_b) = -\frac{1}{l} \ln T, \quad (6)$$

где је l оптичка дебелина слоја а T — транспаренција. Интегрални апсорпциони коефицијент, A , симултане траке је према томе

$$A(n_a, n_b) = \int a(\nu, n_a, n_b) d\nu.$$

У случају интеракције гасова нађено је експериментално да је интензитет приближно сразмеран производу густина компонената^{1,12,28}, тј.

$$A(n_a, n_b) = \Gamma n_a \cdot n_b$$

где је Γ бинарни апсорпциони коефицијент.

Када у симултаном прелазу учествује једна фреквенција дозвољена у раманском и једна дозвољена у инфрацрвеном спектру, интензитет симултане траке, A , са фреквенцијом ν_{ab} , биће одређен релацијом до које су дошли Colpa и Ketelaar¹²:

$$A = A_a \frac{\nu_{ab}}{\nu_a} n_b \frac{h}{mc \nu_b} \frac{1}{\pi} \left\{ (\alpha_b')^2 + \frac{2}{9} (\Delta_b')^2 \right\} \int g(r) r^{-4} dr,$$

где је A_a интегрални апсорпциони коефицијент инфрацрвене траке са фреквенцијом ν_a , n_b је густина компоненте В изражена бројем молекула на cm^3 , m је редукована маса молекула В, α_b' је извод средње поларизабилности, Δ_b' је извод анизотропије тензора поларизабилности а $g(r)$ је радијална функција расподеле која има приближни облик $\exp[-\varphi_{ab}(r)/kT]$, где је $\varphi_{ab}(r)$ потенцијалска функција бинарне интеракције. Из овог израза се може закључити да је интензитет симултане траке сразмеран интензитету инфрацрвено-активне компоненте.

Ахмеджанов и Булаџин¹ су касније предложили нешто измењени облик ове релације за интензитет:

$$A = A_a [(v_a + v_b)/v_a] n_b^2 [\langle 1 | \alpha_b | 0 \rangle^2 + \frac{2}{9} \langle 1 | \gamma_b | 0 \rangle^2] 4\pi \int_0^\infty g(r) r^{-4} dr$$

где су $\langle 1 | \alpha_b | 0 \rangle$ и $\langle 1 | \gamma_b | 0 \rangle$ вибрациони матрични елементи сферичног дела средње поларизабилности $\bar{\alpha}_b$ и анизотропије тензора поларизабилности. Остале ознаке имају исто значење и у претходном случају.

Односе интензитета симултаних трака разлике и трака збира дефинисали су Нооге и Ketelaar²⁵ на следећи начин:

$$I_-/I_+ = \frac{\nu_a - \nu_b}{\nu_a + \nu_b} \exp(-h\nu_b/kT). \quad (9)$$

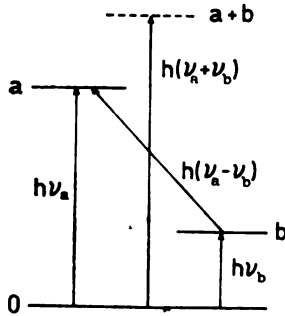
Ова је релација проверена на више разних раствора³⁰.

Пошто је интензитет траке разлике везан за насељеност нивоа ν_b , што се схематски види у слици 4, температурска зависност дата једначином (9) требало би да се у првој апроксимацији одрази само на траку разлике. Ипак, при промени температуре смеше, рецимо при хлађењу, долази до њене контракције. Утицај овога биће двојак. Прва последица приближавања молекула

је пораст величине интеракције, која зависи од r^{-6} . Друга, мање изражена појава је чињеница да контракција доводи више молекула у оптички пут, што повећава интензитет сразмерно r^{-3} . Оба ефекта доводе до релације²⁶

$$I_{T1}/I_{T2} = (V_{T1}/V_{T2})^{-3},$$

где је V моларна запремина. Ова релација, проверена на примеру смеше $\text{CS}_2 + \text{Br}_2$, даје прилично добро слагање са експериментом: уместо израчунатог односа за температуре $-78,5$ и $+28^\circ\text{C}$ од 1,52, нађено је 1,44.



Слика. 4. Схема настанка трака збирова и разлика у симултаним прелазима

Односи интегралних интензитета двеју симултаних трака индукованих активним вибрацијама n и m молекула растварача, дати су⁷ изразом

$$\frac{A_n^{ab}}{A_m^{ab}} = \frac{A_n^a}{A_m^a} \cdot \frac{(A_n^a + \nu^b) \nu_m^a}{(\nu_m^a + \nu^b) \nu_n^a},$$

где су A_n^a и A_m^a интегрални интензитети апсорпције траке вибрација ν_n^a и ν_m^a . Релација је проверена у четири разна раствора водоника и слагање је задовољавајуће⁷.

6. КРИТЕРИЈУМИ ЗА ИДЕНТИФИКАЦИЈУ

Због свог специфичног порекла симултане траке можемо по више особености разликовати од обичних инфрацрвених трака. Аутори рада 36 дефинисали су следеће критеријуме које симултана трака треба да задовољи:

- Трака не треба да припада ни једној од компонената раствора, када је у чистом стању;
- Максимални релативни интензитет трака треба да се појави код моларног односа компонената од приближно 1 : 1;
- Релативни интензитет траке треба да опада са разблаживањем другим растварачем⁴;
- Интензивнија компонента збира треба да буде праћена појавом слабије траке разлике на одговарајућој фреквенцији [када је то експериментално остварљиво, тј. када је ν_b довољно мало а температура довољно висока, према једн. (9)];

е) При хлађењу смеше трака збира треба да покаже изванредан пораст интензитета [према једн. (10)];

ф) При хлађењу смеше трака разлике треба да губи интензитет према Boltzmann-овом фактору за нижу фреквенцију комбинације [једн. (9)];

Поред овога, ако се ради о водоничном једињењу, могла би се додати и провера деутеризацијом. Ова супституција доводи до значајног помака свих прелаза у којима учествује атом водоника. На тај начин понављање појављивања симултаних трака на аналогним фреквенцијама представља поуздан доказ за порекло симултане траке. (Пример овакве анализе дат је у табlici I).

7. ДИСКУСИЈА И ЗАКЉУЧЦИ

Појава симултаних вибрационо-вибрационих прелаза у великој је мери аналогна са појавом раманског расејавања. Код оба феномена срећемо се са прелазима који се јављају на таласним бројевима који су већи или мањи за исти износ од једне јаче, централне линије (траке). Код симултаних прелаза то је јака инфрацрвена трака, у раманском спектру то је рејлијевска линија. Теоријско извођење је такође далекосежно аналогно у полукласичном прилазу. Односи интензитета трака разлика и збира су такође у доброј мери аналогни у оба случаја. Разлика код раманског спектра у односу на једн. (9) је једино у томе што се у изразу за однос интензитета антистоксовских и стоксовских линија јавља четврти степен израза $(\nu_a - \nu_b)/(\nu_a + \nu_b)$, што је и нормално за емисију светлости, као и чињеница да улогу стоксовских линија играју траке збирова и обрнуто.

Док су у раманским спектрима збирова и разлике рејлијевске и стоксовске (антистоксовске) фреквенције увек веома прецизно дефинисани, тј. њихова растојања у таласним бројевима увек *тачно* дају фреквенцију вибрације молекула, код симултаних трака ово изгледа да је ретко случај. Како се из података таблице II лако може видети, потпуно слагање између експеримента и теоријског предвиђања је пре изузетак но правило. С обзиром на чињеницу да су симултане траке обично малог интензитета и релативно широке, један број одступања би се без сумње могао приписати грешкама мерења положаја трака у спектру*. С друге стране, подаци за израчунавање положаја симултаних трака потичу од спектра чистих супстанција у извесном броју случајева, док је исправно рачунати само са фреквенцијама добивеним за раствор исте концентрације, који је дао симултани спектар. (Пренебрегање овога довешће по правилу до израчунатих фреквенција које су *мање* од исправних, тј. привидно одступање, како је то чињено у табlici II, биће *позитивно*).

И сасвим површна статистичка анализа одступања података таблице II говори да она можда и нису случајна. Код све три категорије интерагујућих супстанција, неполарно — неполарних, неполарно — поларних и поларно — поларних, запажа се појава претежно *негативних* одступања. Ово је

* Пошто у много случајева симултане траке постају видљиве тек пошто се спектар компонената елиминише компензацијом чистим супстанцијама, лако је могуће јављање „лажних“ трака у спектру као и деформисања симултаних. Ово настаје због разлика у спектрима чисте и растворене компоненте.

нарочито изражено у последњој категорији. Како је у претходним поглављима показано, теорија не предвиђа овакве могућности, аналогно раманском спектру. До данас, сем квалитативне опаске у раду 36, овој појави није дато теоријско тумачење. Аутори поменутог рада полазе од следећих поставки. Пошто су симултане траке последице интеграјућих молекула на изузетно малом растојању, тј. спектар релативно малог броја таквих молекула у смеси, они не могу задржати фреквенције просечних молекула смеси, па одступања од простог модела чак и треба очекивати. Ово би било у складу са чињеницом да појачана међумолекулска интеракција, нпр. прелазак паре у течност или грађење адисионих комплекса, у највећем броју случајева води до смањења вибрационих фреквенција молекула.

На основу изложеног експерименталног и теоријског материјала може се на крају рећи да је појава симултаних прелаза у инфрацрвеним спектрима пре правило но изузетак, па у интерпретацији спектра компримованих гасова и кондензованих стања, и нарочито у спектрима смеша, о овоме треба водити рачуна. С друге стране, у случајевима када из разних разлога није могућно добити рамански спектар, нпр. због обојености супстанције или њене фотохемијске нестабилности, инфрацрвени симултани прелази могли би дати жељену информацију.

ИЗВОД

Дат је преглед литературе о вибрационо-вибрационим симултаним прелазима у инфрацрвеним спектрима. Поред кратких прегледа теоријских основа, правила избора, интензитета, као и критеријума за идентификацију ових трака, приказани су и експериментални резултати. Обрађено је око 100 случајева јављања ове врсте трака у компримованим гасовима, течностима и чврстим телима. Дискутовани су разлози за неслагање теорије и експеримента.

S U M M A R Y

SIMULTANEOUS VIBRATIONAL TRANSITIONS IN INFRARED SPECTRA

DUŠAN M. MARKOVIĆ and SLOBODAN V. RIBNIKAR

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade

A literature review is given on vibrational-vibrational simultaneous transitions in the infrared spectra. A brief review of theoretical foundations of the effect, the selection rules, intensities, and criteria of identification are presented. About 100 cases of observations of simultaneous bands in compressed gases, liquids, and solids are tabulated. Causes of discrepancies between theory and experiment are discussed. 43 references.

(Received 10 July 1977; revised 24 November 1977)

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Akhmedzhanov, M. O. Bulanin, *Chem. Phys. Letters*, **24**, 218 (1974)
2. E. J. Allin, W. F. J. Hare, R. E. MacDonald, *Phys. Rev.*, **96**, 554 (1955)
3. M. Asselin, C. Sandory, *J. Chem. Phys.*, **52**, 6130 (1970)
4. В. В. Берцев, Т. Д. Коломийцова, Н. М. Циганенко, *Опт. и спектроск.*, **37**, 463 (1974)
5. S. Bourdéron, C. Sandorfy, *J. Chem. Phys.*, **59**, 2527 (1973)
6. M. O. Bulanin, *J. Mol. Struct.*, **19**, 59 (1973)
7. М. О. Буланин, М. Г. Мельник, *Опт. и спектроск.*, **23**, 504 (1967)
8. J.-P. Bouanich, B. J. Roffey, H. L. Welsh, in Ref. 23, p. 563
9. A. Burneau, J. Corset, *J. Chem. Phys.*, **56**, 662 (1972)
10. A. Burneau, J. Corset, *Ibid.*, **58**, 5188 (1973)
11. G. R. Choppin, J. R. Downey, Jr., *Spectrochim. Acta*, **30A**, 43 (1974)
12. J. P. Colpa, J. A. A. Ketelaar, *Physica*, **24**, 1035 (1958)
13. J. P. Colpa, J. A. A. Ketelaar, *Mol. Physics*, **1**, 14 (1958)
14. E. U. Condon, *Phys. Rev.*, **41**, 759 (1932)
15. R. Coulon, J. Robin, B. Vodar, *Compt. rend.*, **240**, 956 (1955)
16. R. Coulon, Vu Hai, *Ibid.*, **245**, 2247 (1957)
17. M. F. Crawford, H. L. Welsh, J. L. Locke, *Phys. Rev.*, **75**, 1607 (1949)
18. M. F. Crawford, H. L. Welsh, J. C. F. MacDonald, *Ibid.*, **80**, 469 (1950)
19. R. E. Danielson, *Astrophys. J.*, **192**, L107 (1974) [*C.A.*, **81**, 144038p (1974)]
20. J. Fahrenfort, J. A. A. Ketelaar, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1631 (1954)
21. В. Н. Филимонов, *Усп. физ. наук*, **69**, 565 (1959)
22. L. Galatry, B. Vodar, *Compt. rend.*, **240**, 1072 (1955)
23. M. Grossmann, S. G. Elkomoss, J. Ringeisen (Editors), „*Molecular Spectroscopy of Dense Phases*“, Elsevier, Amsterdam—New York 1976
24. W. F. J. Hare, E. J. Allin, H. L. Welsh, *Phys. Rev.*, **99**, 1887 (1955)
25. F. N. Hooge, J. A. A. Ketelaar, *Physica*, **23**, 423 (1957)
26. J. A. A. Ketelaar, *Nuovo Cimento*, Suppl. 3, 1955, p. 763
27. J. A. A. Ketelaar, *Rec. trav. chim.*, **75**, 857 (1956)
28. J. A. A. Ketelaar, *Spectrochim. Acta*, **14**, 237 (1959)
29. J. A. A. Ketelaar, F. N. Hooge, *J. Chem. Phys.*, **23**, 749, 1549 (1955)
30. J. A. A. Ketelaar, F. N. Hooge, *Rec. trav. chim.*, **76**, 529 (1957)
31. J. A. A. Ketelaar, F. N. Hooge, G. Blasse, *Ibid.*, **75**, 220 (1956)
32. J. A. A. Ketelaar, R. P. H. Rettschnick, *Z. Physik*, **173**, 101 (1963)
33. J. van Kranendonk, R. B. Bird, *Phys. Rev.*, **82**, 964 (1951)
34. J. van Kranendonk, R. B. Bird, *Physica*, **17**, 953, 968 (1951)
35. A. R. W. McKellar, H. L. Welsh, *Can. J. Phys.*, **52**, 1082 (1974)
36. D. M. Marković, S. R. Stojković, S. V. Ribnikar, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **42**, 493 (1977)
37. M. Mizushima, *Phys. Rev.*, **76**, 1268 (1949); **77**, 149 (1950)
38. Ч. К. Мухтаров, *Опт. и спектроск.*, **6**, 168 (1959)
39. A. Ron, D. F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1129 (1963)
40. H. L. Welsh, M. F. Crawford, J. L. Locke, *Phys. Rev.*, **76**, 580 (1949)
41. H. L. Welsh, M. F. Crawford, J. C. F. MacDonald, D. A. Chisholm, *Ibid.*, **83**, 1264 (1951)

СПИНОДАЛНО РАЗЛАГАЊЕ И НУКЛЕАЦИЈА КАО МОГУЋИ МЕХАНИЗМИ РАЗДВАЈАЊА ФАЗА

ЉИЉАНА РАДОЊИЋ

Технолошки факултет Универзитета у Новом Сагу, 21000 Нови Сад

(Примљено 10. фебруара 1977; ревидирано 21. октобра 1977)

1. Увод
2. Термодинамика разлагања фаза
3. Кинетика и механизам разлагања фаза
 - 3.1 Метастабилна област
 - 3.2 Нестабилна област
 - 3.3 Поређење нуклеације и спинодалног разлагања
4. Експериментални резултати проучавања разлагања фаза
 - 4.1 Кристални системи
 - 4.2 Некристални системи (стакла)
Додатак

1. УВОД

Од недавно је постало јасно да многа вишеккомпонентна стакла, за која се раније претпостављало да су једнофазни системи, представљају у субмикронским размерама нехомогене системе. Нехомогеност састава се јавља и у опалесцентном и у провидном стаклу. Она је последица раздвајања фаза (у размерама реда величине 5 до 50 nm) која се јавља при термичкој обради стакла. Пошто се јавља на веома малим размерима, фазно раздвајање у стаклима откривено је тек после коришћења електронског микроскопа у истраживањима микроструктуре стакла.

После појаве Саhn-ове теорије¹ спинодалног разлагања фаза, механизам разлагања фаза је постао централни проблем у истраживањима материјала.

Још 1877. године, Gibbs је дао термодинамичке основе и нуклеације и спинодалне криве. Међутим, скоро читавих педесет година после Gibbs-а¹, теорија нуклеације је била заборављена и сви добри уџбеници термодинамике из тог доба третирали су само спинодалну криву. Идеја спинодалног разлагања је била једноставна и логична и била је прихваћена као део ригорозног третирања термодинамике метастабилних фаза (али скоро нико, у то време, није покушавао да је и експериментално потврди). Спинодална теорија се све мање помињала све док 1925. године, Volmer и Weber нису поново оживели теорију нуклеације. После тога, спинодална теорија је била готово потпуно напуштена. Као да је била потпуно заборављено да у логици њиховог иницијатора, Gibbs-а, и нуклеација и спинодални процес имају своје место и да постоје логична правила када се свака од њих јавља.

После Volmer-а и Weber-а, нуклеација је и теоријски и експериментално знатно напредовала и ретко је ко и помишљао да то није једини могући начин трансформисања фазе, све док 1951. године Bogelius¹ није приметио да није могуће користити теорију нуклеације за објашњење трансформације која се јавља у систему Al-Cu, при његовом хлађењу у близини спинодалне криве. A Guinier¹ је 1956. године приметио да у почетку раздвајања чврстог раствора Al-Cu не постоје прави преципитати већ су то мале нехомогености саставе, које је он назвао зоне (и данас се овај израз среће у литератури). Касније су се појавили и експериментални докази о појави модулисане структуре (реда величине 10 nm) при термичкој обради металних чврстих раствора. Hillert² је дао једнодимензионални модел стварања модулисане структуре, решавањем дифузионе једначине. Коначно решење проблема спинодалног разлагања за тродимензионални случај, дао је проф. Sahn 1958³⁻⁵, после детаљног проучавања природе међуфазне границе и стварања модела за дифузиону међуфазну границу и промену слободне енергије у хетерогеним системима^{6,7}. Међутим, ова теорија се тешко прихвата, вероватно због устаљеног начина мишљења, лакшег схватања процеса нуклеације нове фазе а и због експерименталних тешкоћа да се недвосмислено докаже механизам разлагања чврстог раствора.

У ствари теорија спинодалног разлагања и нуклеација представљају два аспекта истог феномена и потпуно дефинисање спинодалног процеса, како је то Sahn дао, представља прву степеницу и у разумевању саме нуклеације и у дефинисању границе применљивости теорије класичног нуклеуса. Претпоставка нуклеационе теорије да ембрион нуклеуса има особине макроскопске честице, њена је основна слабост. Теорија спинодалног разлагања не садржи двосмислене претпоставке и има општији карактер.

Проблеми који се данас срећу у вези са овим двема теоријама, су да се све чешће у литератури наводе експериментални докази о појави спинодалног разлагања у проучаваним системима и наравно оштра критика ових радова од присталица класичне нуклеационе теорије. Као што је раније фазно раздвајање било искључиво објашњавано нуклеацијом, данас се већина фазних раздвајања тумачи спинодалним процесом. Ова конфузија ће постојати све док се не нађе метода којом се недвосмислено може одредити механизам којим се фазе раздвајају у датом систему.

Овај рад има за сврху да најпре изнесе неке термодинамичке, опште познате принципе немешљивости фаза, што чини праву основу разматрања кинетике и механизма процеса раздвајања фаза у једнофазном систему, механизмом нуклеације нове фазе и спинодално. Ова два процеса су поређена и дати су само неки основни принципи односно, нови појмови спинодалне теорије. За детаље спинодалне теорије треба погледати оригиналне, Sahn-ове радове^{3-5,8} и неке изванредне, прегледне радове о спинодалној теорији⁹⁻¹¹. На крају су дати неки примери система у којима је утврђено да долази до спинодалног раздвајања фаза. Детаљније је разматрано раздвајање фаза у стаклима због једноставнијег проучавања једног сложеног феномена, као што је спинодално разлагање у изотропним срединама. Ради потпуности излагања, дати су и неки примери спинодалног раздвајања у анизотропним системима.

Циљ овог рада је и да се поређењем две теорије, указивањем на проблеме у њиховом проучавању, скрене пажњу на једно данас изванредно активно поље истраживања.

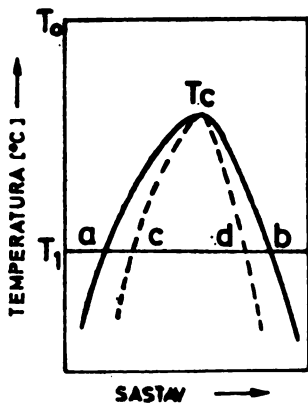
2. ТЕРМОДИНАМИКА РАЗЛАГАЊА ФАЗА

Постојање фазе у метастабилном стању није неуобичајена појава у природи. Још је Gibbs, увођењем појмова нуклеације и спинодалне криве у својим класичним термодинамичким разматрањима, дао услове за постојање метастабилне равнотеже.

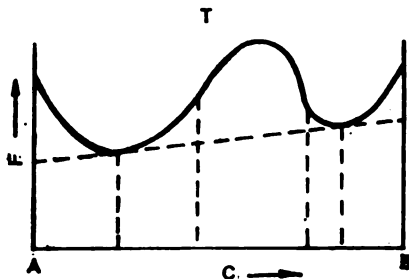
Стабилност је релативна особина система. Један систем може да буде стабилан у односу на одређене особине али нестабилан или метастабилан у односу на своје друге особине. Да би се дефинисала стабилност чврстог раствора мора се увести одређена врста механичког ремећења те стабилности (нпр. нехомогеност састава у једном савршеном чврстом раствору). Посматрајмо две врсте флукуација у једном раствору: појаву бесконачно малог дела нове фазе, која је стабилнија од првобитне, и појаву бесконачно малих флукуација састава, које обухватају читаву запремину раствора. Ако је површински напон позитиван, тада је дата фаза метастабилна у односу на бесконачно мале флукуације састава. Да би се она учинила нестабилном, потребне су коначне флукуације састава. Ове коначне флукуације састава се називају нуклеуси. Процентом њихове величине и вероватноћом њихове појаве бави се теорија нуклеације.

Неопходан услов стабилности дате фазе је: $d\mu/dc > 0$, тј. да хемијски потенцијал компоненте, μ , расте са порастом концентрације, c , те компоненте. У неким системима постоји температура (која је функција састава) где овај неопходан услов стабилности престаје да важи. Ова граница стабилности се назива спинодал. Испод спинодалне криве, једнофазни систем је нестабилан на бесконачно мале флукуације састава и почиње да се разлаже у две одговарајуће фазе које се разликују само по саставу. Ово се јавља спонтано и није потребно да се створи нуклеус фазе (ни активациона енергија) пошто фаза није метастабилна већ нестабилна. Новонастале фазе могу да буду метастабилне у односу на стабилније фазе и подвргавају се даљем критеријуму за метастабилност (по Gibbs-у, да је $d^2F/dc^2 > 0$).

Посматрајмо један биначни систем који има област где се фазе не мешају, слика 1. Немешљивост фазе се може наћи у сваком систему, на довољно ниској температури, ако је топлота мешања (растварања), ΔH , позитивна (или ако

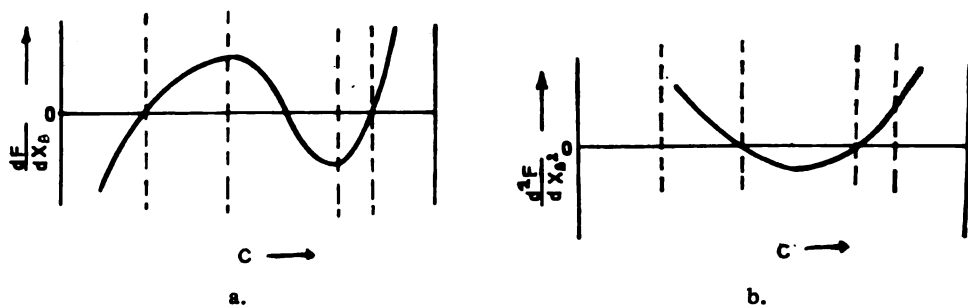


Слика 1. Део фазног дијаграма који показује немешање две фазе.



Слика 2. Слободна енергија у односу на састав на $T < T_c$, за систем где је $\Delta H > 0$.

је локално позитивна). Промена Helmholtz-ове слободне енергије, F , за температуру, T , испод T_c , дата је на слици 2. На слици 3 је приказана промена првог и другог извода слободне енергије у функцији концентрације.



Слика 3. (а) Први извод слободне енергије према саставу на $T < T_c$ (на слици 1 то је T_1); (б) Други извод слободне енергије према саставу на $T < T_c$.

Нормално је крива $F - c$, у једнофазном систему, једна континуална, конкавна крива. Са опадањем температуре, крива $F - c$ се подиже за величину: $\partial F / \partial T = -S$ и постаје све мање конкавна (исправља се) да би на некој температури $T < T_c$ имала облик као на слици 2 (јавља се и негативна кривина — конвексност. Тачке превоја на кривој $F - c$ (или математички речено геометријско место тачака), за бинарне течности, дефинишу спинодалну криву, која задовољава услов:

$$d^2F/dc^2 = 0 \quad (1)$$

тј полупречник кривине једнак је нули. Испод T_c је нестабилна област и ако је функција слободне енергије позитивна, онда мора да постоје тачке превоја на кривој $F - c$, тј. места где је $d^2F/dc^2 = 0$.

Метастабилна област се налази између спинодалне криве и фазне границе. Ако се један растоп хлади до метастабилне области фазног дијаграма, до раздвајања фаза ће доћи ако нова фаза може да нуклеише. Ако не може да нуклеише, она остаје као метастабилна фаза (нпр. ако је процес веома спор због ниске температуре). Ако се пак хлађење врши до нестабилне области, испод спинодалне криве, систем ће континуално снижавати слободну енергију континуалном променом састава, све док се не створе две фазе равнотежног састава.

Код кристалних материјала, кохерентни напон стабилише растоп и спинодална крива може да буде потиснута наниже (у односу на криву немешања) за неколико стогина степени, као што је то случај у систему Au-Ni. Због тога је кохерентна спинодална крива, у еластично-изотропним системима, дата једначином:

$$d^2F/dc^2 + 2\eta^2 Y = 0 \quad (2)$$

а не једначином 1. У овој једначини Y је Јунгов модул, η је фракциона промена параметра решетке по јединици промене састава. Нажалост, данас не постоје фазни дијаграми који садрже и метастабилне фазе (изузетак је дијаграм Fe-C).

У дијаграмима стања су дате само ненапрегнуте фазе и мада је познато да метастабилне фазе могу бесконачно дуго да егзистирају. Због овога је прилично отежано проучавање границе метастабилности.

Раздвајање фаза у нестабилној области фазног дијаграма врши се спонтано (без нуклеације) и континуално. У овој области растоп је нестабилан и на флукуације мале таласне дужине, λ . Испод саме спинодалне криве пак (област којој ни једна теорија не одговара), растоп је стабилан на флукуације мале таласне дужине, λ , али је нестабилан на флукуације које захватају читаву запремину материјала где је пораст градијента површинске енергије мањи од смањења запреминске енергије. Ово подразумева дифузију на великом растојању и трансформација се из кинетичких разлога може јавити преко нуклеације, без стварања критичног нуклеуса.

Критична температура T_c може да буде и испод и изнад ликвидус линије. Код раздвајања фаза у течној фази у зависности од положаја T_c у односу на ликвидус линију, раздвајање може да буде метастабилно или стабилно. Ако је T_c испод ликвидус температуре, долазе до метастабилног (субликвидус) раздвајања фаза а ако је T_c изнад, долази до стабилног разлагања. Положај T_c у односу на ликвидус температуру је веома важан код проучавања раздвајања фаза у системима стакалв.

3. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗАМ РАЗДВАЈАЊА ФАЗА

У делу фазног дијаграма где је ограничена растворљивост фаза (слика 1), постоје две области: (1) област где је растоп стабилан на мале флукуације састава, $\partial^2 F / \partial c^2 > 0$ и нова фаза се мора образовати преко процеса нуклеације (тзв. метастабилна област фазног дијаграма) и (2) нестабилна област, $\partial^2 F / \partial c^2 < 0$, где је растоп нестабилан и на мале флукуације састава. У овој области, раздвајање фаза се врши спинодално, без стварања нуклеуса.

3.1. *Метастабилна област*

Пошто је растоп у овој области стабилан у односу на све мале флукуације састава а нестабилан у односу на двофазну смешу, потребне су коначне флукуације да би се једнофазни систем учинио нестабилним. Потребно је утросити одређени рад на образовање нуклеуса:

$$W = 16\pi\sigma^3 / 3 \Delta G^3$$

реда величине $50 kT$ (σ — је површински напон, G - Gibbs-ова слободна енергија). Овај рад је бесконачно велики у близини спинодалне криве, јер $\Delta G^3 \rightarrow 0$. Овај рад се мења са температуром, опада са $(\Delta T)^{-3}$. Приближавањем спинодалној кривој мења се и карактер потребних коначних флукуација да се метастабилни растоп учини нестабилним. Нуклеус сада почиње да подсећа на флукуације састава великог пречника а рад образовања тежи нули. У близини спинодалне криве феномен раздвајања фаза постаје веома комплексан да се ни спинодална ни нуклеациона теорија не могу са успехом применити.

Нуклеација почиње термичким флукуацијама, а после стварања нуклеуса, нова фаза наставља раст процесом дифузије. Брзина раздвајања фаза зависи од броја образованих нуклеуса. То је дискутабилни процес чија је

карактеристика, јасно одвојене честице (зрна) нове фазе које временом расту па могу у касном стадијуму и да се споје.

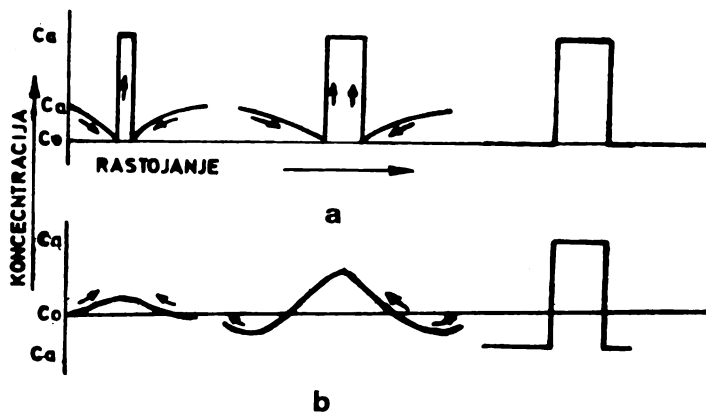
3.2 Несјабилна област

Ако се једнофазна течност хлади довољно брзо кроз метастабилну област тако да не дође до нуклеације нове фазе, мења се карактер раздвајања фаза преласком у нестабилно област. Ако је при проласку кроз метастабилну област дошло до делимичне нуклеације, нуклеуси престају да расту и постају центри одакле се шире синусоидалне промене састава. У главној маси (запремини) хомогеног чврстог раствора почињу да се стварају стационарни таласи састава који у почетку расту само у амплитуди. Тај талас се може представити једначином:

$$C - C_0 = A \cos kx \quad (3)$$

где је, A -амплитуда, k -таласни број и x -растојање (до ове једначине се долази решавањем Другог Фick-овог закона, што је детаљније дато у Додатку). На слици 4 је дата промена амплитуде састава у функцији времена (према једначини (7) из Додатка).

У принципу свака флукуација састава се може анализирати Fourier-овом анализом. Sahn¹⁻³ је поставио и решио дифузиону једначину спинодалног разлагања (решење Fourier-овом анализом је дао у реципрочном простору, што је обрађено у Додатку).



Слика 4. Промена амплитуде састава са временом, код раствора који се разлаже: а) нуклеацијом, б) спинодално.

У почетку раздвајања ствара се дифузиона граница између фаза а то значи да постоји градијент слободне енергије^{6,7} (за разлику од класичног образовања нуклеуса). Рад образовања нуклеуса се приближава нули, што смањује слободну енергију. На самој спинодалној кривој нестаје специфична слободна енергија међуфазне границе за критични нуклеус. Коефицијент дифузије постаје негативан ($D = M \partial^2 F / \partial c^2$, M -покретљивост је увек позитивна а други извод слободне енергије је негативан у нестабилној области па је и D негативно). Поред решавања диференцијалне, дифузионе једначине која

дефинише спинодално разлагање, Саhn је дао и модел структуре која у том процесу настаје⁸.

У процесу спинодалног разлагања образују се нове фазе које су међусобно спојене (степен спојености структуре зависи од састава растопа који се спинодално разлаже). У почетку се морфологија насталих фаза не мења са временом (мења се само састав фаза, односно амплитуда таласа, слика 4).

3.3 Поређење нуклеације и спинодалног разлагања

Иако су ова два механизма раздвајања фаза термодинамички стриктно дефинисана и одвојена, експериментално их није уопште једноставно разликовати. То је због тога што се може јавити процес који је термодинамички мање оправдан, али има кинетичке предности. Тако се при недовољној брзини хлађења датог растопа он распада на две фазе, нуклеацијом, пролазећи кроз метастабилну област. До фазног раздвајања долази пре него што се дође у нестабилну област. Наравно да брзина раздвајања фаза јако зависи од величине коефицијента дифузије, односно од вискозитета дате течности на температури где долази до фазног раздвајања. За системе стакала то зависи од положаја T_s (спинодалне температуре) у односу на T_g (температуре трансформације стакла). Механизам разлагања се разликује у зависности да ли је T_s испод или изнад T_g и колико је вискозитет у тој области.

Неке од битних карактеристика процеса нуклеације и спинодалног разлагања су дате у табlici I. Ове карактеристике треба веома опрезно користити. Морфологија, настала у процесу раздвајања фаза, често је коришћена као сигуран знак за механизам раздвајања фаза. Међутим, недавно је показано⁹ да морфологија разложених фаза може да буде иста за оба механизма раздвајања. При великом запреминском уделу обе фазе, вишеструко спојена структура, тако карактеристична за спинодално разлагање, може да се јави и када се раздвајање врши преко нуклеације нове фазе (и накнадном коалесценцијом честица, односно зрна нове фазе). Пре доношења закључка о механизму раздвајања фаза у проучаваном систему, неопходно је детаљно познавати термичку историју узорака.

ТАБЛИЦА I

Неке микроструктурне карактеристике фаза насталих у процесу нуклеације и спинодалног разлагања

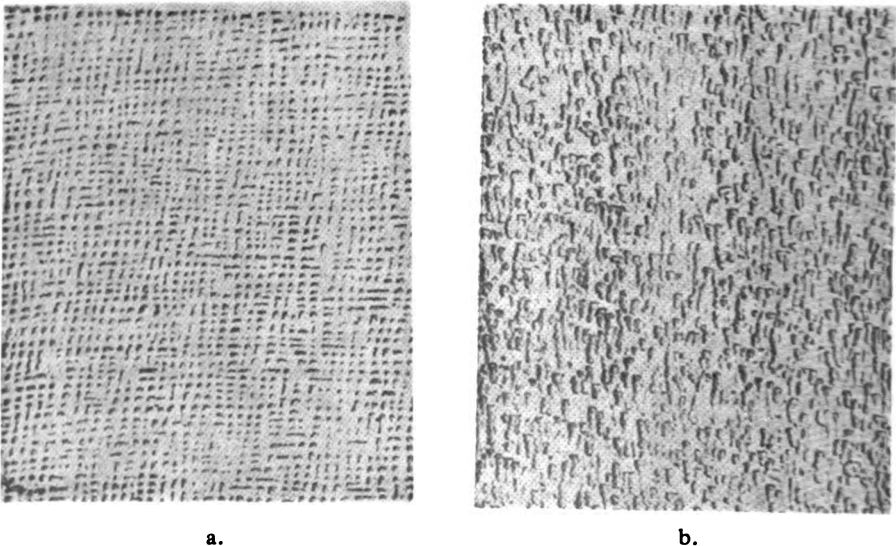
Нуклеација	Спинодално разлагање
1. Новонастала фаза не мења састав са временом (на константној температури)	1. Са временом се континуално мења саставом новонасталих фаза, док се не постигне равнотежни састав
2. Међуфазна граница је стално оштра у току раста нове фазе	2. Међуфазна граница је у почетку веома дифузна и са временом постаје оштрија
3. Расподела величине и положаја нових честица је произвољна (неправилна)	3. Секундарна фаза има правилну расподелу по величини и положају, који се карактерише геометријским растојањем λ
4. Секундарна фаза је у облику одвојених честица које нису много спојене (што зависи од запреминског дела секундарне фазе)	4. Секундарна фаза није сферног облика, већ има висок степен спојености са првом фазом

4. ПРЕГЛЕД ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИХ РЕЗУЛТАТА ПРОУЧАВАЊА

4.1 Кристални системи

За проучавање механизма раздвајања фаза у кристалним системима најчешће се користи дифракција рендгенских зракова. Проблем проучавања раздвајања фаза у металним системима је велика брзина процеса, да се практично остварљивим брзинама хлађења данас, скоро не може спречити раздвајање фаза пре доласка у нестабилну област. Где је то и приближно могуће, за проучавање механизма раздвајања чврстих раствора се користи рендгенска дифракција јер постоји директна веза између интензитета дифракције и промене амплитуде флукуације састава у току спинодалног разлагања.

Проучавање у реалном простору (електронским микроскопом) до недавно је доводило до великих забуна, јер је морфологија настале структуре коришћена као доказ механизма раздвајања фаза. Морфологија, типична за спинодално разлагање у кристалним системима, дата је на слици 5.



Слика 5. Морфологија спинодално разложених легура: а) Ni-Al б) Cu-Ni-Fe, виђене трансмисионим електронским микроскопом⁹

Међутим, не постоји специфична морфологија спинодалног разлагања због континуитета особина преко кохерентног фазног дијаграма. Морфологија, слична оној на слици 5, може да се јави и због анизотропије еластичног напона а морфологија типична за спинодално разложено стакло (слика 7) може да се јави и код нуклеације у касном стадијуму разлагања (при великом запреминском уделу друге фазе). Због тога се морфологија после разлагања не може користити као сигуран доказ за механизам разлагања.

Као поуздан знак за разликовање ова два механизма, може да се користи дифузиона међуфазна граница у почетном процесу разлагања. Нажалост, експериментално се ово веома тешко може да утврди^{8,9}. Један од покушаја

одређивања дифузионе међуфазне границе, што је поуздан доказ спинодалног разлагања, приказан је на слици 8d за систем $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}^{20}$.

У керамичким системима сигурно је показано да се спинодално разлажу системи: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹². У тетрагоналном чврстом раствору $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, преципитација нове фазе се ерши дуж равни клизања (100) и (110), вероватно спинодално^{13,14}. Постоје још непубликовани подаци о спинодалном разлагању у систему FeO-NiO .

4.2 Некристални системи (стакла)

У некрсталим системима скоро да је правило а не изузетак да долази до фазног раздвајања. Велики број стандардних стакала је детаљно проучаван и показана је појава фазног раздвајања у њима. Стакла која се технички доста користе имају сложен састав, баш да би се избегло раздвајање фаза (нпр. додаток Al_2O_3 стандардном Vycor стаклу јако снижава T_c , тако да из кинетичких разлога није могуће раздвајање фаза). Раздвајање фаза и на субмикронским размерама може да има значајан утицај на физичке и хемијске особине, специјално на особине које зависе од термичке историје узорка.

У деловима дијаграма стања где се јавља нерастворљивост изнад или испод ликвидус линије, сегрегација путем спинодалног разлагања или нуклеације, може да одреди крајњу структуру стакла. Експериментално је одређено да фазно раздвајање помаже и кристализацију стакла јер служи као центар за нуклеацију кристалне фазе у датом систему стакла (па ако се жели избећи кристализација мора се водити рачуна и о сепарацији стакла).

До данас је утврђено да се фазно раздвајање јавља у следећим системима¹⁵:

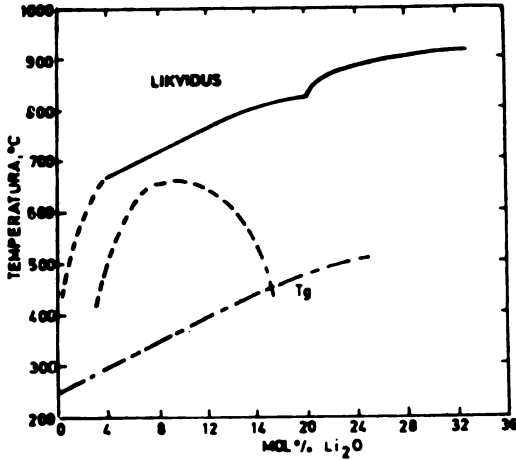
SiO₂-алкални оксиди. За системе $\text{SiO}_2\text{-RO}$, где је $R=\text{K, Rb}$ или Cs , не постоје експериментални резултати^{15,17}, али се претпоставља да је T_c испод T_g , па је процес раздвајања веома спор. Раздвајање фаза је најдетаљније проучавано у систему $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ¹⁸⁻²¹ и највероватније је да је спинодално разлагање (било је и много критика на овакав закључак). Ако се место SiO_2 узме B_2O_3 , са скоро свим алкалним оксидима јавља се раздвајање фаза. Експериментално одређена¹⁷ област немешања у систему $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ дата је на слици 6. Пошто је T_c знатно изнад T_g , брзина раздвајања фаза је прилично велика (тешко је спречити раздвајање).

SiO₂-земноалкални метали. Проучавање раздвајања фаза у овим системима¹⁵ веома је отежано због високе T_c (у односу на T_g). Детаљно је проучаван само систем BaO-SiO_2 ¹⁶ и његов дијаграм немешања је приказан на слици 7¹⁶. Додатак B_2O_3 не мења битно област нерастворљивости фаза.

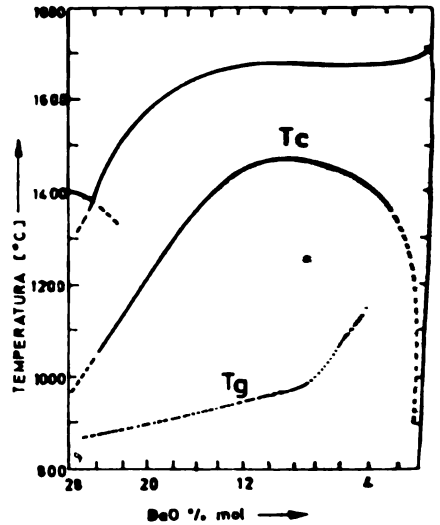
SiO₂-B₂O₃. Ова два оксида се потпуно мешају у течном стању. На ниској температури постоји вероватноћа да се не мешају потпуно. Додатак и малих количина земноалкалних, алкалних оксида или PbO и ZnO , доводи до фазног раздвајања у широкој области састава^{15,22,23}. Ово се тумачи аномалном променом координационог броја бора, из 3 у 4.

SiO₂-B₂O₃-алкални оксиди. Ово су технички важна стакла, а показују немешљивост у великом делу дијаграма стања. Ту спадају и технички позната стакла као што су Vycor и Pyrex . Vycor стакло је постало моделно стакло

за проучавање раздвајања фаза. Више од 50 година је познато да у овом систему долази до раздвајања фаза, при чему настају две фазе. Једна од фаза је растворљива у киселинама па се она излужује. Ово је основа технолошког



Слика 6. Део дијаграма стања који показује област немешања у систему $V_2O_5-Li_2O$ ¹⁷.



Слика 7. Дијаграм стања који показује област немешања у систему SiO_2-BaO ¹⁶.

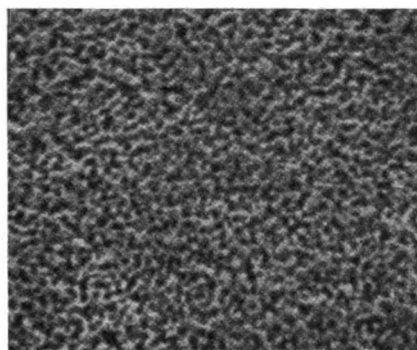
процеса за индустријско добијање кварцног стакла. Међутим, тек од недавно је почело да се показује да се раздвајање врши спинодално^{24,25} а не нуклеацијом²⁶⁻²⁸, како се и раније веровало. Којим се механизмом врши раздвајање у овом систему није ни данас поуздано решено, али је највероватније да се ради о спинодалном процесу³⁰. На слици 8 су дати неки електронски снимци (трансмисиони и скенинг), који показују микроструктуру овог стакла после фазног раздвајања.

За стакло Ругех међутим, експериментално није потврђено да долази до раздвајања фаза, али се верује да мора да долази²⁴. Раздвајање фаза се вероватно јавља у веома финим размерама па се не може разложити на електронском микроскопу.

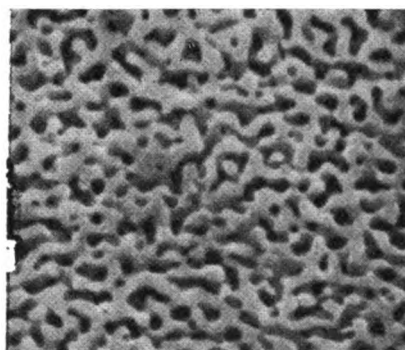
Раздвајање фаза се јавља у стаклу или изнад или испод ликвидус линије. Два механизма су могућа у зависности да ли се раздвајање јавља изнад или испод спинодалне криве. Спинодално разлагање је веома брз процес и често је веома тешко хладити растоп довољно брзо, да при проласку кроз спинодалну област не дође до раздвајања. Најчешће се фазе раздвајају у процесу самог хлађења (специјално када је вискозитет у спинодалној области низак).

У закључку се може рећи да и поред богатог експерименталног искуства на раздвајању фаза у стаклу, још пуно треба урадити да би се поуздано могло знати којим се механизмом фазе раздвајају у датом систему. Најпре је неопходно одредити: субликвидус (метастабилне) фазне границе да би се уопште могло приступити проучавању механизма раздвајања фаза. Процес се јако

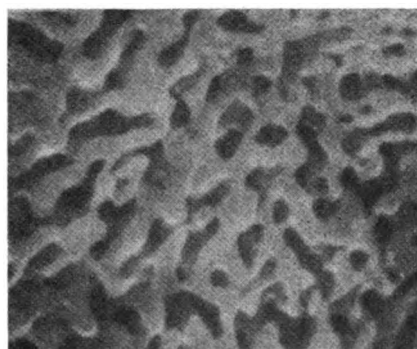
компликује у вишекoмпонентним системима стакла³¹ секундарним издвајањем фаза, кристализацијом и тешкоћама да се микроструктура стакла испитује електронским микроскопом (због малог фазног контраста) а то је данас једина ефикасна метода.



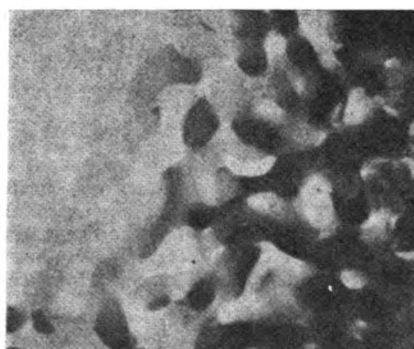
a.



b.



c.



d.

Слика 8. Микроструктура стакла $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O}$, после термичке обраде на: а. $600^\circ / 120 \text{ h}$; б. $606^\circ / 23 \text{ h}$; с. $720^\circ / 2 \text{ h}$; д. $660^\circ / 47 \text{ h}$. (а, б, с- микрофотографија са скенинг и д- са трансмисионог микроскопа)³⁰.

ИЗВОД

Дат је кратак приказ термодинамичке основе појаве раздвајања фаза. Разматране су две, данас постојеће теорије о механизму раздвајања фаза и дати су критеријуми за њихову примену у проучаваном систему. Одвојено су разматрани најновији резултати и проблеми проучавања процеса раздвајања фаза у кристалним и некристалним системима.

ДОДАТАК

ПРИНЦИПИ ИЗВОЂЕЊА И РЕШАВАЊА ДИФУЗИОНЕ ЈЕДНАЧИНЕ
ЗА СПИНОДАЛНО РАЗДВАЈАЊЕ ФАЗА

Ово кратко излагање принципа решавања дифузионе једначине има за циљ лакше разумевање претходног текста. У веома скраћеној форми је представљена Cahn-ова теорија а за детаље треба погледати оригиналне радове^{1,7-8}.

Полазећи од опште једначине за дифузију (други Fick-ов закон):

$$\partial c/\partial t = -\operatorname{div} \mathcal{J} = -M\nabla(\mu_A - \mu_B) = -M\nabla(\partial f/\partial c),$$

Cahn је извео израз за промену слободне енергије, f (Helmholtz-ове) са концентрацијом, за регуларне растворе:

$$\partial f/\partial c = f_0' + f_0''(c-c_0) + 1/2 f_0'''(c-c_0)^2 + 1/6 f_0^{IV}(c-c_0)^3 + \dots \quad (2)$$

и то уврстио у израз за проток, занемарујући при томе чланове вишег реда (због чега је често критикован):

$$\partial c/\partial t = \operatorname{div} \left\{ \frac{M}{N_0} \operatorname{grad} \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{2\eta^2 Y}{1-Y} \right) (c-c_0) - 2K \nabla^2 c - 2K (\nabla c)^2 + \dots \right\} \quad (3)$$

где су: μ -хемијски потенцијал, M -покретљивост, K -кофицијент градијента слободне енергије (за регуларне растворе је већи од нуле) и D -кофицијент дифузије (једнак је $M \partial^2 f/\partial c^2$ и негативан је у спинодалној области).

Једначина (3) је нелинеарна, нехомогена, парцијална диференцијална једначина, параболичног типа. И поред занемаривања чланова вишег реда у једначинама (2) и (3), није могуће решити је (иначе то би било опште, заједничко решење и за спинодално разлагање и за нуклеацију). Једначина (3) је линеаризована претпостављајући да M и K не зависе од концентрације (што је тачно само за рани стадијум процеса раздвајања):

$$\partial c/\partial t = M(f_0'' + 2\eta^2 Y) \nabla^2 c - 2MK \nabla^4 c + c \quad (4)$$

која се сада може решити. Користећи Fourier-ову анализу, Cahn је решио ову једначину у реципрчном простору:

$$c(x, t) = c_0 + \int A(k, t) \exp(ikx) d^3k \quad (5)$$

а једна Fourier-ова компонента промене концентрације је:

$$c - c_0 = A \cos kx = A_0 \exp[R(k)t] \cos kx \quad (6)$$

где је: x -координата, t -време, k -таласни број и A -амплитуда која се може представити:

$$A = A_0 \exp R(k)t.$$

Fourier-ова просторна функција $R(k)$ или фактор појачања (амплификације), једнак је:

$$R(k) = -MK^2(f_0'' + 2\eta^2 Y - 2Kk^2) \quad (8)$$

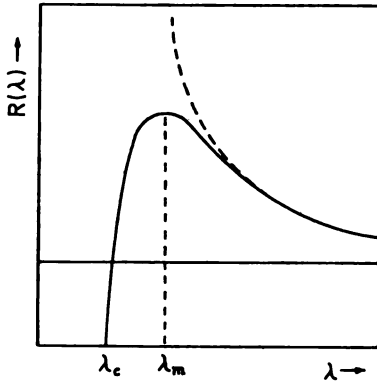
$$R(k) = A/A' \quad A' = \partial A/\partial t$$

а за изотопне средине нестaje други члан у једначини (8):

$$R(k) = -MK^2(f_0'' + 2Kk^2) \quad (9)$$

где је: A' - извод амплитуде по времену, Y -Јунгов модул и η -промена параметра решетке по јединици концентрације, K -кофицијент градијента енергије ($K = K_1 - (dK_1/dc)$).

На слици 9 дат је график функције $R(k)$. Негативно R значи да нема појачања (разлагања). Испод спинодалне криве, ΔF је негативно, R је веће од нуле, расте амплификација — раздвајање фаза. За $R=0$, k има критичну вредност.



Слика 9. Зависност фактора амплификације, R од таласног броја, k . Тачкаста крива представља решење класичне једначине.

Помоћу критичног таласног броја, k_c (k је реципрочна вредност таласне дужине, λ), одређује се таласни број максималне амплификације, k_m :

$$k_m = k / \sqrt{2} \quad \text{или} \quad \lambda_m = 2\lambda_c$$

Ако се други таласи занемаре, збир таласа исте таласне дужине у функцији k_m је:

$$C - C_0 = \sum A_0(k_m) \cos k_m x \exp R(k_m) t \quad (10)$$

и фактор амплификације, R у функцији k_m је:

$$R(k_m) = 2MK k_m^2 = 1/2M (\partial^2 f / \partial c^2) k_m^2. \quad (11)$$

Једначина (11) се најчешће користи при проучавању механизма раздвајања фаза. Ако се добије праволинијска зависност између R и k_m , то је потврда да се дати систем спинодално разлаже (техникама дифракције се одређује R и k_m).

Као што се види из горњих једначина, решење је дато у реципрчном простору, а то значи да се директна потврда процеса може вршити само дифракционим методама. Нажалост, није могуће користити дифракцију X-зракова код стакла као што се то ради код металних система. Постоје покушаји да се користи техника дифракције под малим углом, код стакала која садрже мали запремински удео секундарне фазе, али за велики запремински удео разложене фазе не постоји чак ни покушај да се реши. Због тога се раздвајање фаза код стакла најчешће испитује у реалном простору, електронским микроскопом. Нажалост, тада није могућа директна провера важења једначине (11), јер је она дата у реципрчном простору.

S U M M A R Y

SPINODAL DECOMPOSITION AND NUCLEATION AS POSSIBLE MECHANISMS OF PHASE SEPARATION

LJILJANA RADONJIĆ

Faculty of Technology, Novi Sad University, YU-21001 Novi Sad

A brief review of the thermodynamic foundations of phase separation is first given. Two theories of phase separation which exist today are considered and criteria of their application in investigated systems are given. Results of recent investigations in the field of phase separation in crystalline and non-crystalline systems are reviewed.

(Received 10 February 1977; revised 21 October 1977)

ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Cahn, *Trans. AIME*, **242**, 166 (1968)
2. M. Hillert Cohen, B. A. Averbach, *Acta Met.*, **9**, 536 (1961)
3. J. W. Cahn, *Ibid.*, **9**, 795 (1961)
4. J. W. Cahn, in „*Critical Phenomena*“, edited by R. E. Milles, Symp., Genève 1970
5. J. W. Cahn, *Acta Met.*, **14**, 1685 (1966)
6. J. W. Cahn, J. E. Hillard, *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958)
7. J. W. Cahn, J. E. Hillard, *Ibid.*, **31**, 688 (1959)
8. J. W. Cahn, *Ibid.*, **42**, 93 (1965)
9. D. Fontaine, in „*Ultra Fine Grain Metals*“, Series 1970
10. J. E. Hillard, in „*Phase Transformation*“, edited by American Soc. of Metals, Ohio 1970
11. R. W. Hopper, *Ph. D. Thesis*, MIT, Cambridge, 1971
12. A. A. Schultz, V. S. Stubican, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 93 (1970)
13. V. S. Stubican, A. A. Schultz, *Ibid.*, **51**, 62 (1968)
14. A. A. Schultz, V. S. Stubican, *Phil. Mag.*, **18**, 929 (1968)
15. J. W. Cahn, R. J. Charles, *Phys. Chem. Glasses*, **6**, 18 (1965)
16. R. T. Seward, D. R. Uhlmann, D. Turnbull, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 278 (1968)
17. R. R. Shaw, D. R. Uhlmann, *Ibid.*, **51**, 377 (1968)
18. R. J. Charles, *Ibid.*, **49**, 55 (1968)
19. G. F. Neilson, *Phys. Chem. Glasses*, **10**, 54 (1969)
20. E. A. Porai-Koshits, V. I. Averjev, *J. Non-cryst. Solids*, **1**, 29 (1968)
21. M. Tomozava, *Phys. Chem. Glasses*, **14**, 111 (1973)
22. D. G. Burnett, R. W. Douglass, *Ibid.*, **11**, 125 (1970)
23. W. Haller, D. H. Blackburn, F. E. Wagstaff, R. J. Charles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 34 (1970)
24. R. J. Charles, *Ibid.*, **47**, 559 (1964)
25. T. H. Elmer, M. E. Nordberg, *Ibid.*, **53**, 171 (1970)
26. W. Haller, *J. Chem. Phys.*, **42**, 686 (1965)
27. G. R. Srinivasan, I. Tweer, et al., *J. Non-cryst. Solids*, **6**, 221 (1971)
28. J. H. Simmons, S. M. Mills, et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 109 (1974)
29. W. Haller, D. H. Blackburn, et al., *Ibid.*, **57**, 120 (1974)
30. L. Radonjić, *Ph. D. Thesis*, MIT Cambridge, Mass. 1973
31. W. Vogel, W. Schmidt, *Silikat-Tech.*, **23**, 112 (1972).

САДРЖАЈ КЊИГЕ 42

НЕОРГАНСКА ХЕМИЈА

Душан Н. Кеча , Миодраг Д. Максимовић и Константин И. Појов : Брзо добијање раствора цинката (Белешка)	385
Велимир Д. Цанић и Вукадин М. Леовац : Синтеза и неке особине дихалогено-глицинато-(етилен-диамин)-кобалт(III)-комплекса	531
Терезија М. Шурањи и Велимир Д. Цанић : Испитивање пропионатних, фталатних и бензоатних комплекса церијума (III)	537
Рајко Врачар : Продукти хидролизе тровалентног железа на повишеним температурама у утаојлаву и њихова расподела	613

НЕОРГАНСКА АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА

Ференц Ф. Гал , Валерија И. Шереш и Вилим Ј. Вајтанг : Прилог термометријском одређивању Ландолтовог ефекта и могућност његове примене у кинетичкој анализи	253
Вилим Ј. Вајтанг , Вера Љ. Николић и Љубица В. Бурић : Потенциометријска титрација арсена калијум-дихроматом	261
Branislav S. Milenković : Control Diagram for Accuracy and Reproducibility of Laboratory Analytical Methods, Production Machinery and Technological Processes	325
Branislav S. Milenković : Estimate of Reproducibility of Dependent Systems in Analytical Chemistry by Means of Information Measure	681

ОРГАНСКА ХЕМИЈА

Milutin Stefanović , Slavica Solujić , Dragoslav Jeremić , Aleksandar Jokić , Dušan Miljković and Smiljana Vclimirović : Chemical Transformations of Arteannuin B-Cadinane Sesquiterpenic Lactone — Isolated from <i>Artemisia annua</i> L.	227
Кашарина М. Појов-Перјал и Мирослав А. Перјал : Хемија 2,4-диоксотиазолидина. IV. Соли 2,4-диоксотиазолидина са неким аминима	301
Dragoslav Jeremić , Slobodan Milosavljević , Mihailo Lj. Mihailović and Jovan Milovanović : ¹ H NMR Spectra of Some Bicyclic Compounds. II. Relative Configurations of the Diastereomeric <i>endo-α</i> -Methylbicyclo [2.2.2.] Oct-5-ene-2-Methanols and their Cyclisation Ether Products	463
Ljubinka Lorenc , Jože Foršek and Mihailo Lj. Mihailović : Synthesis of 5 α -Pregnane-4 β , 11 β -Diol	469
Milutin Stefanović , Slobodan Mladenović , Миодраг Ђермановић and Dragoslav Jeremić : Sesquiterpene Lactones from <i>Laserpitium Siler</i> L. (Umbelliferae)	639
Milica Mišić-Vuković , Nikola Ljubotenski and Konstantin Jeremić : Catalytic Hydrogenation of the N-Oxide Function of Substituted 2-Carboxypyridine N-Oxides	649
Мирослав А. Перјал и Кашарина М. Појов-Перјал : Хемија 2,4-диоксотиазолидина. V. Реакција натријумове соли 2,4-диоксотиазолидина етилестрима хлормравље и бромсирћетне киселине	663

БИОХЕМИЈА

<i>Ratko M. Jankov, Gordana S. Urošević and Milutin Stefanović: Microbial Transformation of Steroids. III. Fermentation of Androstane Diketo- and Keto-Steroids by <i>Syncephalastrum racemosum</i></i>	237
<i>Јован Ј. Вучејић, Вера Х. Ваићел и Милан Д. Јанић: Полимерни бактериостатици и бактерициди (Претходно саопштење)</i>	389
<i>Уи. А. Овчиников: The Chemistry of Membrane-Affecting Peptides (Review)</i>	443
<i>Ratko M. Jankov: Microbial Transformation of Steroids. V. Aromatization of the Ring A of Androstane Steroids by <i>Mycobacterium phlei</i></i>	655
<i>Momčilo Miljković and Đorđe Glišin: Synthesis of Macrolide Antibiotics. III. Stereoselective Synthesis of Methyl-2,6-Dideoxy-2-C,3-O,4-C,6-C-Tetramethyl-α-D-Glycopyranoside Representing the 11-O-Methyl Derivative of the C-9-C-15 Segment of Erythronolide A</i>	659

ОПШТА ФИЗИЧКА ХЕМИЈА

<i>Nada R. Miljević, Živojin V. Knežević, Vivosava R. Dokić and Jovan D. Pupezin: Apparatus for Precise Vapor Pressure Measurements. Vapor Pressure of Solid Benzene</i>	243
<i>Јеленка Б. Савковић-Силевановић, Гордана Д. Појовић и Душан М. Симовић: Испитивање континуалне мултикомпонентне дестилације рачунски и експериментално у лабораторијским размерама</i>	273
<i>Александар Ж. Ташић, Душан К. Грозданић, Бојан Д. Борђевић и Ненад Рагојковић: Оцењивање поузданости експерименталних података за допунске запремине при мешању. Систем бензол-циклохексан на 25°C</i>	285
<i>Ivan M. Gutman and Slobodan Bosanac: Quantitative Testing of the Perimeter Rule</i>	499
<i>Ivan M. Gutman, Haruo Hosoya, Tamië Yamaguchi, Akiko Motoyama and Noriko Kuboi: Topological Properties of Benzenoid Systems. III. Recursion Relation for the Sextet Polynomial</i>	503
<i>Киро Ф. Змбов: Масеноспектрометријска истраживања хемијских реакција на високим температурама (Преглед)</i>	793
<i>Миленко В. Шушић: Фазни прелази код материјала под високим притисцима (Преглед)</i>	815
<i>Љиљана Рагоњић: Спинодално разлагање и нуклеација као могући механизми раздвајања фаза (Преглед)</i>	867

ЕЛЕКТРОХЕМИЈА

<i>Nadežda Jakovljević-Halai: Cation Transference Numbers as a Function of Pressure, Temperature and Molality. The Hydrogen Chloride — Water System</i>	249
<i>Озра Ж. Ташић-Јањић и Анка Р. Филиповић: О равнотежним особинама живине оксидне електроде</i>	267
<i>Олиа С. Вићоровић: Испитивање електродног потенцијала разблажених амалгама Zn, Cd, Pb и Bi у растворима некореспондентних јона</i>	357
<i>Константин И. Појов, Душан Н. Кеча и Миодраг Д. Максимовић: Примена пулсирајуће пренапетости у аналитичке сврхе. I. Одређивање Cu(II) јона из сулфатног електролита</i>	377
<i>Константин И. Појов, Миодраг Д. Максимовић и Душан Н. Кеча: Примена пулсирајуће пренапетости у аналитичке сврхе. II. Одређивање јона сребра из сулфитног електролита</i>	381
<i>Miodrag D. Maksimović, Konstantin I. Popov, Gordana R. Ostojić and Radoslav R. Adžić: Tafel Equation in Deposition and Dissolution of Copper by Square-Wave Pulsating Overpotential</i>	517

Душан Н. Кеча , Јелена, Д. Мишовић, Велислав Вугојковић и Констјантин И. Појов: Добијање позитивне површинске електродне анодног оксидацијом сулфидног никла	523
Lazar Ž. Vorkapić and Dragutin M. Dražić: The Influence of Absorbed Hydrogen on the Anodic Dissolution of Iron (Note)	545
Aleksandar R. Despić: Comparative Analysis of Merits of Different Electrochemical Reactors. I. Stationary Parallel Plate Cells	693
Miljan G. Pješčić, Milenko V. Šušić and Dragica M. Mimic: Reduction of Bi (III) at a Mercury Electrode in an Acidic Medium	715
Heribert Grubitsch and Vladan J. Zlatanović: Die pH-Abhängigkeit der Adsorption von Wasserstoff aus wässriger Perchloratlösungen an Silber bei offenem Stromkreis	721
Konstantin I. Popov, Radoslav R. Adžić, Miodrag D. Maksimović and Gordana R. Ostojić: Hydrogen Evolution on Silver Electrode by Pulsating Overpotential	731
Lazar Ž. Vorkapić, Aleksandar R. Despić and Dragutin M. Dražić: The Effect of Aromatic Amines on the Corrosion of Zinc in Alkaline Solutions (Note)	757
Ibro Tabaković: Elektrokemija u organskoj sintezi (Pregled)	761

СПЕКТРОСКОПИЈА

Слободан М. Ристић, Јелисавета М. Баранац и Драгиша Ч. Сиригоновић: Солвенто-хромни ефекти на електронским апсорпционим спектрима рубрена	291
Aurora A. Muk and Vladislav N. Nikolić: Pyrazole-Azo-Chromotropic Acid Derivatives. I. Absorption Spectra of 2-(1-Phenyl-Pyrazole-5-Azo)-Chromotropic Acid	311
Anica Ž. Letić, Nada U. Perišić-Janjić and Aurora A. Muk: Investigation of Bis-Azo-Chromotropic Acid Derivatives. Protonation of 2,7-bis-(4-Carboxybenzene-Azo)-1,8-Dioxynaphthalene-3,6-Disulphonic Acid in Aqueous Medium and Water — Dioxane and Water — Acetone Mixtures	317
Слободан М. Ристић и Јелисавета М. Баранац: Емпиричке формуле за израчунавање основних спектроапсорпционих максимума антоцијанидола и флавилијумских соли	367
Dušan M. Marković, Stojan R. Stojković and Slobodan V. Ribnikar: Simultaneous Infrared Bands in Liquid Carbon Disulphide	493
Nada Đ. Kovačić and Vladimir M. Vukanović: The Effect of Ethanol Vapour on the Radial Temperature Distribution of a Vertical Free-Burning Arc	743
Душан М. Марковић и Слободан В. Рибникар: Симултани вибрациони прелази у инфра-црвеним спектрима (Преглед)	851

ПОВРШИНСКА ХЕМИЈА И КОЛОИДИ

Dragomir B. Karaulić, Slobodan I. Macura, Milenko V. Šušić and Dušan R. Vučelić: Sorption of Methyl Iodide on Synthetic Zeolites. Effective Surface Areas of Sorbed Molecules	339
Dragomir B. Karaulić, Nenad O. Juranić, Slobodan I. Macura and Dušan R. Vučelić: An Analysis of Proton NMR Relaxation in a Water — Zeolite System. I. The Water — Zeolite 13X System	667
Dragomir B. Karaulić, Nenad O. Juranić, Slobodan I. Macura and Dušan R. Vučelić: An Analysis of Proton NMR Relaxation in a Water — Zeolite System. II. The Water — Zeolite 4A System	675
Душан Р. Вучелић: Природа сорбоване воде на зеолитима (Преглед)	835

КАТАЛИЗА И РЕАКЦИОНА КИНЕТИКА

<i>Драган С. Јовановић, Савака Б. Грујић и Вања И. Борђевић</i> : Адсорпција меламинаских смола на површини регенерисаног целулозног гела	305
<i>Paula S. Putanov, Žarko D. Jovanović, Ana V. Terlecki-Baričević and Milan Ž. Aćimović</i> : Investigation of the Electric Conductivity of Promoted ZnO-CuO-Cr ₂ O ₃ Catalysts for Water Gas Shift Reaction	347
<i>Olivera V. Selaković, Mirjana R. Jovanović and Božidar Lj. Đukanović</i> : Investigation of Structural Changes of Dual-Function Catalyst Carriers	511

МАКРОМОЛЕКУЛИ

<i>Miloslav D. Dragojević and Slobodan Radosavljević</i> : Hydrolysis of Methylchlorosilanes in Presence of Fluoride	477
<i>Miloslav D. Dragojević, Jovan S. Veličković, Slobodan D. Radosavljević and Ezzat Zaid</i> : Investigation of Low Molecular Weight Silicone Resins	483

ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО

<i>Miodrag Bogosavljević and Aleksandar Tolić</i> : The Dynamics of a Belt-Type Extractor with Back Mixing	747
--	-----

МЕТАЛИКА

<i>Бранко И. Божић, Драгиња В. Михајловић и Александар З. Михајловић</i> : Утицај дисперзности структуре таложења на понашање при нискоцикличном замору легуре AlMgZn	561
<i>Бранко И. Божић, Нага П. Вигојевић и Нага М. Нововић-Симовић</i> : Утицај пластичне деформације на отпуштање нехрђајућег хромног челика	575
<i>Милева Вуксановић и Милева Рођулић</i> : Утицај бакра на елиминацију празнина из легура AlMgSi	583
<i>Борђе В. Дробњак и Силејан С. Малчић</i> : Утицај почетне текстуре на текстуру ваљања и текстуру рекристализације умиреног челика	591
<i>Nikola S. Gaković, Ljubomir B. Nedeljković and Branko Lj. Đurić</i> : Contribution to the Study of Primary Products in Deoxidation of Steel by Aluminum	599
<i>Јагода А. Божић, Никола М. Дулић, Рагослав М. Софреновић, Милушин З. Ничковић и Војин М. Миленковић</i> : Теоријски прилаз дефинисања криве деформационог ојачавања месинганог лема	605
<i>Милан М. Јовановић и Звонимир Појовић</i> : Неки аспекти хемијске термодинамике, кинетике и механизма код редукционог испаравања метала из течне троске (fuming процес)	623

БИОГРАФИЈЕ

<i>Вукић М. Мићовић</i> : Живот и рад Матије Крајчиновића	393
<i>Слободан М. Рисџић</i> : Живот и рад Милоја М. Стојиљковића, 1873—1962	549
Поводом 70 година живота дописног члана САНУ др Бранка Божића, редовног професора Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду	557

АКТИВНОСТ ДРУШТВА

Извештај о раду Друштва у 1976. години	415
Записник са Годишње скупштине Друштва	439
Статут СМД	627

ИНДЕКС АУТОРА

- Ађимовић М. Ж. 347
Аџић Р. Р. 517, 731
- Баранац Ј. М. 291, 367
Богосављевић М. 747
Божич Б. И. 561, 575
Божич Ј. А. 605
Босанац С. 499
- Вајганд В. Ј. 253, 261
Ванђел В. Х. 389
Велимировић С. 227
Величковић Ј. С. 483
Видојевић Н. П. 575
Видојковић В. 523
Виторовић О. 357
Воркапић Л. Ж. 545; 757
Врачар Р. 613
Вукановић В. М. 743
Вуксановић М. 583
Вучелић Д. Р. 339, 667, 675, 835
Вучетић Ј. Ј. 389
- Гал Ф. Ф. 253
Гаковић Н. С. 599
Глиштин Ђ. 659
Гроздановић Д. К. 285
Грубич Х. (Grubitsch Н.) 721
Грујичић С. Б. 305
Гутман И. М. 499, 503
- Деспић А. Р. 693, 757
Докић В. Р. 243
Драгојевић М. Д. 477, 483
Дражић Д. М. 545, 757
Дробњак Ђ. В. 591
Дулић Н. М. 605
- Бермановић М. 639
Бурић Б. Љ. 599
Бурић Љ. В. 261
Борђевић Б. Д. 285
Борђевић В. И. 305
Букановић Б. Љ. 511
- Звид Е. М. (Zaied Е. М.) 483
Златановић В. Ј. 721
Змбов К. Ф. 793
- Јаковљевић-Халаи Н. 249
Јамагучи Т. (Yamaguchi Т.) 503
Јанић М. Д. 389
Јанков Р. М. 237, 655
Јермић Д. 227, 464, 630
Јермић К. 649
Јовановић Д. С. 305
- Јовановић Ж. Д. 347
Јовановић М. М. 623
Јовановић М. Р. 511
Јокић А. 227
Јурашић Н. О. 667, 675
- Караулић Д. Б. 339, 667, 675
Кеча Д. Н. 377, 381, 385, 523
Кнежевић Ж. В. 243
Ковачевић Н. Ђ. 743
Кубои Н. (Kuboi N.) 503
- Леовац В. М. 531
Летић А. Ж. 317
Лоренц Љ. 469
- Љуботенски Н. 649
- Максимовић М. Д. 377, 381, 385, 517, 731
Марковић Д. М. 439, 851
Малчић С. С. 591
Маџура С. И. 339, 667, 675
Миленковић Б. С. 325, 681
Миленковић В. М. 605
Миловановић Ј. 463
Милосављевић С. 463
Миљевић Н. Р. 243
Миљковић Д. 227
Миљковић М. 659
Минић Д. М. 715
Мићовић В. М. 393
Михаиловић М. Љ. 463, 469
Михајловић А. З. 561
Михајловић Д. В. 561
Мишић-Вуковић М. 649
Мишовић Ј. Д. 523
Младеновић С. 639
Мотојама А. (Motoyama А.) 503
Мук А. А. 311, 317
- Недељковић Љ. Б. 599
Никачевић М. З. 605
Николић В. Љ. 261
Николић В. Н. 311
Нововић—Симовић Н. М. 575
- Овчинников Ју. А. (Ovchinnikov Yu. А.)
443
Остојић Г. Р. 517, 731
- Пергал М. А. 301, 663
Перишић-Јањић Н. У. 317
Пешичић М. Г. 715
Попов К. И. 377, 381, 385, 517, 523, 731
Попов-Пергал К. М. 301, 663
Поповић Г. Д. 273
Поповић З. В. 623

Пупезин Ј. Д. 243
Путанов П. С. 347

Радојковић Н. 285
Радовић Љ. 867
Радосављевић С. Д. 477, 483
Рибникар С. В. 493, 851
Ристић С. М. 291, 367, 549
Рогулић М. 583

Савковић-Стевановић Ј. Б. 273
Селаковић О. В. 511
Симовић Д. М. 273
Солујић С. 227
Софреновић Р. М. 605
Спиридонович Д. Ч. 291
Стефановић М. 227, 237, 413, 639
Стојковић С. Р. 493

Табакловић И. 761
Тасић А. Ж. 285
Татић-Јањић О. Ж. 267
Терлецки-Баричевић А. В. 347
Толић А. 747

Урошевић Г. С. 237

Филиповић А. Р. 267
Форшек Ј. 469

Хосоја Х. (Hosoya Н.) 503

Цанић В. Д. 531, 537

Шереш В. И. 253
Шурањи Т. М. 537
Шушић М. В. 339, 715, 815



**IHTM
PROJZAVOD**

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju
— OOUR Zavod za projektovanje
11000 Beograd, Studentski trg 16/III
Poštanski fah 805
Telefon Centrala 639-699
Telex: 12974 YU IHTMPZ
Telegram: IHATEMPROJZAVOD

IHTM·PROJZAVOD

je organizacija za projektovanje i inženjering poslove specijalizovana za rad u industriji.

IHTM·PROJZAVOD

uz saradnju svojih kooperanata, obezbeđuje klijentima integralnu ili parcijalnu akciju inženjeringa počevši od konsultativnih usluga, izbora, obezbeđenja i isporuke »know-how« — a i kompletne projektne dokumentacije — pa sve do izgradnje objekata i isporuke i montaže postrojenja, obuke ljudstva i puštanja postrojenja u rad.

IHTM·PROJZAVOD

Pored projektovanja i izgradnje novih postrojenja i fabrika, rešava i probleme optimizacije, modernizacije i rekonstrukcije postojećih procesa i postrojenja.

IHTM·PROJZAVOD

priprema nove ideje za uspešne investicione poduhvate, povezuje klijente u industrijskoj kooperaciji, vrši razne konsultativne usluge, vrši reviziju investiciono-tehničke dokumentacije, izrađuje stručne ekspertize i pruža razne inženjerske usluge pri realizaciji investicija i pri uvođenju novih proizvoda.

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

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

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

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

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

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

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

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

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

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

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

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

Editeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnélie, B. p. 494, 11001 Beograd

САДРЖАЈ

<i>Ибро Табаковић</i> : Електрохемија у органској синтези	761
<i>Киро Ф. Змбов</i> : Масеноспектрометријска истраживања хемијских реакција на високим температурама	793
<i>Миленко В. Шушић</i> : Фазни прелази код материјала под високим притисцима	815
<i>Душан Р. Вучелић</i> : Природа сорбоване воде на зеолитима	835
<i>Душан М. Марковић и Слободан В. Рибникар</i> : Симултани вибрациони прелази у инфрацрвеним спектрима	851
<i>Љиљана Радоњић</i> : Спинодално разлагање и нуклеација као могући механизми раздвајања фаза	867
Садржај књиге 42	891
Индекс аутора	895

CONTENTS*

<i>Ibro Tabaković</i> : Electrochemistry in Organic Synthesis (Review)	761
<i>Kiro F. Zmbov</i> : Mass Spectrometric Investigations of Chemical Reactions at High Temperatures (Review)	793
<i>Milenko V. Šušić</i> : Phase Transitions in Materials at High Pressure (Review)	815
<i>Dušan R. Vučelić</i> : The Nature of Water Sorbed on Zeolites (Review)	835
<i>Dušan M. Marković and Slobodan V. Ribnikar</i> : Simultaneous Vibrational Transitions in Infrared Spectra (Review)	851
<i>Ljiljana Radonjić</i> : Spinodal Decomposition and Nucleation as Possible Mechanisms of Phase Separation (Review)	867

* All papers are in Serbo-Croatian with English abstracts

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд
Штампа: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд