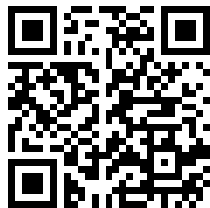

This is a reproduction of a library book that was digitized by Google as part of an ongoing effort to preserve the information in books and make it universally accessible.

Google™ books

<http://books.google.com>



Phys. Sci.

QD

1

S77

Srpsko hemijsko društvo

GHDBAX 44 (1-2) 1-157 (1979)
YU-ISSN 0017-0911



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

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

КЊИГА 44 VOLUME

СВЕСКА 1-2 NO

PHYSICAL SCIENCE

MAR 13 1980

LIBRARY



1979

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

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

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

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

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

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

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

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, 11001 Beograd

Rédacteurs de ce numéro: KATARINA ĐORĐEVIĆ, FERENC GAÁL, et JOVAN VELIČKOVIĆ

Rédacteurs technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, D. DELIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, V. MIČOVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV, S. RADOSAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFA NOVIĆ, D. SUNKO, P. TRPINAC, Đ. VITOROVIĆ et V. VUKANOVIĆ

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VBLIČKOVIĆ

Editeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnegie, B. p. 494, 11001 Belgrade

У име Уније хемијских друштва Југославије
СРПСКО ХЕМИЈСКО ДРУШТВО
и
ХЕМИЈСКО ДРУШТВО ВОЈВОДИНЕ
организује

VI ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ О ХЕМИЈИ
И ТЕХНОЛОГИЈИ МАКРОМОЛЕКУЛА

•

6th YUGOSLAV SYMPOSIUM ON
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
MACROMOLECULES

НА
ТЕХНОЛОШКОМ ФАКУЛТЕТУ
УНИВЕРЗИТЕТА У НОВОМ САДУ
17—19. јануара 1979.

НАУЧНИ ОДБОР СИМПОЗИЈУМА

ЈОВАН ВЕЛИЧКОВИЋ, председник

СЛОБОДАН ЈОВАНОВИЋ, секретар

ИВАН ВИЗОВИШЕК
ЉУБОМИР БАКОВИЋ
МИХАЈЛО ЈАЋОВИЋ
БРАНКО КУНСТ
БОРО ЛАДИНСКИ

ЂУРО ПЕТРОВ
УРЕАН РОЈЕ
ДРАГО ФЛЕШ
ИВАН ШКОФИЦ

ОРГАНИЗАЦИОНИ ОДБОР СИМПОЗИЈУМА

ЉУБОМИР БАКОВИЋ, председник

FERENC GAÁL, секретар

ЈОВАН ВЕЛИЧКОВИЋ
МИРЈАНА ВОЈИНОВИЋ
ОЛГА ГАШИЋ
СОФИЈА ДОБАНОВИЋ
ГОЈКО ДУРАКОВИЋ
КАТАРИНА ЂОРЂЕВИЋ
СВЕТОЛИК ИЛИЈЋ
ЈОВАН ЈОВАНОВИЋ
СЛОБОДАН ЈОВАНОВИЋ
ОЛГИЦА ЈОШЕВСКА
ЉИЉАНА КОРУГИЋ

ВЕРОНИКА ЛУКИЋ
ВЕЛИБОР МИТРОВИЋ
МИРОСЛАВ ПЕРГАЛ
ЗОРАН ПЕТРОВИЋ
КАТАРИНА ПОПОВ-ПЕРГАЛ
МИЛАН ПОПОВИЋ
МИЛИВОЈ ПФАЈФЕР
МИЛАН САМАРЦИЈА
СМИЉАНА СМИЉАНСКИ
VALÉRIA SÖRÖS
ЈОВАНКА ФИЛИПОВИЋ

26
1988

ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА

★

PLENARY LECTURES

THERMODYNAMICS OF POLYMER COMPATIBILITY*

RONALD KONINGSVELD

Central Laboratory, DSM, Geleen, The Netherlands

(Received 20 September 1978)

Thermodynamic studies of polymer compatibility can be carried out most conveniently on oligomeric mixtures¹⁻⁷. Such systems are often quite manageable in physicochemical techniques like phase separation or light scattering and yet contain chain molecules long enough to reveal some of the phenomena characteristic for high polymers. However, the high viscosity of the latter does not necessarily impede application of scattering methods in particular, as was shown recently *i.a.* by Kirste *et al.*^{8,9} who reported highly interesting neutron scattering results on polymer mixtures.

This paper deals with some recent findings in the field, specially selected by the author to elucidate aspects that, in his opinion, need further study if the understanding of compatibility is to improve. In many papers on the subject polymer blends are classified into two categories, viz. those with a positive free enthalpy (Gibbs free energy) of mixing and those characterized by a negative value of this quantity. The two types of blends are called incompatible (partially miscible) and compatible (miscible), respectively. Other criteria (e.g. processability) are also used, in the present context, however, we restrict ourselves to thermodynamic criteria.

Recent results indicate that the validity of the above classification is open to doubt. Many polymer mixtures show partial miscibility while the free enthalpy of mixing is negative in the complete composition range or at least in the latter's relevant parts. In the following we shall use free enthalpy of mixing equations derived from molecular models and investigate their dependence on variables of practical interest (concentration, temperature, molecular weight, etc.). The experimental examples drawn forth to show the relevance of the molecular considerations refer to various types of systems, viz.:

- mixtures of homopolymers differing in the chemical constitution of their monomers (P_1/P_2),
- mixtures of homopolymers consisting of chemically identical monomers, but differing in molecular weight distribution (chain-length compatibility; $P_1(M_1)/P_1(M_2)$),
- mixtures of random copolymers built up of the same two monomers A and B, but differing in composition (P_{AB1}/P_{AB2}),
- random copolymer/homopolymer mixtures (P_{AB1}/P_{C2}).

The present approach involves the assumption of thermodynamic equilibrium to prevail in systems that, due to their high viscosity, may not be able to reach equilibrium within the time of the experiment. However, indications in literature¹⁰ and our own experience show an amazing ability of some polymer

* Invited lecture presented at the 6th Yugoslav Symposium on Macromolecules, Novi Sad, 17—19 January 1969

blends to follow temperature changes. Even if the turbid state does not represent an equilibrium, its coming about within a few degrees C strongly suggests that the driving forces are thermodynamically determined.

It seems therefore worth-while to investigate the factors that govern the thermodynamic stability of liquid polymer mixtures at equilibrium.

1. FREE ENTHALPY OF MIXING (ΔG)

Starting from the original lattice expression of Flory¹¹ and Huggins¹² one can quite generally formulate the free enthalpy of mixing per mol of segments ($\Delta G\Phi$) for a quasi-binary liquid mixture of two polymolecular homopolymers⁷:

$$\Delta G\Phi/RT = \Sigma\Phi_{1,t} m_{1,t}^{-1} \ln\Phi_{1,t} + \Sigma\Phi_{2,j} m_{2,j}^{-1} \ln\Phi_{2,j} + \Gamma(T, \Phi_2) \quad (1)$$

where the first two (combinatory entropy) terms on the r.h. side are amended by a function Γ representing any correction that might be needed to let eq. (1) conform with experimental reality. The volume fractions of species i in polymer 1 and j in polymer 2 are denoted by $\Phi_{1,t}$ and $\Phi_{2,j}$, the relevant numbers of segments in the macromolecules by $m_{1,t}$ and $m_{2,j}$ (relative chain lengths), Φ_1 and Φ_2 are the volume fractions of the whole polymers 1 and 2 ($\Sigma\Phi_{1,t} = \Phi_1$; $\Sigma\Phi_{2,j} = \Phi_2$), and RT has its usual meaning.

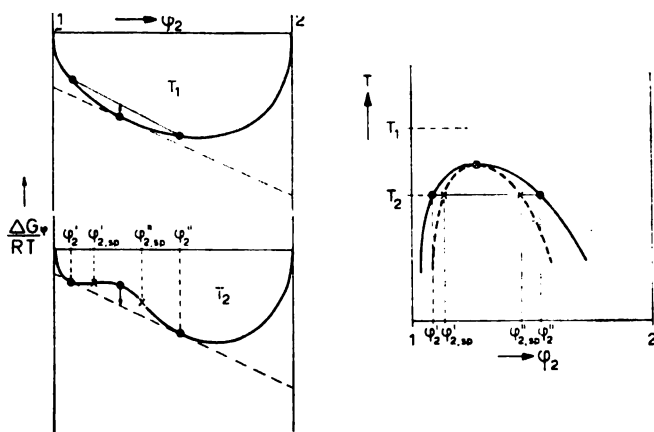


Fig. 1. Concentration dependence of the free enthalpy of mixing $\Delta G\Phi$ for a two-liquid-phase system (top, left), a homogeneous liquid mixture (bottom, left), and its relation to the phase diagram (right)¹³. Critical point (○), spinodal (— — —), coexisting phase compositions (——).

Binary liquid mixtures separating into two phases are characterized by a $\Delta G\Phi(\Phi_2)$ function with positively and negatively curved parts. Complete miscibility, on the other hand, goes with positive curvature only. The situation is sketched in Fig. 1, which illustrates how $\Delta G(\Phi_2)$ and the phase diagram are related¹³. The $\Delta G(\Phi_2)$ curve for a two-phase system has two points of inflection where

$$(\partial^2 \Delta G\Phi / \partial \Phi_2^2)_{p,T} = 0 \quad (2)$$

The locus of these points in a $T(\Phi_2)$ plot (phase diagram) is called spinodal or thermodynamic stability limit. Between the two states represented by Figs 1a and 1b there is the so-called critical or consolute state in which the two points of inflection

and the two tangent points (coexisting phase compositions) coincide. At the critical point we, have, in addition to eq. 2:

$$(\partial^3 \Delta G_{\Phi} / \partial \Phi_2^3)_{p,T} = 0 \quad (3)$$

Applying the multicomponent versions of eqs 2 and 3 to eq. 1 one finds the spinodal to be represented by

$$-(\partial^2 \Gamma / \partial \Phi_2^2)_{p,T} = (1/\Phi_1 m_{w,1}) + (1/\Phi_2 m_{w,2}^2) \quad (4)$$

and the location of the liquid-liquid critical point by

$$-(\partial^3 \Gamma / \partial \Phi_2^3)_{p,T} = (m_{z,1} / \Phi_1^2 m_{w,1}^2) - (m_{z,2} / \Phi_2^2 m_{w,2}^2) \quad (5)$$

where m_w and m_z stand for the weight- and z -average relative chain lengths⁴.

Using these expressions and the appropriate ones for the chemical potentials one can calculate phase diagrams and compare them with those determined experimentally. The latter can thus be employed to specify Γ experimentally and to check molecular theories leading to explicit expressions for Γ .

2. EXPERIMENTAL METHODS

2.1. Cloud-point Curves

The temperature at which a homogeneous liquid mixture becomes turbid upon temperature change is known as the cloud point of the system; a plot of cloud point vs concentration is the cloud-point curve¹³⁻¹⁵. Static methods have been developed to avoid kinetic effects in the determination of cloud-point curves of viscous systems like polymer solutions and mixtures^{4,16}.

The location of the critical point on spinodal and cloud-point curves can be found by measuring phase volumes in demixed systems as a function of T and Φ_2 ⁴. Owing to polymolecularity (molecular weight distributions) in the two polymeric constituents critical points will not generally be found at the extreme of the cloud-point curve but will be shifted along one of its branches^{4,7,17}.

2.2. Light Scattering

In a homogeneous system the intensity of the scattered light $I(\vartheta)$ is a function of the second derivative of ΔG with respect to concentration and of the scattering angle ϑ . The latter dependence vanishes at zero angle which results in

$$1/I(0) \propto (\partial^2 \Delta G_{\Phi} / \partial \Phi_2^2)_{p,T}^2, \text{ or its multicomponent analogue} \quad (6)$$

and, at the spinodal where $\partial^2 \Delta G_{\Phi} / \partial \Phi_2^2 = 0$, $1/I(0) = 0$ ^{18,19}.

Application of scattering methods to the determination of spinodals involves extrapolation over a T -range covering part of the miscibility gap. We used light scattering in the elegant variation developed by Gordon *et al.*^{20,21} (Pulse Induced Critical Scattering) which allows a much closer approach of the spinodal within the miscibility gap. It applies thermal pulses to a very small system, cooling it down (into the meta-stable part of the miscibility gap) during a very short period, and heating it to above its cloud-point before it can phase separate. In the mean time the intensity of the scattered light has been measured.

3. MIXTURES OF HOMOPOLYMERS

3.1. Cloud-point Curves

The most striking feature of cloud-point curves of oligomeric or oligomer/polymer systems is the unusual shape they frequently have. Curves showing a shoulder were observed by Allen *et al.*¹ and later investigators also reported

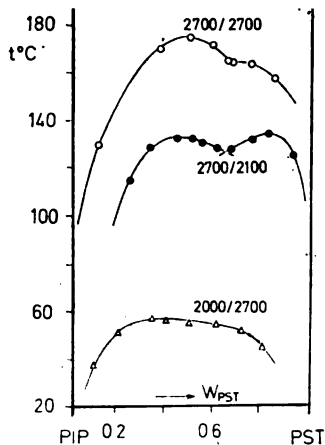


Fig. 2. Cloud-point curves for polyisoprene/polystyrene mixtures (narrow molecular-weight distributions with indicated molecular weights): ref. 2: Δ ; ref. 4: \bullet , \circ .

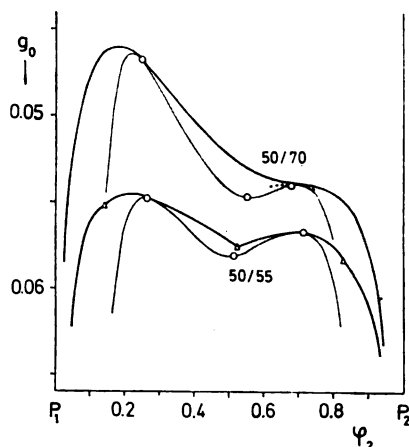


Fig. 3. Cloud-point curves (—), spinodals (---) and critical points (\circ) calculated with eqs 1 and 7 with $g_1 = -0.04$ and $g_2 = +0.04$ for indicated m_{w1}/m_{w2} -values.

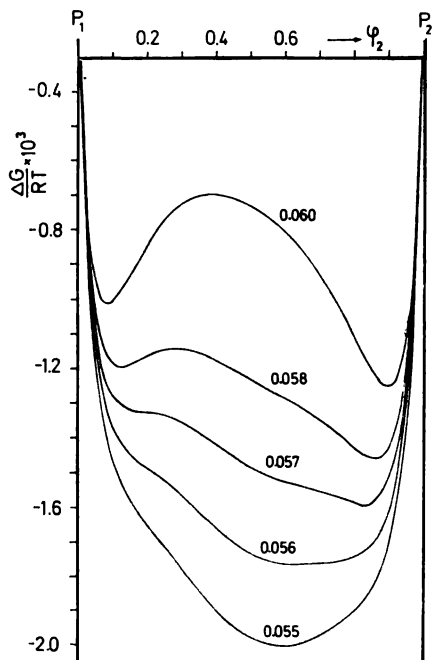


Fig. 4. $\Delta G_0(\phi_2)$ curves calculated for a binary 50/55 mixture for indicated g_0 -values (see Fig. 3).

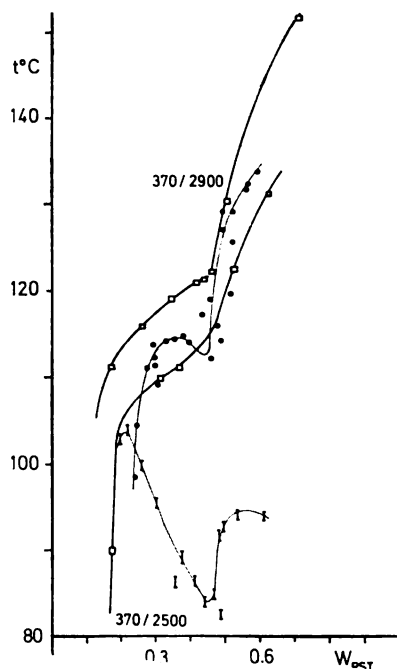


Fig. 5. Polyisobutene/polystyrene (molecular weights indicated). Cloud-points: \circ ; spinodal by PICS: \square .

markedly two-peaked curves^{3,4,7}. Examples are given in Fig. 2 showing the extreme sensitivity of the phenomenon to changes in the constituents' average chain lengths.

Attempts at describing such situations on the basis of eq. 1 soon revealed⁴ that a Van Laar-type function for Γ , i.e.

$$\Gamma = g(T)\Phi_1\Phi_2 \quad (7)$$

only fulfils the task if g is made a rather peculiar function of the concentration: $g = g_0 + g_1\Phi_2 + g_2\Phi_2^2$, with $g_1 < 0$, $g_2 > 0$ and $|g_2| \geq |g_1|$. In such cases the calculated spinodal is markedly bimodal (Fig. 3). Fig. 4, calculated with eqs 1 and 7 for this case, shown that demixing in polymeric systems may go with slight ripples on the $\Delta G\Phi(\Phi)$ -curve which is confined to negative values of $\Delta G\Phi$ in the full composition range.

3.2. Light Scattering

The PICS technique is specially suited for the measurement of spinodals on the systems in hand and we applied it to mixtures with irregularly shaped cloud-point curves to check whether their spinodals do show the marked bimodality suggested by the calculations. Fig. 5 gives representative examples showing that we are up against a significant phenomenon that cannot easily be accommodated by simple theory.

3.3. Alternative Free Enthalpy Expressions

3.3.1. Huggins' New Treatment

One way of describing two-peaked spinodals has been suggested by Olabisi²² who applied Flory's 'equation of state' theory²³. Olabisi's examples refer to lower critical miscibility, whereas here we have the opposite phenomenon of upper critical solution behaviour. Free-volume effects will doubtless influence phase relations and can be included in Γ without much difficulty. For the moment, however, we rather turn to reconsiderations of the combinatorial entropy terms, in particular to Huggins'²⁴ and Silberberg's²⁵ treatments.

According to Huggins allowance must be made for the influence of the immediate surroundings of a segment on its randomness of orientation with respect to the preceding segment in the chain. Setting the average allowed number of orientations of the segment equal to v^0 when it is at infinite dilution in the second polymer, and correcting it to a value $v^0(1 - k_s)$ for a segment in the undiluted polymer, Huggins calculates two 'orientational' contributions to the entropy of mixing. Inserting these terms into the full $\Delta G\Phi$ expression (eqs. 1 and 7), one obtains

$$\begin{aligned} \Delta G\Phi/RT = & \sum \Phi_{1,i} m_{1,i}^{-1} \ln \Phi_{1,i} + \sum \Phi_{2,j} m_{2,j}^{-1} \ln \Phi_{2,j} + g(T)\Phi_1\Phi_2 \\ & - \Phi_1 \ln(1 + k_1(1 - \gamma)\Phi_2 Q^{-1}) - \Phi_2 \ln(1 + k_2\Phi_1 Q^{-1}) \end{aligned} \quad (8)$$

where the two parameters k_1 and k_2 are related to $k_{S,1}$ and $k_{S,2}$ by $k_i = k_{S,i}/(1 - k_{S,i})$; $Q = 1 - \gamma\Phi_2$; $\gamma \approx 1 - s_2/s_1$; $s_i =$ interacting surface of segments i per unit volume. Eq. 8 refers to random mixing²⁴.

The obvious bimodality of some spinodals appears to be well within the scope of eq. 8, at least in a qualitative way as is shown in Fig. 6. To calculate such shapes, negative and positive values within rather narrow ranges have to be assigned to k_1 and k_2 . In terms of Huggins' model one could interpret the situation assuming

the flexibility of polymer 1 chains to be diminished by the addition of polymer 2. Reversely, the flexibility of polymer 2 chains would then be increased by the addition of polymer 1. This picture seems to make physical sense if the flexibility of

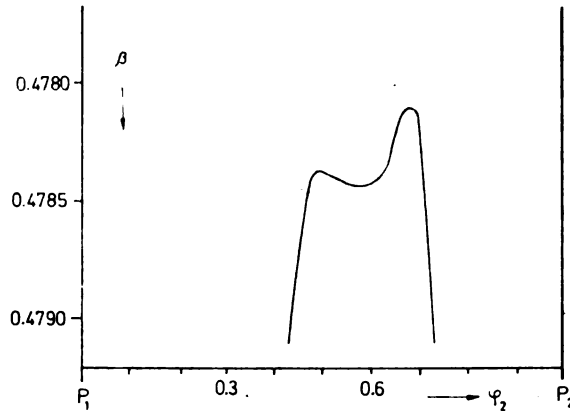


Fig. 6. Spinodal calculated with Huggins' eq. 8 for $m_1=7.2$, $m_2=45$; $k_1=-0.69$, $k_2=+0.91$; $\gamma=0.2$. The vertical scale is related to g and, thereby, to $1/T$.

polyisobutene and polystyrene chains and their mutual influence at the temperatures involved is taken into consideration.

3.3.2. Coil Dimensions

The values of k_1 and k_2 used above should, if possible, be checked against other independent data of which the most obvious are the radii of gyration²⁶. Such a check is possible to some extent if one compares Silberberg's free enthalpy function²⁵ with Huggins' (eq. 8)²⁷. This comparison suggests relations between the coil expansion factors α_1 and α_2 and Huggins' k -parameters:

$$\alpha^3 = (\bar{r}_1^2 / \bar{r}_{1,0}^2)^{3/2} = 1 + k_1(1 - \gamma) \Phi_2 Q^{-1} \quad (9a)$$

$$\alpha^3 = (\bar{r}_2^2 / \bar{r}_{2,0}^2)^{3/2} = 1 + k_2 \Phi_1 Q^{-1} \quad (9b)$$

where r_k and $r_{k,0}$ stand for the radii of gyration of polymer coils k under actual and unperturbed conditions, respectively.

At infinite dilution we have

$$(\alpha_1^3)_d = 1 + k_1 \quad (\Phi_1=0; \Phi_2=1) \quad (10a)$$

$$(\alpha_2^3)_d = 1 + k_2 \quad (\Phi_2=0; \Phi_1=1) \quad (10b)$$

and, within the framework of the models, we see that a negative k_1 and a positive k_2 indicate contraction of coils 1 embedded in pure 2, and expansion of coils 2 in pure 1.

The only reported value of coil dimensions in polymer mixtures that seems to lend some support to these considerations refers to polymethylstyrene dissolved in deuterated polymethylmethacrylate⁸. The coil size of the solute is very small and points to a collapse of the molecules. The second virial coefficient is negative which indicates partial miscibility. No information is available on the shape of the spinodal or on a possible expansion of the deuterated polymethylmethacrylate

molecules at the other side of the concentration scale and we can therefore not be sure about the relevance of this example. Eqs 10 indicate, however, that the k -values needed for a bimodal spinodal might well be compatible with expansion factors at infinite dilution. Evaluation of reported data on the concentration dependence of \bar{r}^2 in polymer solutions have revealed²⁸ that eq. 9b does not cover this dependence unless γ is made concentration dependent, a not improbable supposition²⁴.

3.3.3. Non-uniformity of Segment Density

'Dilute' polymer solutions are characterized by a separation of the individual coils by regions of pure solvent whereas 'concentrated' solutions show coil overlap to the extent that the polymer segments density is uniform throughout the whole volume. If quantitative descriptions of liquid-liquid phase relations are required the difference between the two situations must somehow be introduced into the free enthalpy of mixing function²⁹.

In polymer mixtures one might thus distinguish three ranges of concentration provided complete miscibility prevails. In two of these the concentration of one polymer in the other is relatively small and a situation will exist not unlike that in a dilute polymer solution. Between these two concentration ranges there is a region in which the segment densities may both be assumed to be uniform. The location of the transition ranges between the various regions depends primarily on the coil dimensions.

A procedure developed previously²⁹ to deal with this situation in polymer solutions can be extended to polymer mixtures. Limiting considerations for the time being to a Van Laar type correction term (eq. 7) we write

$$g = g^c(1 - P_1 - P_2) + g_1^d P_1 + g_2^d P_2 \quad (11)$$

where g^c , g_1^d and g_2^d are the g -values for the concentrated and for the two dilute concentration ranges, respectively. The probability P_k that a given volume element in the mixture does not fall within any coil domain k is given by

$$P_k = \exp(-\rho_k v_k) = \exp(-\lambda_k \Phi_k) \quad (12)$$

where ρ_k is the number of coils k per unit volume and v_k their domain. The latter is related to the radius of gyration which relation can be expressed in a proportionality to Φ_k ^{28,29}. Fig. 7 shows that this model may yield bimodal spinodals for seemingly reasonable values of the parameters.

In conclusion it can be said that the marked bimodality of spinodals measured with PICS on polymer mixtures may be put down either to the influence a second constituent exerts on the chain flexibility of the first, or to effects of non-uniform segment density on thermodynamic properties. It may well be that both mechanisms are operative. In any case the radius of gyration is a key parameter towards further understanding and it is to be hoped that relevant scattering data will soon become available.

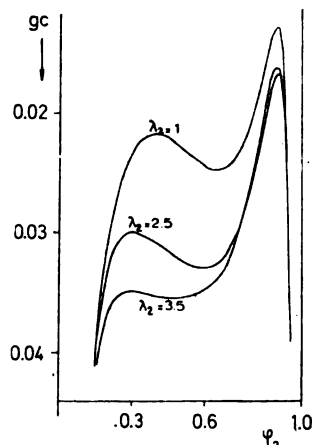


Fig. 7. Spinodals calculated with eqs 11 and 12 for $m_1 = 100$, $m_2 = 50$; $\lambda_1 = 5$; $g_1^d - g^c = 0.02$; $g_1^d - g^c = 0.02$, and indicated values of λ_2 .

4. RANDOM COPOLYMER/HOMOPOLYMER MIXTURES (P_{AB1}/P_{CB})

Kirste *et al.*⁸ recently reported an extensive study on the system poly(random styrene/acrylonitrile)/deuterated poly(methyl methacrylate). The D-PMMA served as a solvent (P_1) in which small amounts of PSAN (P_2) were dissolved. Osmotic virial coefficients A_2 and radii of gyration were derived from neutron scattering measurements on the system. The study was invoked by an earlier finding of Stein *et al.*³⁰ who found PMMA and PSAN to be miscible within a certain range of AN contents of the random copolymer.

The osmotic second virial coefficient A_2 can be written as

$$A_2 = \frac{1}{2} v_2^2 V_1^{-1} - (12 m_1 \chi_1) \quad (13)$$

where

$$\chi_1 = (g - \Phi_1 \partial g / \partial \Phi_2) \Phi_2 = 0 \quad (14)$$

and v_2 and V_1 represent the specific and molar volumes of P_2 and P_1 , respectively. The solvent P_1 is treated as a single component, hence the single relative chain length value m_1 for P_1 ; V_1 is proportional to m_1 . It follows from eq. 13 that osmotic second virial coefficients in polymer mixtures will be very small because of the large values of V_1 involved, and that they must also be expected to depend on the molecular weight of the matrix (solvent polymer).

Kirste *et al.*⁸ compared their experimental A_2 values with those calculated with eq. 13 on the basis of the classic lattice theory^{11,12} assuming a) athermal mixing ($\chi_1=0$) and, as an alternative, b) the heat of mixing being adequately represented by solubility parameters (δ). Table I shows that neither of these treatments yields a satisfactory description of the data.

TABLE I
 A_2 by neutron scattering on D-PMMA⁽¹¹⁾/PSAN⁽¹²⁾
(R.G. Kirste *et al.*⁸)

% AN in PSAN	$M_w \times 10^{-5}$	A_2 (110 °C) ($\text{cm}^3 \text{g}^{-2} \text{mol} \times 10^4$)			χ_1 from A_2 exp. (FH)	χ_{1C} (FH)
		exp.	athermal	δ		
19	2.7	1.15	0.02	-1.88	-0.0118	0.0007
19	4.4	1.15	0.01	-1.89	-0.0119	0.0005
10	0.7	-1.00	0.06	-0.08	+0.0110	0.0029
28.7	2.2	0.52	0.02	-5.98	-0.0052	0.0010

We further investigated the matter⁴ calculating χ_1 -values from the experimental A_2 's with the aid of eq. 13 (one but last row in Table I). Comparing these χ_1 -values with those for critical mixing $\chi_{1,c}$ (also based on the lattice theory^{12,11}; g independent of Φ_2), one sees that the two sets differ by an order of magnitude. Obviously, the original lattice model cannot deal with these scattering data.

Huggins' flexibility corrections to the entropy of mixing might be expected to improve the situation here too. Introduction of the appropriate terms in A_2 reveals that a single k_1, k_2 -set (+0.6 and -0.4, resp.) is indeed consistent with the four measured virial coefficients⁴. In view of the glass transition data given

by Stein *et al.*³⁰ the opposite signs make physical sense. Further analysis is required, this preliminary evaluation presents an additional indication of the usefulness of Huggins' ideas.

Some very recent results by Stein and Schmitt³¹ on the system PSAN (28.7% AN)/PMMA should be mentioned here. These authors determined phase diagrams by light- and electron microscopy and found a two-peaked cloud-point curve of the lower critical miscibility type in addition to the more usual upper critical miscibility gap. Whether the bimodal cloud-point curve is to be assigned to free volume effects (Olabisi²²) or to mutual flexibility influences is not clear at the moment. Certain is that a two-peaked cloud-point curve must be accompanied by a very markedly bimodal spinodal. Since Stein and Schmitt were dealing with truly high polymeric material we have a strong indication here that the phenomena discussed in section 3 are not restricted to short-chain polymers.

5. CHAIN LENGTH COMPATIBILITY [$P_1(M_1)/P_1(M_2)$]

Two samples of the same homopolymer of different average molecular weight differ at least in end-group concentration. The preceding discussion clearly demonstrating that polymer (im)miscibility depends on subtle effects, the question does not seem far-fetched whether partial miscibility might occur in the mixing of such samples.

5.1. Second Virial Coefficient

If we consider a binary mixture and ascribe an interchange energy Δw_{me} to middle and end groups we find the simple lattice model to supply the following expression for g ^{4,32,33}

$$g = \alpha_s + \beta_{me} \epsilon^2 [1 - 2\epsilon\Phi_2(z-2)^{-1}]^{-1} \quad [P_1(M_1)/P_1(M_2)] \quad (15)$$

where $\beta_{me} \simeq 4(z-2)\Delta w_{me}/RT$

$$\epsilon = (1/m_1) - (1/m_2)$$

z = lattice coordination number

α_s = empirical entropy correction.

This equation can be compared with its analogue for a mixture of two different homopolymers (end groups neglected)

$$g = \alpha_s + \beta_{12} [1 - 2\epsilon\Phi_2(z-2)^{-1}]^{-1} \quad (P_1/P_2) \quad (16)$$

where $\beta_{12} = (z-2)\Delta w_{12}/RT$ and Δw_{12} is the interchange energy between segments of P_1 and P_2 .

Application of eq. 14 to eqs 15 and 16 yields the relevant terms $(1-2\chi_1 m_1)$ in A_2 for the two cases:

$$P_1/P_2: 1 - 2\chi_1 m_1 = 1 + 4\beta_{12}(z-2)^{-1} - 2(\alpha_s + \beta_{12} + 2\beta_{12}/(z-2)m_2)m_1 \quad (17)$$

$$P_1(M_1)/P_1(M_2): 1 - 2\chi_1 m_1 = 1 + 4\beta_{me}/m_2 - 2\alpha_s m_1 - 2\beta_{me}/m_1 \quad (\epsilon/(z-2) \ll 1) \quad (18)$$

In an elegant neutron scattering study recently reported by Kirste and Lehnen⁹ the chain length m_1 of the matrix (deuterated polydimethylsiloxane) was

varied at constant chain length m_2 of the solute (polydimethylsiloxane). One might be inclined to look upon such a system as a practical example for the study of chain length compatibility. Kirste and Lehnen, however, analysed their A_2 data with eq. 13 (P_1/P_2) assuming athermal mixing ($\chi_1=0$). Fig. 8 shows that the deviation between the so calculated $A_2(m_1)$ curve and the experimental data is small, but it is systematic. We tried eq. 13 with non-zero χ_1 -values but found an adequate description to be not possible in this way (Fig. 8). Eq. 17, however, serves a better

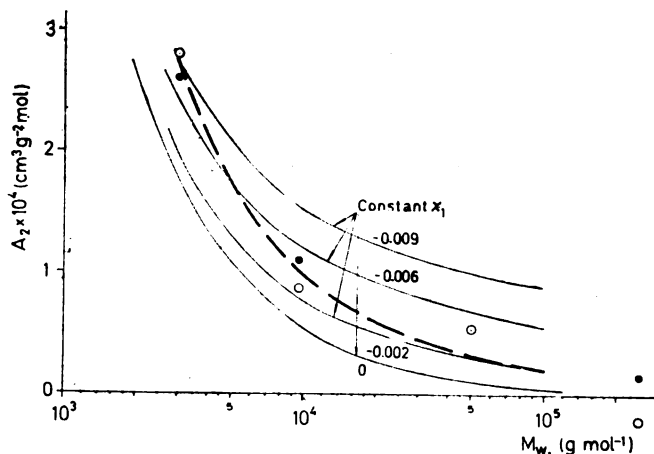


Fig. 8. A_2 by neutron scattering on poly (dimethylsiloxane, D/H) mixtures (1/2), data by Kirste and Lehnen⁹: (○) 20°C, (●) 120°C. Calculated using eq. 13 for indicated values of χ_1 (—) ($\chi_1=0$: athermal, K&L⁹). Calculated using eqs 13 and 16: — — —.

purpose with quite acceptable values for z and $\Delta w_{12}/RT$ (8 and 0.1, resp.) whereas eq. 18, on the other hand, does not fit the data at all. This is quite remarkable since the latter equation refers to chain length compatibility and the former to mixtures of different polymers. The deuteration seems to change the surroundings sufficiently to make the deuterated sample noted as a different species in a thermodynamic sense.

On polymer solutions a similar observation has been made by Strazielle and Benoit³⁴ who compared the θ temperatures of the four systems that can be prepared from protonated and deuterated cyclohexane and polystyrene. Differences as large as 10°C were found which, in polymer solution thermodynamics, is a sizeable effect. Evidently, deuterated and protonated matrices represent very different states thermodynamically.

A study of chain length compatibility along these lines will call for measurements at different deuterium content and extrapolation to zero deuterium concentration in the polymer. Such measurements are currently being carried out on polyethylene³⁵. Similar work has also been performed on solutions of iodated polystyrenes (small-angle X-ray scattering) by Hayashi *et al.*³⁶, their objective being the concentration dependence of the radius of gyration.

5.2. Alternative Methods

Other methods for studying chain length compatibility can be conceived but are all also necessarily indirect. Therefore, experimental errors will probably

weigh heavily on the final result and work of the highest precision will be required. We mention:

- reverse GLC^{22,37,38}, suggested by Lipatov³⁹
- Hess cycles, applied to free enthalpies, proposed by Tager *et al*⁴⁰.
- measurement of the thermodynamic stability of mixtures consisting of the homopolymer and derivatives of it as a second constituent.

The latter approach resembles that mentioned above (5.1) except that now the full range of compositions is investigated by means of scattering methods, PICS being particularly suitable. The second constituent might be a random copolymer having one monomer in common with the homopolymer. Like in subsection 5.1 the evaluation of the data may be carried out either by extrapolation to zero comonomer concentration in constituent 2, or by using relevant free enthalpy functions for the system in hand.

The problem of chain length compatibility in linear polyethylene can also be studied by means of the thermodynamic stability of mixtures containing n -alkane based solvent as the second constituent. The latter's chain length may be varied and the chain molecules may carry foreign end groups. First results of such a study seem to indicate chain-length miscibility of linear polyethylene in the melt at processing temperatures⁴. Further verification, using other experimental techniques, remains desirable.

6. MIXTURES OF RANDOM COPOLYMERS (P_{AB1}/P_{AB2})

Mixtures of two random copolymers 1 and 2, built up of the same two monomers A and B but differing in their chemical compositions Φ_{A1} and Φ_{A2} (volume fractions of A), may show partial miscibility if the difference

$$d_{12} = \Phi_{A1} - \Phi_{A2} \quad (19)$$

comes to exceed a given value. The maximum allowable value of d_{12} for the system to remain homogeneous may vary considerably from system to system⁴¹⁻⁴⁴.

Random copolymer mixtures have been treated theoretically by Scott⁴⁵ who predicted the miscibility relations mentioned. He used Flory and Huggins' ΔG function with the simplest possible correction term for Γ , expressed in terms of solubility parameters. Scott's considerations served as a basis for later work on the subject, i.a. by Casper and Morbitzer⁴⁶.

Following Scott's recipe with a Van-Laar-type interaction function we find

$$\Delta G\Phi/RT = \sum_i \Phi_i m_i^{-1} \ln \Phi_i + g_{AB} \left[\sum_i \sum_j \Phi_i \Phi_j \Phi_{Ai} \Phi_{Bj} - \sum_i \Phi_i \Phi_{Ai} \Phi_{Bi} \right] \quad (20)$$

where g_{AB} is the A-B-segment interaction parameter and $\Phi_{Ai} (= 1 - \Phi_{Bi})$ the volume fraction of A segments in macromolecule i with relative chain length m_i . In this formulation the dual dispersity (chemical composition and chain length) is accounted for.

Limiting considerations to mixtures strictly binary with respect to both dispersities we find the spinodal to be given by

$$d_{12}^2 g_{AB} = (1/\Phi_1 m_1) + (1/\Phi_2 m_2) \quad (21)$$

This equation predicts the location of the spinodal (and, hence, that of the miscibility gap) to depend on d_{12} alone, and to be independent of the chemical compositions of the two copolymers unless there is a systematic variation, e.g. of Φ_{A1} with m_1 ⁴⁷.

This prediction is refuted by the extensive experimental data collected by Kollinsky and Markert^{43,44} on mixtures of acrylic copolymers. Fig. 9 illustrates how the miscibility range (Δ) varies with the chemical composition of the first constituent in the mixture. The shift to higher Δ -values (d_{12}) upon a decrease of the mixture's weight-average chain length is within the scope of eq. 21. The variation of Δ with Φ_{A1} , however, can only be accommodated if far-fetched assumptions are made about the two dispersities⁴⁷.

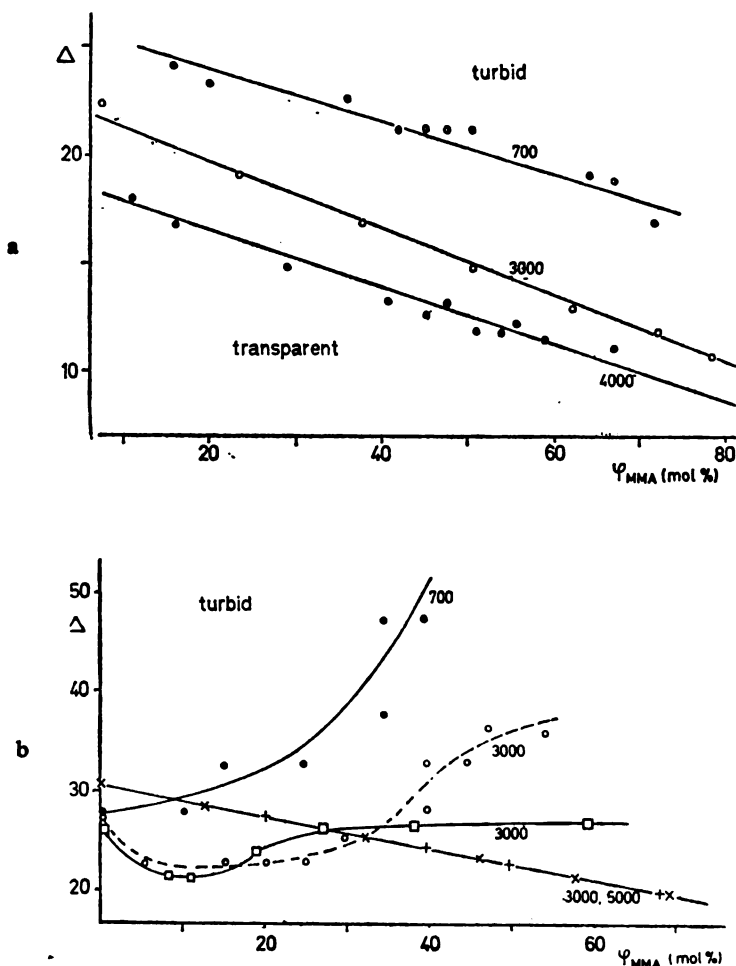


Fig. 9. Range of compatibility Δ in 1:1 mixtures of acrylic copolymers as a function of the chemical composition of copolymer 1 (Kollinsky and Markert^{43,44}). Weight-average degrees of polymerization are indicated. Top: methyl methacrylate (MMA)/butylacrylate copolymers. Bottom: MMA/methylacrylate (\bullet , \circ); MMA/ethylacrylate (\square); MMA/butylmethacrylate (\times).

A simpler description of the experimental data is possible if different interacting surfaces are assigned to the two types of monomeric segment in the copolymer chains. One way of doing this has been suggested by Huggins^{24,48} whose treatment leads to the following expression for the spinodal in a strictly binary random copolymer mixture⁴⁷

$$2g_{AB}(1-\gamma)d_{12}^2/(1-\gamma\Phi_{A1}\Phi_1 - \gamma\Phi_{A2}\Phi_2)^3 = (1/\Phi_1 m_1) + (1/\Phi_2 m_2) \quad (22)$$

where $\gamma = 1 - (s_A/s_B)$

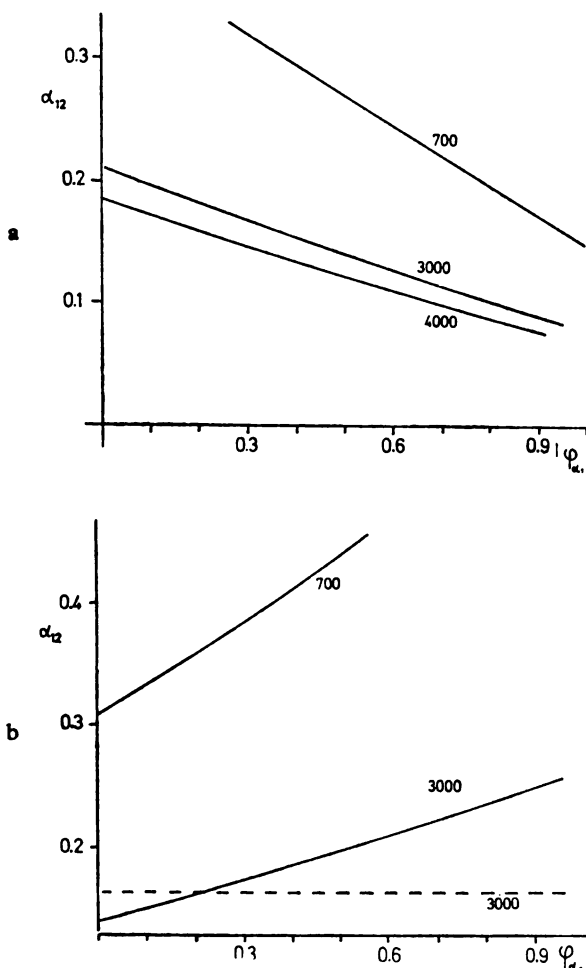


Fig. 10. Range of thermodynamic stability d_{12} as a function of Φ_{A1} , the chemical composition of the first constituent, calculated for strictly-binary 1:1 copolymer mixtures with eq. 22 for indicated chain length $g_{AB} = 0.025$ and top: $\gamma = \frac{1}{2}$; bottom: $\gamma = -\frac{1}{2}$ (—), $\gamma = 0$ (---).

Within this framework the compositions of the two copolymers do play a role, in addition to d_{12} . Eq. 22 provides a qualitatively correct description of the acrylic copolymer data of Kollinsky and Markert (Fig. 9) if the size differences between the various monomeric groups are accounted for by means of reasonable values for γ (Fig. 10). Further improvement is obviously needed, if only because

the experimental data refer to cloud points rather than spinodals. The latter could well be measured directly with PICS. Nevertheless these examples do clearly demonstrate the usefulness of the concept of interacting surfaces.

7. SHEAR

Very little is known in literature about the influence shearing forces have on the thermodynamic stability of polymeric systems. Yet, this is a topic of foremost

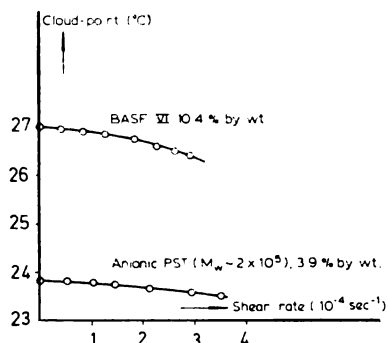


Fig. 11. Shear-rate dependence of the cloud point in solutions of polystyrene in cyclohexane.

importance since blending by extrusion or milling is usually accompanied by large shear stresses. The little information available points to vast effects small shear rates may already exert. Silberberg and Kuhn^{49,50}, Kuhn *et al.*^{51,52}, VerStrate and Philippoff⁵³ and, very recently, Marrucci and Ciferri⁵⁴ have drawn attention to this problem, considering polymer solutions. We found solutions of polystyrene in cyclohexane to be also sensitive in this respect, Fig. 11 shows examples. Much further work in this field will be required.

8. DISCUSSION

In this brief review thermodynamic aspects of polymer compatibility have been dealt with in a rather high-handed way. The selected phenomena were discussed with a view on possible molecular explanations and this approach limited their scope. A classification of fluid polymer blends on the basis of the sign of their free enthalpy of mixing into incompatible and compatible systems is pointless since all features of demixing, as presented in this paper, already adhere to negative free enthalpies of mixing.

Reviewing the grounds one sees that final conclusions are still largely something for the future. Fortunately, scattering methods (light and neutron scattering, Pulse Induced Critical Scattering) are available and being applied so that a rapid increase of relevant experimental data may be expected. The information available at present strongly indicates the importance of the radii of gyration of the two polymers and their dependence on the composition of the mixture. Chain flexibilities and their mutual influence may be important, and manifest itself in the shape of spinodals and miscibility gaps. The interacting surfaces of the two types of segment show up as a further molecular parameter of interest.

The influence of shear forces on the thermodynamic stability of liquid mixtures seems to have been very much neglected, at least in the accessible literature. Yet, the scarce data available point to the relevance of the effect for practical polymer mixing conditions.

The author is indebted to Mr. L. A. Kleintjens for a critical review of the manuscript.

S U M M A R Y

Compatibility relations are reviewed under conditions of thermodynamic equilibrium. The systems considered are: mixtures of homopolymers, mixtures of the same polymer (different chain length), mixtures of a homopolymer and a random copolymer, and mixtures of random copolymers (different chemical composition). The experimental methods discussed refer to mixing conditions rather than to solid state properties. Suitable methods are i.a. Pulse Induced Critical Scattering (PICS), neutron scattering, determination of critical points in phase diagrams. These techniques reveal significant deviations from classic free enthalpy (Gibbs free energy) of mixing expressions which can be accommodated if the radii of gyration of the two polymers and the interacting surfaces of their segments are taken into account. Little is known about the effect shear forces exert on miscibility conditions.

REFERENCES

1. G. Allen, G. Gee, J. P. Nicholson, *Polymer*, **2**, 8 (1961)
2. D. McIntyre, N. Rounds, E. Campos-Lopez, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **10**, 531 (1969)
3. P. O. Powers, *Ibid.*, **13**, 528 (1973); **14**, 1321 (1973)
4. R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, H. M. Schoffeleers, *Pure Appl. Chem.*, **39**, 1 (1974); R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **61**, 221 (1977)
5. A. Friday, D. R. Cooper, C. Booth, *Polymer*, 1977
6. B. A. Wolf, G. Blaum, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **61** (1977)
7. R. Koningsveld L. A. Kleintjens, *Brit. Pol. J.*, **9**, 212 (1977)
8. W. A. Kruse, R. G. Kirste, J. Haas, B. J. Schmitt, D. J. Stein, *Makromol. Chem.*, **177**, 1145 (1976)
9. R. G. Kirste, B. R. Lehnen, *Ibid.*, **177**, 1137 (1976)
10. L. P. McMaster, *Macromolecules*, **6**, 760 (1973)
11. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942); **12**, 425 (1944)
12. M. L. Huggins, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **43**, 1 (1942)
13. see: F.A.H. Schreinemakers, in „Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, H. W. Bakhuis Roozeboom“, Braunschweig, 1923, Vol. III, Part 2
14. H. Tompa, „*Polymer Solutions*“, Butterworths, London 1956
15. R. Koningsveld, A. J. Staverman, *Kolloid-Z.* **218**, 114 (1967)
16. B. J. Rietveld, *Brit. Pol. J.*, **6**, 181 (1974)
17. R. Koningsveld, *Disc. Faraday Soc.*, 1970, No. 49, p. 144
18. Th. G. Scholte, *Eur. Polym. J.*, **6**, 1063 (1970); *J. Polym. Sci., A-2*, **9**, 1553 (1971); *J. Polym. Sci., C*, **39**, 281 (1972)
19. B. Chu, F. J. Schoenes, M. E. Fisher, *Phys. Rev.*, **185**, 219 (1969)
20. K. Derham, J. Goldsbrough, M. Gordon, *Pure Appl. Chem.*, **38**, 97 (1974)
21. J. W. Kennedy, M. Gordon, G. A. Alvarez, *Polimery (Warsaw)*, **20**, 463 (1975); M. Gordon, P. Irvine, J. W. Kennedy, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **61** 199 (1977)
22. O. Olabisi, *Macromolecules*, **8**, 316 (1975)
23. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1833 (1965)
24. M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **74**, 371 (1970); **80**, 1317 (1976)
25. A. Silberberg, *J. Chem. Phys.*, **48**, 2835 (1968)
26. P. J. Flory, private communication
27. R. Koningsveld, R. F. T. Stepto, *Macromolecules*, **10**, 1166 (1977)
28. M. H. Onclin, R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, unpublished results
29. R. Koningsveld, W. H. Stockmayer, J. W. Kennedy L. A. Kleintjens, *Macromolecules*, **7**, 73, (1974); L.A. Kleintjens, R. Koningsveld, W. H. Stockmayer, *Brit. Pol. J.*, **8**, 144 (1976)
30. D. J. Stein, R. H. Jung, K—H. Illers, H. Hendus, *Angew. Makromol. Chem.*, **36**, 89 (1974)

31. D. J. Stein, B. J. Schmitt, private communication
32. R. Koningsveld, J. W. Kennedy, L.A. Kleintjens, unpublished results
33. see: R. A. Orwoll, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6814 (1967)
34. C. Strazielle, H. Benoit, *Macromolecules*, **8**, 203 (1975)
35. G. Allen *et al.*, unpublished results
36. H. Hayashi, F. Hamada, A. Nakajima, *Makromol. Chem.*, **178**, 827 (1977)
37. D. D. Deshpande, D. Patterson, H. P. Scheiber, C.S. Su, *Macromolecules*, **7**, 530 (1974)
38. A. Ye. Nesterov, Yu. S. Lipatov, *Vysokomol. Soedin.*, **A16**, 1919 (1974)
39. Yu. S. Lipatov, private communication
40. A. A. Tager, T. I. Scholokhovich, Yu. S. Besseonov, *Eur. Poly. J.*, **11**, 321 (1975)
41. S. Krause, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C7**, 251 (1972)
42. G. E. Molau, *J. Polym. Sci., B*, **3**, 1007 (1965)
43. F. Kollinsky, G. Markert, *Makromol. Chem.*, **121**, 117 (1969)
44. F. Kollinsky, G. Markert, *Advan. Chem. Ser.*, **99**, 175 (1971)
45. R. L. Scott, *J. Polym. Sci.*, **9**, 423 (1952)
46. R. Casper, L. Morbitzer, *Angew. Makromol. Chem.*, **58/59**, 1 (1977)
47. R. Koningsveld, L. A. Kleintjens G. Markert, *Macromolecules*, **10**, 1105 (1977)
48. M. L. Huggins, private communication
49. A. Silberber, W. Kuhn, *Nature*, **170**, 450 (1952)
50. A. Silberberg, W. Kuhn, *J. Polym. Sci.*, **13**, 21 (1954)
51. F. Burkhardt, H. Majer, W. Kuhn, *Helv. Chim. Acta*, **43**, 1192 (1960)
52. W. Kuhn, H. Majer, F. Burkhardt, *Ibid.*, **43**, 1208 (1960)
53. G. VerStrate, W. Philippoff, *J. Polym. Sci., B*, **12**, 267 (1974)
54. G. Marrucci, A. Ciferri, *Ibid.*, **15**, 643 (1977).

GHDB-564

CHARAKTERISIERUNG VON POLYMEREN DURCH FLÜSSIGKEITS- CHROMATOGRAPHIE*

GOTTFRIED GLÖCKNER

Technische Universität Dresden, DDR
(Eingegangen 25 September 1978)

EINLEITUNG

Alle synthetischen Polymeren sind Gemische. Im einfachsten Fall enthalten sie nur Polymerhomologe, aber im allgemeinen treten auch Unterschiede im Aufbau der Moleküle auf. Die Charakterisierung dieser komplizierten Gemische verlangt leistungsfähige Trennverfahren, wie sie z.B. die chromatographischen Methoden darstellen.

Die chromatographische Trennung von Polymeren wird im wesentlichen durch folgende Parameter bestimmt:

- (1) Geometrische Wechselwirkungen zwischen gelösten Makromolekülen und Poren der stationären Phase
- (2) Energetische Wechselwirkungen zwischen gelösten Makromolekülen und der Oberfläche der stationären Phase
- (3) Wechselwirkungen zwischen Makromolekülen und Lösungsmittelmolekülen.

Bei der *Ausschlußchromatographie* oder *Gelpermeationschromatographie* (GPC) wird die Trennung durch die zuerst genannten geometrischen Verhältnisse bewirkt. Bei reinem Ausschlußmechanismus geht der Verteilungskoeffizient K gegen Null, wenn Porendurchmesser und Knäeldurchmesser annähernd übereinstimmen. Aus dem Trennumfang eines Einzelgels folgt, daß die Knäuel in vierfach größere Poren nahezu ungehindert eindringen können.

Wenn die Trennung durch die unter (2) genannten energetischen Wechselwirkungen mit der Oberfläche der festen Phase bewirkt wird, handelt es sich um die *Adsorptionschromatographie* (AC). Eine chromatographische Retention kann erfolgen, wenn die Adsorptionsenergie S^0 der Probe, bezogen auf den normierten Flächenbedarf A_S , mit der Adsorptionsenergie ϵ^0 des Lösungsmittels in der gleichen Größenordnung liegt. Ist dagegen $\epsilon^0 \gg S^0/A_S$, so wird die Probe nicht adsorbiert, da das Lösungsmittel selbst viel stärker adsorbiert wird. Auch für $\epsilon^0 \ll S^0/A_S$ ist keine chromatographische Wanderung zu erwarten, da die Probe zu fest adsorbiert wird.

Die unter (3) genannten Wechselwirkungen zwischen Makromolekülen und Lösungsmittelmolekülen sind für die Fällungschromatographie (FC) ausschlaggebend. Die Wechselwirkungen können durch die Löslichkeitsparameter $\delta^2 = \delta_a^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$ ausgedrückt werden wobei die Indizes auf die Anteile verweisen, die durch Dispersionskräfte (d), Polkräfte (p) bzw. Wasserstoffbrücken (h) hervorgerufen werden. Je besser die Werte von Lösungsmittel und Polymer übereinstimmen, desto größer ist die Löslichkeit.

Die Wechselwirkungen können auch durch die Huggins-Konstante χ erfaßt werden, die im θ -Zustand den Wert 0,5 annimmt. Bei noch höheren Werten erfolgt Phasentrennung in eine polymerreich Gelpphase und eine sehr verdünnte Solphase. Die zähe Gelpphase ist die stationäre Phase bei der Fällungschromatographie.

* Invited lecture presented at the 6th Yugoslav Symposium on Macromolecules, Novi Sad, 17-19 January 1969

Im Idealfall wirkt bei der GPC nur das Verhältnis von Molekülgröße zu Porengröße, bei der Adsorptionschromatographie nur die Adsorptionsenergie und bei der Fällungschromatographie nur die Lösungsmittelgüte. Im Realfall erfolgt die Trennung jedoch in einem Gebiet zwischen diesen Eckpunkten. Die GPC wird häufig durch Adsorptionswechselwirkungen beeinflusst, und die Adsorptionschromatographie von Polymeren hängt auch von der Lösungsmittelgüte und der Porosität des Trägers ab. Das hat nicht nur akademische Bedeutung. Bei der GPC nimmt der Verteilungskoeffizient mit wachsender Molmasse ab, das heißt, daß große Moleküle schneller wandern als kleine. Bei der Adsorptions- und Fällungschromatographie ist dagegen $(dK/dM) > 0$, das heißt, große Moleküle wandern langsamer als kleine.

In diesem Beitrag wird die Adsorptionschromatographie von Polymeren behandelt, die besonders in Form der Dünnschichtchromatographie (TLC) seit 1968 großes Interesse erlangt hat. Die vorausgeschickten Erläuterungen sollten zeigen, wie der Adsorptionsmechanismus mit den anderen Mechanismen zusammenwirkt und demonstrieren, daß beim Wechsel des Lösungsmittels der gesamte Komplex von Elutionskraft ϵ^0 , thermodynamische Güte δ und Auswirkung auf die Knäueldimensionen $\langle S^2 \rangle$ zu berücksichtigen ist.

ADSORPTION VON GELÖSTEN MAKROMOLEKULEN AN FESTEN OBERFLÄCHEN

Adsorptionschromatographie setzt voraus, daß die Adsorptions-Desorptions-Vorgänge reversibel ablaufen und die Adsorptionsisothermen linear sind. An Hand von Literaturangaben soll zunächst geprüft werden, inwieweit diese Voraussetzungen erfüllt sind. Zur Untersuchung von polymeren Adsorptionsschichten stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung.

TABELLE I

Übersicht über experimentelle Methoden zur Untersuchung von polymeren Adsorptionsschichten.

Ziel	Methode
Adsorptionsisothermen $\frac{m_a}{\text{mg/g}} : \frac{\Gamma_a}{\text{mg/m}^2}$	— Gleichgewichtskonzentration der Lösung (gravimetrisch, IR, ESR) — adsorbierte Substanzmenge (gravimetrisch, radiochemisch)
Adsorptionsenthalpie $H_a/\text{J mol}^{-1}$	— kalorimetrische Messungen — Berechnung aus der Bandenverschiebung im IR-Spektrum
Anteil der adsorbierten Segmente P_{IR}	Intensitätsänderung von IR-Banden — des Adsorbats (1730 cm^{-1} : CO in PMMA; 1775 cm^{-1} : CO in PC) — des Adsorbens (3660 bzw. 3300 cm für Si—OH)
Anteil der fixierten Segmente P_{ESR}	ESR mit spinmarkierten Polymeren in flüssigen und eingefrorenen Lösungen sowie im adsorbierten Zustand
Dicke der Adsorptionsschicht d_a	— Ellipsometrie — Viskosimetrie — Verengung von Kapillaren — Änderung des Phasenvolumens in Suspensionen
Platzbedarf der adsorbierten Moleküle	Elektrosorptionsanalyse (Wechselstrompolarographie)

Die in Tabelle I zusammengestellten Methoden ermöglichen es, die Adsorptionsisotherme (adsorbierte Menge pro Flächeneinheit oder pro Gramm Adsorbens, Γ_a oder m_a) und die Dicke der Adsorptionsschicht zu ermitteln. Je nach der Konformation der Makromoleküle in der Adsorptionsschicht ergibt sich für den Zusammenhang zwischen Molmasse und adsorbierter Menge m_a bzw. Schichtdicke d_a eine bestimmte Abhängigkeit. Tabelle II gibt einen Überblick über diese Beziehungen.

TABELLE II

Adsorbierte Menge, Schichtdicke und Bruchteil der adsorbierten Gruppen für verschiedene Konformationsmodelle

Modell	Zusammenhang zwischen Molmasse und adsorbierter		Anteil der adsorbierten Gruppen p
	Menge m_a	Schichtdicke d_a	
Flache Auflage	unabhängig von M	unabhängig von M	$p = 1$
Bürstenform	$\sim M$	$\sim M$	$p \ll 1$
Knäuel	unabhängig von M	$\sim M^{0,5}$	$p \ll 1$
Knäuel, kollabiert	$\sim M^{1/3}$	$\sim M^{1/3}$	$p \approx 0,1$
Schleifen und Züge	$\sim M^a$ ($0 \leq a \leq 0,5$)	unabhängig von M	$p \approx 0,5$

Bei der Beschreibung von chromatographischen Prozessen arbeitet man mit dem Verteilungskoeffizienten

$$K = \frac{a_s}{a_E} \approx \frac{n_s / (n_s + n_E)}{n_s / (n_s + n_E)} \approx \frac{n_s / n_E}{n_s / n_E} \quad (1)$$

a_s : Aktivität (a) der Substanz (S) in der stationären Phase (")

n_E : Molzahl (n) des Elutionsmittels (E) in der mobilen Phase (')

Dieser thermodynamische Verteilungskoeffizient hängt exponentiell von der Änderung der Freien Energia ab:

$$K = \exp - (\Delta F / kT) \quad (2)$$

ΔF ist die Änderung der Freien Energie beim Übergang von einem Molekül aus der Lösung in den adsorbierten Zustand. Wenn Adsorption erfolgt, ist $\Delta F < 0$ und folglich $K > 1$.

Der Adsorptionskoeffizient ist in folgender Weise definiert

$$K^+ = \frac{m_s / m_A}{m_s / V'} = \frac{n_s / m_A}{u_s / V'} \quad (3)$$

m_s : Masse (m) der Substanz (S) mit der molaren Masse M in der stationären Phase (")

$$m_s = Mn_s$$

m_A : Masse des Adsorbens (A)

V' : Volumen der mobilen Phase (')

Zwischen K und K^+ besteht ein einfacher Zusammenhang, in welchem das „Oberflächenvolumen des Adsorbens“, das ist das Volumen einer monomolekularen Schicht eines niedermolekularen Stoffes auf der Gesamtoberfläche, als Proportionalitätsfaktor auftritt.

Ausgehend von Gleichung 2 hat Snyder¹ eine Beziehung abgeleitet, die trotz zahlreicher vereinfachender Annahmen die Verhältnisse bei der Adsorptionsschromatographie von Niedermolekularen gut wiedergibt:

$$\lg K^+ = \lg V_a + \alpha_A(S^0 - A_S \epsilon^0) \quad (4)$$

α_A : Adsorptionsfähigkeit (Aktivität) der Oberfläche

S^0 : Adsorptionsenergie der Substanz

A_S : Normierter Flächenbedarf der Substanzmoleküle

ϵ^0 : Adsorptionsenergie des Elutionsmittels.

Diese Gleichung werden wir noch benutzen. Zunächst sollen Ergebnisse von Adsorptionsuntersuchungen aus der Literature betrachtet werden: Typisch für die Adsorption von Polymeren sind nichtlineare Isothermen, die eine beträchtliche Menge adsorbierter Substanz im Gleichgewicht mit Lösungen verschwindend kleiner Konzentrationen ausweisen. So verläuft z.B. die Adsorption von Polystyrol an porösem Aluminiumoxid im Lösungsmittel Cyclohexan bei 50°C². Die Darstellung von ma über der Gleichgewichtskonzentration c_S zeigt, daß vom Polymer mit der molaren Masse 67 000 mehr aufgenommen wird als vom Polymer mit 1 820 000 g/mol. Die Adsorption ist von einem Ausschlußeffekt überlagert. Das monomere Äthylbenzol weist eine ideale lineare Isotherme auf und erreicht Adsorptionswerte wie die Polymere, weil es eine größere Oberfläche erreicht. Untersuchungen mit Polyvinylacetat ($M=250\,000$ g/mol) und Eisenpulver als Adsorbens³ lassen ein Zusammenspiel von Lösungsmittelgüte und Adsorptionsenergie des Lösungsmittels erkennen: Am meisten wird aus dem schlechten Lösungsmittel Tetrachlormethan mit dem niedrigen Wert $\epsilon^0=0,18$ (Al₂O₃) adsorbiert, am wenigsten aus einem guten Lösungsmittel wie Chloroform mit dem hohen Wert $\epsilon^0=0,40$ (Al₂O₃). Diese Beispiele belegen, daß das in der Einleitung geschilderte Verhalten auch bei statischen Adsorptionsversuchen berücksichtigt werden muß.

Relativ klare Verhältnisse liegen in θ -Systemen vor. Untersuchungen mit Polystyrol in Cyclohexan an Chron zeigen eine Zunahme der Schichtdicke mit der Wurzel aus der Molmasse^{4,5}. Bei etwas tieferer Temperatur wächst die Schichtdicke sogar noch etwas stärker. Nach der Übersicht in Tabelle II kann diese Molmassenabhängigkeit auf Knäueladsorption oder auf Mehrschichtenadsorption von kollabierten Knäueln beruhen. Versuche mit porösem Glas als Adsorbens⁶ sprechen für die Mehrschichtenadsorption. Das verwendete Glas besitzt eine enge Porengrößenverteilung um einen mittleren Durchmesser von 17,5 nm. Die adsorbierte Menge steigt zunächst mit zunehmender Molmasse. Wenn die Knäueldimensionen in den Bereich der Porenabmessungen kommen, tritt ein steiler Abfall auf. Mit underformierten Knäueln wäre bis zur Ausschlußgrenze die adsorbierte Menge unabhängig von der molaren Masse (s. Tab. II). Auch bei der Untersuchung von aceotropen Copolymeren aus Styrol und Acrylnitril tritt ein Maximum auf⁷. Dieses ist wesentlich flacher, da das verwendete Silikagel eine breite Porenverteilung besitzt.

Die mit Polystyrol an Aluminiumpulver gewonnenen Werte² schließen sich gut an die Werte vom porösen Glas an und bestätigen damit die für das Maximum gegebene Erklärung.

15 K oberhalb der θ -Temperatur wird weniger adsorbiert. Dieses Verhalten ist bei Niedermolekularen der Normalfall, bei Hochmolekularen tritt es dagegen so nur in der Nähe des θ -Punktes auf und wird durch die Änderung der Löslichkeitsverhältnisse hervorgerufen. Gewöhnlich steigt nämlich die adsorbierte Polymermenge, wenn die Temperatur erhöht wird. Das zeigen z.B. Messungen mit Polyäthylenglykol in Benzol an Aerosil⁸.

Die Clausius-Clapeyron-Auswertung derartiger Messungen ergibt formal endotherme Adsorptionswärmen, während der Prozeß in Wirklichkeit exotherm ist. Die im Kalorimeter gemessene Adsorptionenthalpie ist der JR-Absorption bei 3300 cm^{-1} proportional⁸. Zwischen der adsorbierten Menge und der Intensität dieser JR-Bande besteht nur am Anfang Proportionalität, dann bleibt die JR-Absorption hinter der Zunahme der adsorbierten Menge zurück. Das bedeutet, daß der Anteil p der direkt adsorbierten Gruppen absinkt. Dieses Ergebnis ist durch vielfältige JR-Untersuchungen belegt und kommt auch bei ESR-Messungen zum Ausdruck: Je mehr sich die Adsorptionsisotherme ihrem Grenzwert annähert, desto stärker fällt der Anteil der adsorbierten Gruppen⁹. Bei der Anfangsbedeckung im Gleichgewicht mit äußerst verdünnten Lösungen liegt p in der Nähe von 1. Die Makromoleküle liegen flach ausgebreitet auf der Oberfläche, wenn genügend Platz ist. Bei höherem Bedeckungsgrad zeigen die etwas kleineren p -Werte Adsorption in Form von Schleifen und aufliegenden Zügen an. Die Konformation der adsorbierten Makromoleküle ist anders als die Knäuelkonformation in Lösung. Dieser nicht-isosterische Verlauf der Adsorption verursacht auch die höhere Bedeckung bei höherer Temperatur.

ADSORPTIONSCHROMATOGRAPHIE VON POLYMEREN

Die Adsorptionsisothermen von Polymeren sind extrem nichtlinear. Vollständig adsorbierte Makromoleküle können weder durch Verdünnen noch durch Erwärmen von der Oberfläche abgelöst werden, d.h. die Adsorption ist irreversibel. Unter diesen Umständen sollte eine Trennung durch isokratische Adsorptionschromatographie gar nicht möglich sein. Tatsächlich sind aber seit 1968 schon viele derartige Trennungen ausgeführt worden.

Es erhebt sich die Frage, ob unter den sorgfältig ausbalancierten Bedingungen solcher chromatographischer Experimente die Wechselwirkungen mit der Oberfläche vielleicht doch anders sind als bei den statischen Adsorptionsversuchen. In diesem Zusammenhang ist es interessant, ob die Snyder-Gleichung auf die Adsorptionschromatographie von Polymeren anwendbar ist, denn diese Gleichung ist unter der Voraussetzung von Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichten abgeleitet worden. Diese Frage läßt sich klar beantworten, wenn Entwicklungsbedingungen gefunden werden, unter denen die Werte für den Adsorptionskoeffizient K^+ mit den Zahlenwerten für das Oberflächenvolumen V_a möglichst gut übereinstimmen. Das ist für kleine Werte von K^+ der Fall, die mit R_f -Werten zwischen 0,5 und 1 verknüpft sind (s. Tabelle II).

TABELLE III

Beziehung zwischen dem R_f -Wert der TLC und dem Adsorptionskoeffizienten

R_f -Wert	K^+ $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$
0	
0,5	1
1	0

Wenn $K^+ \approx V_a$ ist, dann vereinfacht sich die Gleichung (4) zu:

$$0 = \alpha_A(S^0 - A_S \epsilon^0)$$

bzw.

$$S^0/A_S = \epsilon^0 \quad (5)$$

Flächenbedarf A_S und Adsorptionsenergie S^0 der Substanz lassen sich aus Inkrementen berechnen. Die Gleichung (5) hat den Vorteil, daß ein Quotient aus diesen beiden Größen auftritt, der für das ganze Makromolekül mit P Grundbausteinen (P : Polymerisationsgrad) den gleichen Wert hat wie für einen einzelnen Grundbaustein oder ein Segment. In der Gleichung (5) können daher einfach die Werte für eine sich wiederholende Einheit eingesetzt werden.

Die Bedingung $K^+ \approx V_a$ ist bei $R_f=0,7$ annähernd erfüllt. Noch höhere R_f -Werte wurden nicht für die Auswertung herangezogen, damit Störungen durch das Elutionsmittelprofil der TLC-Platte ausgeschlossen werden konnten. Wir haben eine Reihe von verschiedenen Polymeren in einer großen Zahl von binären Elutionsmitteln untersucht, die jeweils Kombinationen eines schwachen Elutionsmittels mit einem starken darstellten. In der Regel blieb das Polymer entweder am Start oder lief mit der Front bis zu $R_f=1$. In einem engen Zusammensetzungsbereich des Entwicklers wurde es jedoch über einen Teil der Trennstrecke transportiert. Durch eine große Zahl von Experimenten mit abgestufter Entwicklerzusammensetzung wurden für jedes Polymer die Bedingungen für $R_f=0,7$ ermittelt. Die Adsorptionsenergie des Elutionsmittels wurde für diese experimentell gefundene Zusammensetzung nach der Gleichung¹

$$\epsilon_M = \epsilon_J^0 + \frac{\lg[X_I + X_{II} 10^{\alpha_A A_{II}} (\epsilon_{II}^0 - \epsilon_I^0)]}{\alpha_A A_{II}} \quad (6)$$

berechnet.

- ϵ_I^0 und ϵ_{II}^0 Adsorptionsenergie der beiden reinen Lösungsmittel, $\epsilon_I^0 < \epsilon_{II}^0$
 $X_I = 1 - X_{II}$ Molenbruch der schwächeren Komponente I
 A_{II} Flächenbedarf der stärkeren Komponente II auf dem Adsorbens

Für Polystyrol wurde der von Belenkij *et al.*¹⁰ angegebene ϵ_M -Wert benutzt.

Die erhaltenen Resultate bestätigen die Gültigkeit der Gleichung (5). Das wird besonders deutlich, wenn für jedes Polymer, für das die Untersuchungen in mehreren Entwicklerkombinationen vorgenommen werden konnten, die Mittelwerte aus den Einzelergebnissen gebildet werden.

Aus dieser Bestätigung der Theorie von Snyder¹ folgt, daß in den sorgfältig ausbalancierten Systemen, die eine chromatographische Entwicklung erfordert, tatsächlich Gleichgewichte vorliegen. Wie ist das zu vereinbaren mit der irreversiblen Adsorption, die bei statischen Messungen beobachtet wird?

Die Adsorption eines einzelnen Segments ist auch für Polymere beliebiger Kettenlänge reversibel. Das einzelne Segment kann wie ein niedermolekulares Teilchen aus dem adsorbierten Zustand in den nichtadsorbierten Zustand übergehen, aber es kann sich von der Oberfläche nicht entfernen, weil es Teil einer Kette ist, die mit Nachbarsegmenten nach wie vor auf der Oberfläche fixiert ist. Ehe diese Nachbarsegmente den Desorptionsschritt vollziehen, wird das erste Segment wieder an die Oberfläche gebunden. Die Irreversibilität der Adsorption von Makromolekülen ist Folge eines kooperativen Effekts zwischen benachbarten

Kettengliedern. Obwohl die einzelnen Segmente reversibel adsorbiert werden, kommt die Kette als Ganzes nicht frei.

Die Situation ändert sich, wenn eine Komponente hinzugefügt wird, die den vom Einzelsegment freigegebenen Platz auf der Oberfläche blockiert, so daß keine Readsorption erfolgen kann. Dann führen die Desorptionsschritte der Einzelsegmente tatsächlich zur Ablösung der Makromoleküle. Die Verdrängung kann durch ein stärkeres Elutionsmittel oder durch Polymere mit höherer Adsorptionsenergie erfolgen. Diese Überlegungen führen zu dem Schluß, daß bei der Adsorptionschromatographie die Bedingungen offenbar so sind, daß die Makromoleküle trotz ihrer geringen Konzentration nicht in flacher Auflage (oder einer anderen Konformation mit einem hohen Anteil p an gebundenen Gruppen) adsorbiert werden. Weitgehende Balance zwischen ϵ^0 und S^0/A_S sowie hinreichend starke Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel verhindern, daß die Knäuelformation beim Kontakt mit der Oberfläche zusammenbricht. Wir nehmen an, daß die Knäuel nahezu unverändert über die Oberfläche wandern und jeweils nur mit wenigen Monomereinheiten adsorbiert sind. In diesem Fall begünstigt ein ebenfalls kooperativer Effekt die Ablösung.

Um nähere Informationen zu dieser Frage zu gewinnen, kann man aus den Gleichungen (2), (3) und (4) ableiten:

$$\ln K = 2,3 \lg K = -\Delta F/kT = 2,3 \alpha_A (S^0 - A_S \epsilon^0) \quad (7)$$

Daraus folgt durch Differentiation:

$$\frac{\partial(\Delta E/kT)}{2,3 \partial \epsilon^0} = A_S. \quad (8)$$

Belenkij *et al.*¹⁰ haben das TLC-Verhalten von Polystyrolproben mit molaren Massen zwischen 19 600 und 392 000 g/mol in Cyclohexan/Benzol/Aceton-Mischungen sehr genau untersucht und u.a. $\Delta F/kT$ über ϵ_M dargestellt. Aus dem Bild 2 ihrer Arbeit sind die Werte der Spalte 2 in Tabelle IV entnommen worden. Für die Probe mit 19 600 g/mol hat der Ausdruck auf der linken Seite der Gleichung (8) den Wert 6,35. Aus der Inkrementaddition ergibt sich für eine Styroleinheit 6,7. Diese Übereinstimmung ist sicher ein Zufall und darf nicht zu hoch bewertet werden, weil an verschiedenen Stellen Vereinfachungen vorgenommen worden sind (wie z.B. die Vernachlässigung des Entropieanteils bei der Ableitung der Snyder-Gleichung). Doch zeigt der experimentelle Wert mit Sicherheit, daß die Moleküle nicht flach aufliegen. In diesem Fall wäre ihr Oberflächenbedarf mit

$$6,7 P = 6,7 \cdot \frac{19600}{104} = 1260$$

deutlich höher.

TABELLE IV

Auswertung von TLC-Untersuchungen von Belenkij *et al.*¹⁰ mit Polystyrolproben in Cyclohexan/Benzol/Aceton-Gemischen

M	$\frac{\partial(\Delta F/kT)}{2,3 \partial \epsilon^0(\text{SiO}_2)}$	Kontakte pro Kette	Monomereinheiten pro Kontakt
19 600	6,35	1	200
49 000	19,1	3	165
96 200	35,6	5	175
164 000	57,6	9	185
392 000	158,2	24	160

So darf gefolgert werden, daß chromatographisch wandernde Makromoleküle tatsächlich nur mit wenigen Einheiten an die Oberfläche gebunden sind. Interessant ist, daß der Anstieg (Spalte 2 in Tabelle IV) ziemlich genau der molaren Masse proportional ist. Um das zu demonstrieren, ist in Spalte 3 die Anzahl der Kontaktpunkte pro Knäuel angegeben und in Spalte 4 die Zahl der Monomereinheiten pro Kontaktpunkt. Diese Zahl hat tatsächlich für alle untersuchten Polystyrole nahezu den gleichen Wert und läßt auf einen recht kleinen Anteil p schließen. Obwohl diese erste Angabe über Oberflächenkontakte von Makromolekülen unter den Bedingungen der Adsorptionschromatographie wahrscheinlich zu niedrig liegt, wird klar, daß zwischen der Konformation fest adsorbierter Makromoleküle, die das Verhalten bei statischen Adsorptionsuntersuchungen bestimmt, und der Konformation von chromatographisch wandernden Makromolekülen ein signifikanter Unterschied besteht:

Unter den Bedingungen der isokratischen Adsorptionschromatographie bleibt die Knäuelkonformation weitgehend erhalten, während voll adsorbierte Makromoleküle mehr oder weniger flach aufliegen.

LITERATUR

1. R. L. Snyder, „*Principles of Adsorption Chromatography*“, Marcel Dekker, New York 1968
2. H. Burns, D. K. Carpenter, *Macromolecules*, **1**, 384 (1968)
3. J. Koral, R. Ullman, F. R. Birch, *J. Phys. Chem.*, **62**, 541 (1958)
4. R. R. Stromberg, D. J. Tutas, E. Passaglia, *Ibid.*, **69**, 3955 (1965)
5. E. Killmann, M. v. Kuzenko, *Angew. Makromol. Chem.*, **35**, 39 (1974)
6. K. Furusawa, H. Nakanishi, A. Kotora in „*Proceedings Int. Conf. Colloid and Surface Science*“, E. Wolfram Editor, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 221—228
7. G. J. Howard, M. J. McGrath, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **15**, 1721 (1977)
8. E. Killmann, *Polymer*, **17**, 864 (1976)
9. I. D. Robb, R. Smith, *Eur. Polym. J.*, **10**, 1005 (1974)
10. B. G. Belenkii, E. S. Gankina, M. B. Tennikov, L. Z. Vilenchik, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **231**, 1147 (1976).

GHDB-565

ТИКСОТРОПНО ПОНАШАЊЕ МАКРОМОЛЕКУЛАРНИХ СИСТЕМА

ЉУБОМИР БАКОВИЋ

Институт за микробиолошке процесе и примењену хемију, Технолошки факултет, Нови Сад

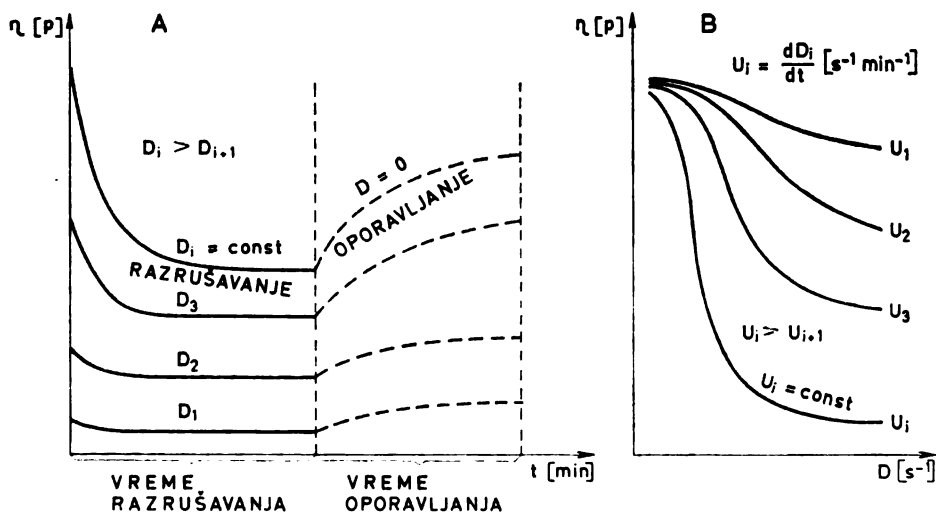
(Примљено 26. октобра 1978)

Појава тиксотропије, описана првобитно од Schalek-а и Szegvari-ја¹, а затим и од Peterfi-ја и Freundlich-а² и других истраживача, и дефинисана као „повратна изотермска сол-гел-сол трансформација“, касније је попримила шире значење и сврстава је у појаве које изучава наука о протицању — реологија. Данас се тиксотропија посматра као особина извесних система, да при дејству спољашњих механичких деформационих сила, губе своју унутрашњу организацију и надмолекуларну структуру, услед чега постепено опада унутрашњи отпор, односно вискозитет³.

Појава тиксотропије често је замењивана са другим типовима нејутновског протицања, најчешће са пластичним бингамовским и псеудопластичним протицањем. Међутим, вискозитет (или напон смицања) тиксотропних система функција је не само брзине смицања, већ и времена трајања дејства деформационих сила. Штавише, вискозитет тиксотропних система се мења, или „опоравља“, и након престанка дејства спољних сила. То је још један значајан елемент карактеристичан за тиксотропне материјале. Понашање тиксотропног материјала може да се прикаже променом вискозитета $\eta|p|$ или тангенцијалног напона смицања $\tau|din/cm^2|$ у функцији брзине смицања $D|s^{-1}|$:

$$\eta = f(D, t) \text{ или } \tau = F(D, t) \quad (1)$$

У двоосном координатном систему, појава тиксотропије може се приказати сликом 1.



Сл. 1. Дијаграми протицања тиксотропног материјала:

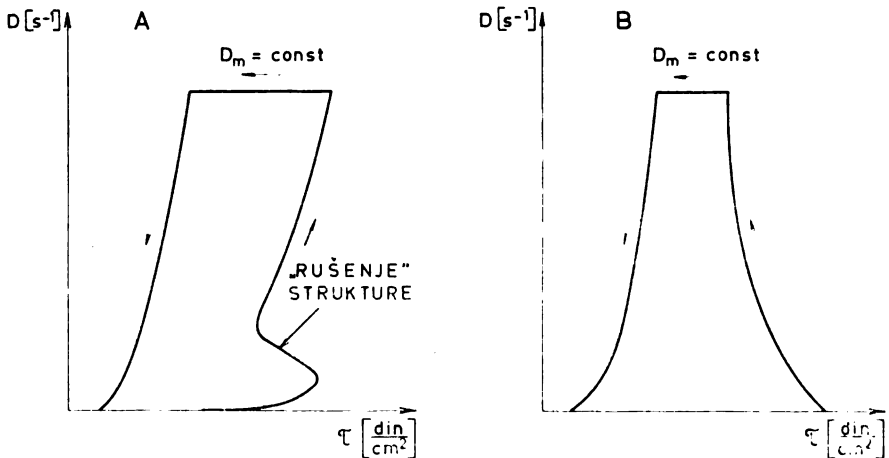
A — Промена вискозитета у функцији времена трајања смицања, t , односно опорављања; и B — Промена вискозитета η у функцији брзине смицања D/s^{-1} код разних убрзања $u = dD/dt$.

Овакво понашање тиксотропних система тумачи се процесом разрушавања и поновног успостављања просторне решетке која се образује унутар система путем узајамног повезивања диспергованих колоидних честица, мицела или макромолекула. Ове „структурационе“ везе секундарног су карактера и могу да се разрушавају путем лаког механичког дејства, а процес разрушавања и успостављања структуре одиграва се изотермски и реверзибилно. С обзиром да повратност процеса разрушавања или поновног успостављања унутрашње структуре није тренутна, већ захтева извесно дужи или краће време, то се измерени вискозитет мења и са временом, како у току мерења, тако и накнадно.

Захваљујући претходним особинама, тиксотропни системи показују карактеристичну појаву да претходно дејство смицајних сила утиче на износ измереног вискозитета. Ова појава назива се „утицај смицајног историјата“ датог узорка на измерени вискозитет, а може да се манифестује на више начина.

Појава хистерезиса код тиксотропних система је један вид утицаја „смицајног историјата“ узорка, а долази до изражаја у дијаграмима: Напон смицања — Брзина смицања, када се узорак подвргава, најпре, постепено повећању, а затим постепеном смањењу брзине смицања. На тај начин добијају се две криве, које се називају „улазна“ и „повратна“ и које затварају извесну површину, која се назива „тиксотропна петља“. Добијена површина у великој мери зависи од начина добијања улазне и повратне криве (слика 2).

Највећи број макромолекуларних тиксотропних система има извесну вредност напона смицања испод којег не долази до протицања, тзв. приносни притисак (yield value) τ^0 , тј. испод кога нема вискозних, већ само еластичних деформација. При повратном смицању ова вредност је снижена, а у неким случајевима може и да изостане или да не буде сасвим изразита. Реални тиксотропни системи могу да показују низ одступања од претходних модела, нарочито код макромолекуларних гела и пасте. Макромолекуларни гели и пасте могу да показују велика одступања у изгледу улазне криве и да дају слабо репродуктивне резултате (слика 2). Узрок оваквим појавама свакако

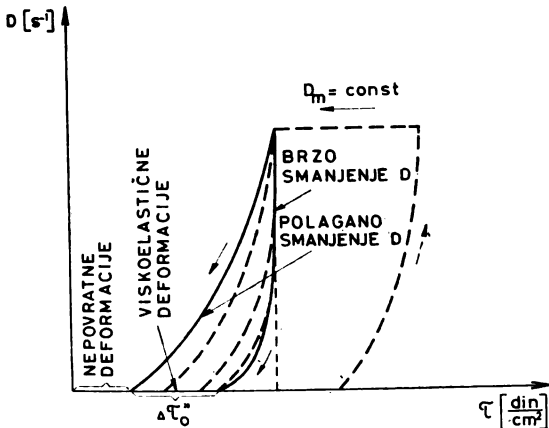


Сл. 2. Честа појава наглог „рушења“ структуре код макромолекуларних гела, при некој мањој брзини смицања (А) и појава опадања напона τ са временом услед јаког разрушавања структуре у целом подручју примењених брзина смицања (В).

је присуство некомогености у гелу, односно присуство структурационих веза различитих јачина. Ова појава ишчезава ако се узорак одмах по справљању хомогенизује⁴⁻⁶.

Макромолекуларни системи могу да показују и друге појаве, најчешће појаву реопексије (да при лаганом механичком дејству долази до успостављања тиксотропне структуре), и појаву „негативне“ или „анти-тиксотропије“, када при механичком дејству током времена долази до пораста вискозитета, а при мировању систем се разрушава^{3,7-10}.

Код макромолекуларних гела долази и до појаве повратних еластичних деформација, или тачније, вискоеластичних деформација Maxwell-овог и Voigt-овог типа, што условљава да након престанка дејства деформационих сила ($D=0$) напон унутар система не расте одмах услед повратног процеса опорављања, већ најпре (током извесног краћег времена) опада до неке друге приносне вредности за износ $\Delta\tau^0$, који зависи од износа претходних вискоеластичних деформација (слика 3).



Сл. 3. Разлике код повратних кривих, добијених различитим брзинама повратног смицања, које настају услед присуства вискоеластичних деформација, код макромолекуларних гела.

Практично, ова појава значи да долази до краткотрајног опадања напона смицања када се прелази од веће брзине смицања ка мањој. Дијаграми оваквог типа могу се код макромолекуларних система добити и на други начин¹². Ова појава уједно значи да у макромолекуларном тиксотропном систему процес разрушавања и опорављања структуре није једноставне природе, већ да је сложен из више различитих дејстава. Тиксотропна структура садржи вероватно читав спектар структурационих веза различите јачине, а при тиксотропном разрушавању или опорављању од значаја су и појаве деформације, оријентације и агрегације молекула.

По престанку дејства спољне силе, или при смањењу њеног интензитета дејства, вискозитет тиксотропног система може да расте ако нема еластичних и брзих вискоеластичних деформација, тако да систем почиње готово тренутно да се опоравља. Међутим, код макромолекуларних система оваква појава није забележена (најчешће се јавља код суспензија бентонита, глине, штампарских боја и др.).

Из свега напред изнетог, може да се закључи, да тиксотропно понашање макромолекуларних система у великој мери зависи од веома различитих фактора, као што су:

- начин добијања тиксотропне петље, тј. начин мерења.
- конструктивне карактеристике вискозиметра.
- претходни историјат узорка (механички и топлотни третман).
- карактеристичне особине узорка (приносни притисак, вискоеластичне деформације Voigt-овог типа, брзина повратног процеса тиксотропне структуре, и друго).
- старост узорка,
- хемијске промене на макромолекулама, промене концентрације и састав а система,
- температура мерења. Након извесне температуре гели губе тиксотропне особине.

1. НЕКИ РЕЗУЛТАТИ ТЕОРЕТСКИХ РАЗМАТРАЊА ПОЈАВЕ ТИКСОТРОПИЈЕ

Како је већ напоменуто, у основи теоретских разматрања стоје појаве повратног изотермског разрушавања и успостављања тиксотропне структуре. Међутим, услед утицаја веома различитих фактора, тешко је математички интерпретирати појаву тиксотропије и један задовољавајући општи третман још не постоји. Зато ћемо само укратко да размотримо основне црте теоретских разматрања појаве тиксотропије.

Прву квантитативну интерпретацију појаве тиксотропије путем кинетичког третмана, дали су Goodeve и Whitfield^{13,14}. Полазећи од претпоставке да се „концентрација структурационих веза“ x мења са временом t и да се при константном смицању ($D = \text{const.}$) временом успоставља стационарно стање, тј. равнотежа између процеса разрушавања и опорављања тиксотропне структуре. За брзине разрушавања и успостављања структурационих веза претпостављени су следећи изрази:

$$\text{Брзина разрушавања структуре: } -dx/dt = k_1 D x \quad (1)$$

$$\text{Брзина успостављања структуре: } dx/dt = k_2 (x_{\text{max}} - x)^a \quad (2)$$

где су: k_1 и k_2 константе брзине одговарајућег процеса, док је a „ред реакције“.

Под „стационарним стањем“ подразумевали су вискозитет измерен у равнотежном стању ($t = \infty$), при разним брзинама смицања D_t . Као коначан резултат добили су математички израз за бингамовско пластично протицање. Коефицијент тиксотропије који су предложили, уствари, је приносни напон τ^0 повратног смицања.

Storey и Merrill¹⁵ су слично Goodeve-у применили „теорију асоцијационе мреже“ (network association theory), с тим што су узели нешто измењен израз (2) за брзину успостављања тиксотропне структуре ($a=1$). За стационарно стање (када време нема утицаја) добили су једначину псеудопластичног протицања. У случају када стање није стационарно изведен је прилично сложен израз који садржи претпоставку да се при раскидању једне везе ослободи један молекул, што је код макромолекуларних система тешко прихватљиво.

Израз који су извели за тиксотропно разрушавање је доста сложен и садржи параметре који се експериментално не могу проверити:

$$\tau/D = x_0 \exp[-(k_2 + k_1 D)t] + (\alpha x_0 / (1 + k_1 D / k_2)) \cdot \{1 + \exp[-(k_2 + k_1 D)t]\} + \eta_s \quad (3)$$

где је: αx_0 — неки вискозитет који би систем имао у потпуно неразрушеном, а η_s — у потпуно разрушеном ($D = \infty$, $t = \infty$) стање.

На основу теорије вискозитета Ree и Eyring-a¹⁶, Hahn, Ree и Eyring¹⁷ разрадили су теорију механизма протицања тиксотропних материја, коју су успешно примењивали за предвиђања вискозитета при подмазивању мастима и уљима за подмазивање. Међутим, њихова теорија полази од модел-система „уплетених макромолекула“ (entangled macromolecules), и претпоставке, да у тиксотропном систему при протицању постоје две врсте макромолекула, опружени уплетени (неутновски по природи) и склупчени неуплетени (Њутновски). Добијена је следећа једначина протицања тиксотропних материја:

$$\tau = 1 - (x_2) \exp[-(k_f \gamma I) \beta_1 / \alpha_1 D + 1 / \alpha_2 (x_2)_0 \exp(-k_f \gamma I) \sinh^{-1} \beta_2 D] \quad (4)$$

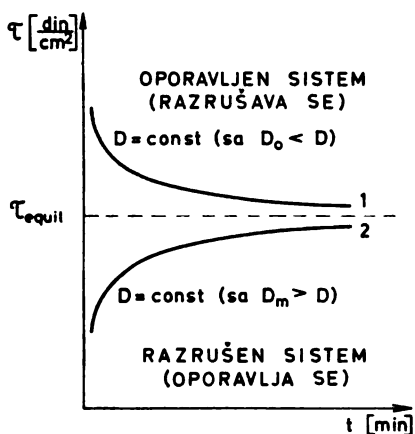
за узлазну криву, и сличан израз (разликује се само интеграл I) за повратну криву, што значи да је третман имао у виду тиксотропну петљу. Код узлазног смицања уплетени молекули се „отплићу“ и после дужег времена поново долази у првобитно „уплетено“ стање. τ — је напон смицања; D — је брзина смицања, γ — је функција густине ρ , а I — интеграл $\int_0^{\gamma} e^{\nu^2} d\nu$. Остало су параметри Ree-Eyring-ове теорије. Значење параметара је дискутабилно¹⁸, а израз необично сложен, па често далеко простији изрази у пракси боље задовољавају²².

Још изван број аутора¹⁰⁻²² полазили су од једначине Ree-Eyring-a да би описали тиксотропно протицање и дошли до различитих израза, који су, углавном, доста сложени, и који су са мање или више успеха задовољавали резултате експерименталних мерења.

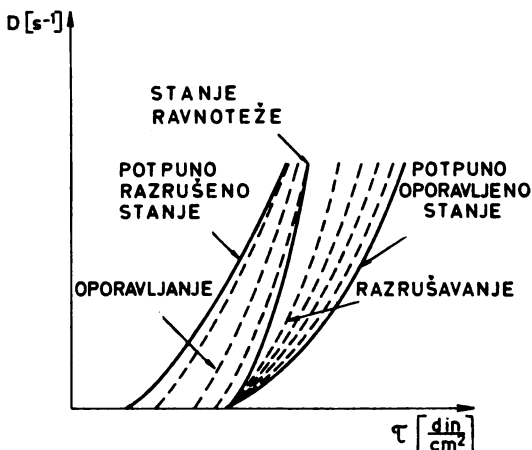
На феноменолошком карактерисању тиксотропног материјала запажене радове дао је Cheng⁷⁻¹¹ са сарадницима. Пошавши од конститутивних једначина за нееластичне тиксотропне флуиде Моог-а и Hahn-а и за антистиксотропне флуиде Петер-а, дао је уопштене изразе једначина стања $\tau = \eta(\lambda, D)D$, и једначине брзине $d\lambda/dt = g_D(\lambda, D)$. Његова интерпретација обухвата само системе код којих повратни процес опорављања структуре почиње одмах по смањену интензитета спољњег дејства. То практично значи да су у питању нееластични системи, код којих при смањењу брзине смицања, напон смицања одмах расте (слика 4). Крива 2 на слици 4 добијена је при истом D као и крива 1, с тим што је претходно узорак смицан неком већом брзином нпр. D_m . Граничне вредности обе криве теже неком константном равнотежном напону τ_e . λ је структурни параметар који се креће између 0 и 1 и који карактерише изграђеност односно разрушеност тиксотропне структуре. Међутим, структурни коефицијент λ је функција брзине смицања и односи се на равнотену криву (слика 5). Иако су функционалне зависности једначине стања и једначине брзине сложени, односно непознати, њих није потребно познавати и карактеристични параметри могу да се одреде експерименталним мерењима.

Леонов²³ је, такође, развио феноменолошку теорију тиксотропије, на основу шеме повратног разрушавања и опорављања надмолекуларних формација, за отопине и концентроване растворе синтетских полимера, полазећи од Oldroyd-ове теорије и Yamann-ових тензорских интеграла не-равнотежне термодинамике. Изрази су сложени и тешко их је примењивати у пракси.

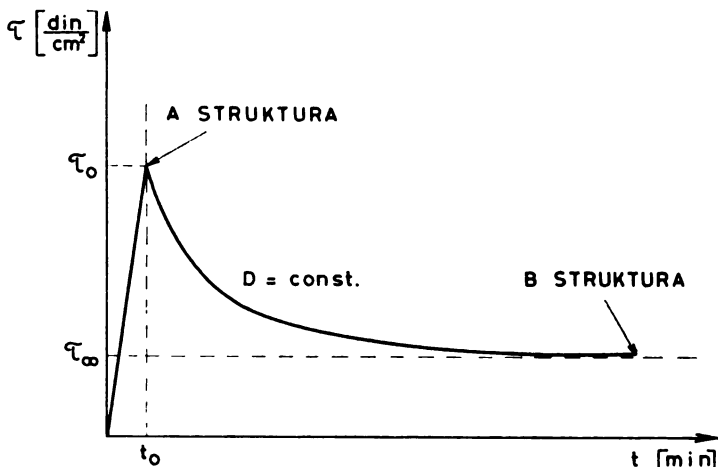
Linn²¹ је применио теорију Ree-Eyring-a на понашање гела полимера (поли акрилата). Пошто макромолекуларни гели садрже просторну молекулску решетку, при малим напонима смицања показују еластичне особине, тј. деформишу се сразмерно притиску (линеарно) без разрушавања структуре. Систем овај притисак може да издржи само неко кратко време, након кога почиње да се разрушава и напон опада временом до неке константне граничне вредности, што је приказано на слици 6.



Сл. 4. Криве тиксотропног разрушавања (1) и опорављања (2), добијене истом брзином смицања $D = \text{const.}$, али са различитим предисторијатом узорка.



Сл. 5. Приказ тиксотропног модела Cheng-a.



Сл. 6. Дијаграм Lin-a за одређивање τ_0 и τ_∞ при $D_t = \text{const.}$

Систем има А структуру (нењутновску) када је потпуно неразрушен и В структуру (њутновску) када је потпуно разрушен. Процес разрушавања и опорављања може да се прикаже једнакошћу:



Применивши Ree-Eyring-ову теорију вискозитета, добио је за укупни напон система $\tau = \tau_A + \tau_B$ следеће изразе:

$$\tau = \tau_\infty + (\tau_0 - \tau_\infty)e^{-mt} \quad (6)$$

где су:

$$m = k_f e^x + k_b e^{-x} \quad (7)$$

$$\tau_\infty = L_B + \left(L_A \frac{\text{Sinh}^{-1} \beta_A D}{\beta_A D} - L_B \right) D \frac{k_b e^{-x}}{m} \quad (8)$$

$$\tau - \tau_\infty = \left(L_A \frac{\text{Sinh}^{-1} \beta_A D}{\beta_A D} - L_B \right) D \frac{k_f e^x}{m} \quad (9)$$

L — вискозитет А, одн. В при $D=0$, β — параметар из Eyring-ових једначина.

Linn је дефинисао коефицијент тиксотропије λ као:

$$\lambda = (\tau_0 - \tau_\infty) / \tau_\infty \quad (10)$$

који, кад се уврсте једначине (8) и (9), даје теоретски израз промене коефицијента λ са брзином смицања D . За свако D_i добија се друго λ_i . При експерименталној провери Linn је мерио промене напона смицања τ са временом t , при $D = \text{const.}$, али тако да је након смицања неком максималном брзином D_m (разрушени гел) оставио пре укључивања осталих брзина 30 мин. да гел мирује. Према томе коефицијент тиксотропије Linn мерило је опорављања тиксотропне структуре након извесног времена, а функција је брзине смицања D .

Постоје и друге теорије тиксотропије, нпр. на бази привлачних и одбојних сила између колоидних честица^{24,25}, модел „куће од карата“²⁶, на основу понашања при осцилаторном мерењу²⁷⁻²⁹, на основу релаксационих спектра вискоеластичних система и дијаграма пузавости^{30,31}, термодинамичких разматрања^{32,33} и другог. Међутим, све теорије долазе до математичких израза који карактеришу систем у стационарном стању одн. у стању равнотеже између разрушавања и успостављања структуре.

Постоје теорије тиксотропије, у ствари, настале су на бази експерименталних мерења, која су често мање-више обавили ранији истраживачи који су покушали да пронађу најбољи начин експерименталног одређивања тиксотропних особина у практичне сврхе. Зато ћемо ове експерименталне методе укратко размотрити.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНЕ МЕТОДЕ ОДРЕЂИВАЊА ТИКСОТРОПИЈЕ КОД РАЗНИХ СИСТЕМА

Најпре је појава тиксотропије одређивана мерењем времена очвршћавања гела^{2,3,24}, али је убрзо примећено да оно у великој мери зависи од запремине узорка и облика суда³. McMillan³ је сугерирао да се тиксотропија мери путем уобичајених физичких величина, као што су: минимални вискозитет који се добија при снажном мешању, приносни напон, промена приносног напона или вискозитета са временом и сл. Он је приметно да се при мерењу вискозитета не поклапају криве добијене при повећању брзине протикања са онима при смањењу, чиме је указао на значај „историјата смицајног дејства“

на вискозитет тиксотропних система. Goodeve^{13,14} је сматрао да се тиксотропија може да одређује само параметрима релације: Напон смицања — Брзина смицања у равнотежном стању. Он је предложио да се тиксотропија мери ротационим вискозиметром са коаксијалним коничним цилиндрима и променљивом брзином смицања (променом зазора између непокретног и ротирајућег цилиндра).

Одређивање тиксотропности путем параметара математичких зависности које карактеришу равнотежно стање је доста разрађивано и то је једна од основних метода карактерисања тиксотропног материјала. Тај метод применили су, поред Goodeve-а, још и Storey и Merrill¹⁵, Thornton⁵⁴, Pawlowski^{42,43}, Cheng^{7,8}, Леонов²³ и многи други. Из ових разматрања проистекла је и дискусија о томе да ли је могуће карактерисати тиксотропни материјал само са једним параметром^{11,33}.

Највећи допринос у третирању и мерењу тиксотропије дали су Green и Weltmann-ова^{34,35,36} који су користили ротациони вискозиметар са коаксијалним цилиндрима и први применили метод „хистерезисне петље“ (hysteresis loop). Они су извршили обимна мерења и детаљније испитали тиксотропно понашање масти и уља за подмазивање. Дали су и једначине тиксотропног разрушавања у коаксијалним цилиндрима и дефинисали три коефицијента тиксотропије. Метод тиксотропне петље је касније разрађиван^{5,6,37-41} и од великог је значаја у индустријској пракси, јер представља осетљив метод за праћење промена у тиксотропним системима, које су проузроковане саставом, транспортом, прерадом, контролом и др. Код одређивања тиксотропије методом тиксотропне петље може да дође до низа различитих појава и понашања које у великој мери одступа од модела Green-Weltmann, нарочито код макромолекуларних система, што ћемо касније видети. Зато овај метод^c као уосталом и остали, морају да се прилагоде за сваки дати случај. Код метода тиксотропне петље повратност процеса, такође, игра улогу.

Инструменти којима се одређује тиксотропно понашање материјала углавном су електро-ротациони вискозиметри, најчешће са следећим прибором:

- а) Коаксијалним цилиндрима, за мале и средње брзине смицања (од 0,0 до неколико хиљада s^{-1}).
- б) Конус-плоча, за средње и веће брзине смицања (до 10—20000 s^{-1}).
- с) Конус-цилиндар, за велике брзине смицања (до неколико десетина хиљада s^{-1}).

Основно је да се помоћу ових вискозиметара може мењати број обртаја ротационог тела, односно брзина смицања $D|s^{-1}|$. Промена може да буде скоковита (убацавањем у одређене брзине обртања) или континуална, када постоји и могућност програмирања режима добијања узлазне и повратне криве. На овим вискозиметрима мери се величина сразмерна напону смицања $\tau|d\ln/cm^2|$. Привидни вискозитет η израчунава се по формули:

$$\eta = \tau_t / D_t. \quad (11)$$

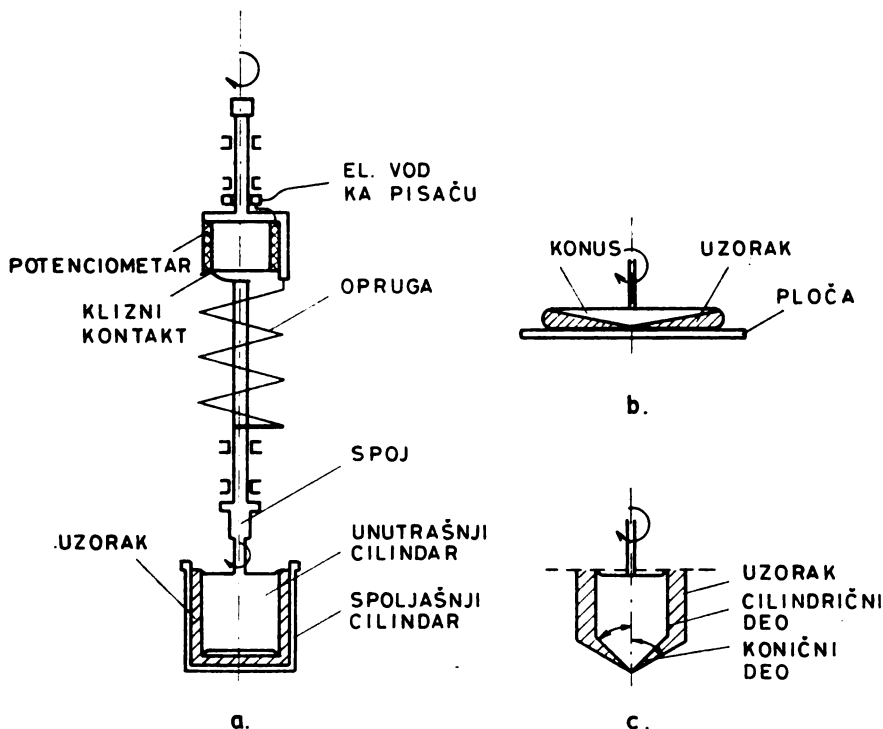
Код неких вискозиметара основни инструмент је исти, а мењају се прибори а, б, и с (слика 7).

Тешко је разграничити различите методе одређивања тиксотропних особина материјала, а у основном поступку се чак и две основне методе, метод равнотеже и метод хистерезисне петље, узајамно преклапају. У сваком случају узорак се мора најпре подвргнути разрушавању, а даљи третман зависи од

сврхе испитивања. У том смислу можемо да разликујемо две основне групе метода испитивања тиксотропних система, и то:

I. Методе тиксотропног разрушавања, и

II. Методе праћења тиксотропног опорављања, претходно разрушеног узорка.



Сл. 7. Принцип рада електро-ротационог вискозиметра и прибори а. Коаксијални цилиндри, б. Конус-плоча и с. Цилиндар-конус ротор.

Обе ове методе могу да подразумевају како добијање тиксотропне петље, тако и добијање равнотежних величина.

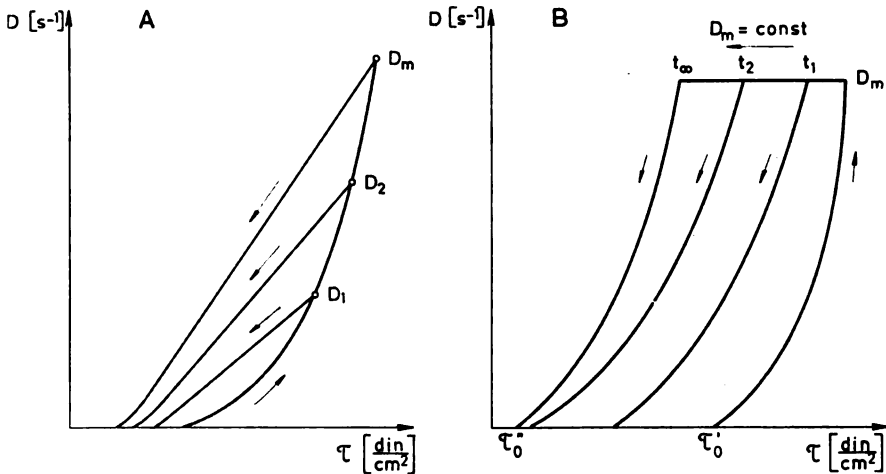
2.1. Методе тиксотропног разрушавања

Тиксотропне петље, односно криве протицања, добијене код узорка који нису претходно третиран механичким дејством, у великој мери зависе од начина мерења, и то:

1. Од максималног броја обртаја ротационог тела, као и од трајања дејства максималне брзине смицања (слика 8).

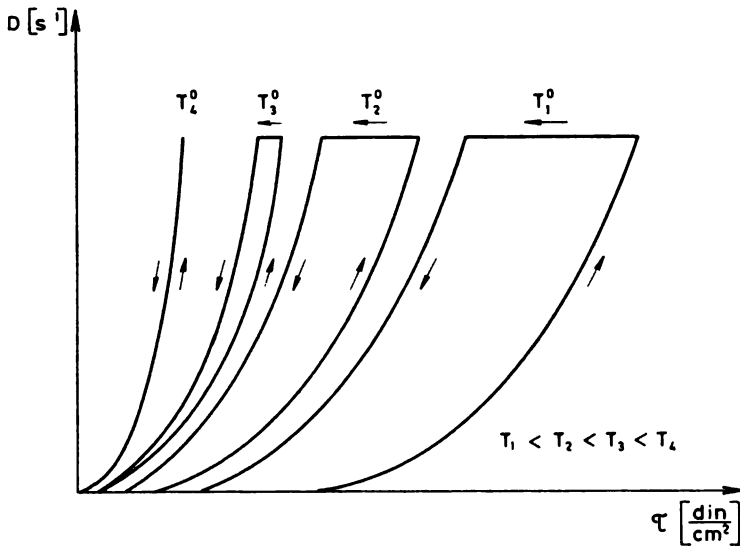
2. Од температуре мерења^{5,42}. Што је већа температура мерења, тиксотропна петља је мања, тако да систем при некој температури уопште више не показује тиксотропне особине и обично, код макромолекуларних система постаје псеудопластичан (слика 9).

3. Од режима добијања узлазне и силазне криве, који може бити коитинуалан, или дисконтинуалан. Ако је мерење дисконтинуално (промена брзине смицања је скоковита), могу да се разликују три могућности¹²:



Сл. 8. А. Повратна крива добијена одмах након достизања неке брзине (D_1 , D_2) односно након максималне брзине смицања D_m .

В. Повратна крива добијена након смицања са D_m до неког времена t_t , односно до константног напона смицања τ_∞ ($t = \infty$).



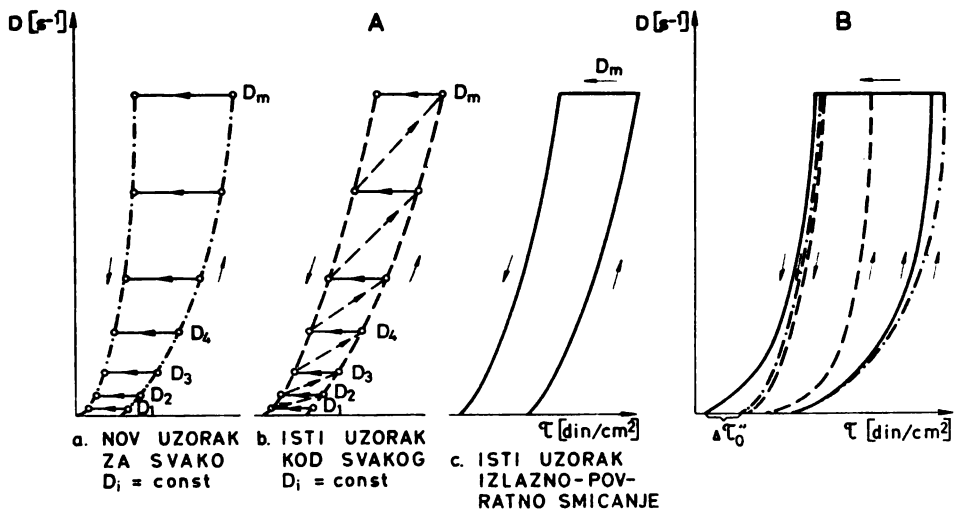
Сл. 9. Зависност тиксотропне петље од температуре мерења.

а) За сваку брзину смицања узме се нов узорак (потпуно неразрушен), па се остави при $D_t = \text{const}$. извесно време, док напон смицања не постане константан. Очитавају се почетна вредност τ_t' напона смицања ($t=0$) и крајња вредност τ_t'' за свако D_t . Наношењем ових вредности на дијаграм $\tau-D$ добија се тиксотропна петља.

б) Исти узорак смиче се различитим брзинама смицања D_i од најмање ка највећој, али тако, да се пребавицање у већу брзину обави тек након извесног времена, тј. када се τ_i' устали ($t = \infty$). Разлика између овог и претходног поступка је у томе, што при промени у већу брзину, узорак није нов, већ је делимично разрушен претходном мањом брзином. Тако добијене вредности τ_i' мање су од оних у поступку а) а вредности τ_i' једнаке су као и код а).

с) Исти узорак подвргава се најпре „узлазном смицању“, тј. чим се укључи једна брзина смицања (за пар секунди) очита се вредност τ_i' , па се одмах укључи следећа већа брзина и поступак понавља до D_m . Овде је сад могуће „повратно смицање“ (убацивање у ниже брзине) извести на два основна начина: Одмах смањивати брзине смицања, или, оставити на D_m дуже времена, тј. обично док се вискозитет потпуно не устали (престане да опада).

Ова три начина приказани су у дијаграмима на слици 10. Код сва три ова начина површина тиксотропне петље зависи у великој мери од максималне брзине смицања инструмента D_m .

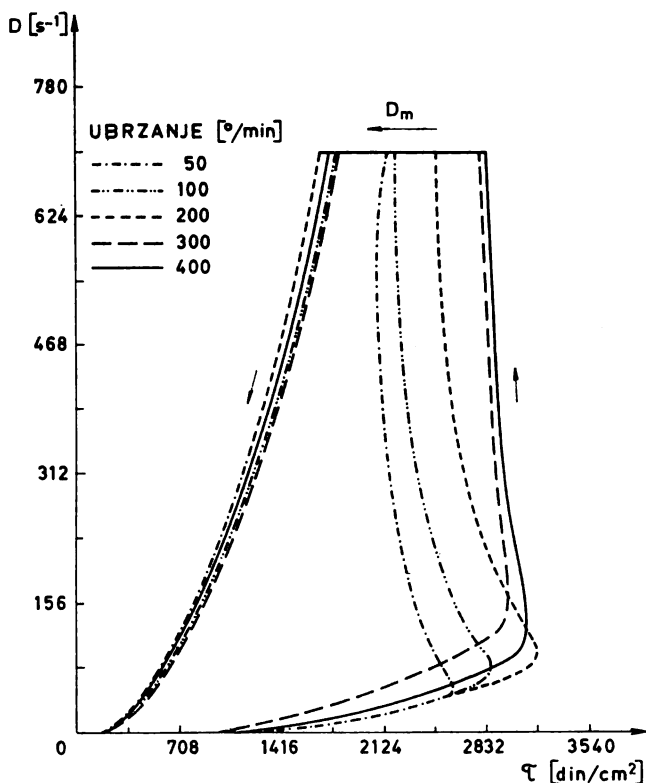


Сл. 10. Три основна начина добијања тиксотропне петље дисконтинуалним поступком (А), и поређење добијених петљи (В) код 2,6% гела желатина, старог 72h¹².

Код континуалног поступка мерења повећање брзине смицања, одн. убрзања dD/dt , постиже се аутоматски, а, такође, и смањење. Уколико постоји могућност да се мења и регулише убрзање обртања ротационог тела, онда се може видети да површина тиксотропне петље зависи у великој мери од убрзања $U_a = dD/dt$. Што је убрзање U_a веће, то је већа добијена тиксотропна петља, и обратно (слика 11).

4. Од нехомогености узорка. Често су тиксотропни системи настали ограниченим бубрењем прашкастог макромолекуларног материјала, па садрже у себи мање-више очувану првобитну зрнасту структуру. Унутар таквог система формирају се „грудве“ — гели различитог степена структурираности, услед чега се добија неправилна узлазна крива, а често долази и до појаве наглог „рушења структуре“ при некој одређеној (обично мањој) брзини смицања. То је случај нпр. код скробних гела^{4,5}. Појава ишчезава ако се систем одмах након справљања подвргне хомогенизовању.

2.1.1. Мерило тиксотропности код хистерезисног тиксотропика. Код овог поступка то може да буде површина добијене петље. Међутим, она се тешко мери и у великој мери зависи од максималне брзине смицања инструмента D_m и начина добијања петље, па могу да се пореде само мерења добијена при једнаким условима.



Сл. 11. Зависност површине тиксотропне петље од убрзања dD/dt .

Износ тиксотропије погодније је изражавати путем коефицијената тиксотропије, јер је израчунавање директно из података, без потребе цртања дијаграма, и резултати мање зависе од D_m . Површине добијених петљи (или коефицијенти тиксотропије) приближно се подударују када се ради на начин а) и с) (са истим системом). Према томе, боље је радити на начин с) јер је далеко бржи и једноставнији. При раду са поступком б) добија се мања тиксотропна петља, али много правилнија и без одступања у изгледу узлазне криве, уобичајених код макромолекуларних система. Овај начин много је бржи од начина а), а сложенији и дужи од начина с), али добијени резултати могу боље да се обраде и интерпретирају математички.

Коефицијент тиксотропије може да се дефинише најадекватније количником између разлике површина које затварају узлазна и повратна крива и површине неразрушеног система. Онда се коефицијент тиксотропије креће у границама од 0 до 1 и показује удео (или проценат) за који је опала енергија унутрашњих структурационих веза услед тиксотропног разрушавања, одн. представља мерило способности разрушавања система.

Коефицијент тиксотропног разрушавања K_r је, дакле, дефинисан изразом:

$$K_r = \frac{\int_0^{D_m} \tau'(D) dD - \int_0^{D_m} \tau''(D) dD}{\int_0^{D_m} \tau'(D) dD} \quad (12)$$

ако се зна функционална зависност напона τ' и τ'' од D , или изразом⁶:

$$K_r = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\tau'_i - \tau''_i}{\tau'_i} \quad (13)$$

када се ради са измереним вредностима директно, и ако је n -број разлика $\Delta\tau_i$.

Једначине (12) и (13) могу да се примене за сва три случаја (а, б, с), с тим, што ако се код начина а) и с) јављају одступања у правилности тока узлазне криве, тешко се одређује функција $\tau(D)$.

Ако су узлазна и повратна крива правилне, онда добро задовољава функција протицања:

$$\tau = \tau_0 (D+1)^a \quad (14)$$

како за узлазну, тако и за силазну криву. Параметри τ_0 и a , могу лако да буду одређени у дијаграму $\log \tau - \log(D+1)$. Коефицијент тиксотропије је онда:

$$K_r = 1 - \frac{\tau_0'(a'+1)}{\tau_0(a'+1)} \cdot D_m^{(a'-a')} \quad (15)$$

за случај да је $D \gg 1$, јер је $0 < a < 1$. Ознака „прим“ се односи на узлазну, а „секонд“ на повратну криву.

2.2. Методе испитивања тиксотропног опорављања

Ако се узорак претходно разруши механичким дејством, онда се мерењем тиксотропности може добити податак о способности система да за одређено време успоставља поново тиксотропну структуру, тј. да се опоравља.

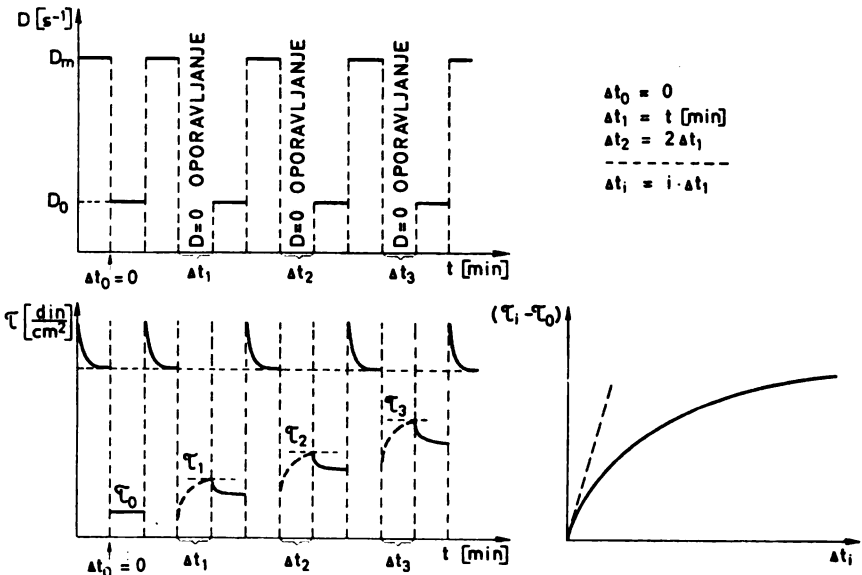
Подаци о способности и интензитету опорављања тиксотропне структуре могу да се добију на више начина, што, пре свега, зависи од особина узорка, начина манипулисања при транспорту и преради и од његове примене. Најпознатији су метод тиксотропне петље^{5,6,39}, метод Doherty-Hurd^{38,42,43}, метод Павловског^{42,43}, метод Cheng-a^{7,8,43} и метод Oesterle-a⁴²⁻⁴⁴.

Метод хистеризисног поступка већ је претходно подробно описан, са разликом, што се овде тиксотропна структура најпре разруши, па се тиксотропна петља одређује након одређеног временског интервала, који зависи од брзине опорављања структуре. Обично се овај метод користи када опорављање структуре не наступа тренутно по престанку спољњег дејства (или при

његовом смањењу), дале, код спорооправљајућих система. Од осталих метода размотрећемо само две, Doherty-Hurd-a и Oesterle-ову.

а) Метод Doherty-Hurd-a има за циљ да „претходни смицајни историјат“ узорка сведе на минимум, као уосталом и све остале методе ове групе. Мерење се наизменично изводи са две брзине смицања, великом D_m и малом D_0 . Већом брзином смицања D_m гел се потпуно разруши, па се остави да стоји извесно време, које се стално повећава, тако да се систем опоравља увек различито, све дуже време. Затим се мери напон смицања делимично опорављеног узорка мањом брзином D_0 . Прираштај напона смицања са временом опорављања наноси се на дијаграм $(\tau_t - \tau_0)$ према t , ако је τ_0 — напон при $t=0$, а τ_t при t_t . Овај метод дат је на слици 12.

METOD DOHERTY - HURD

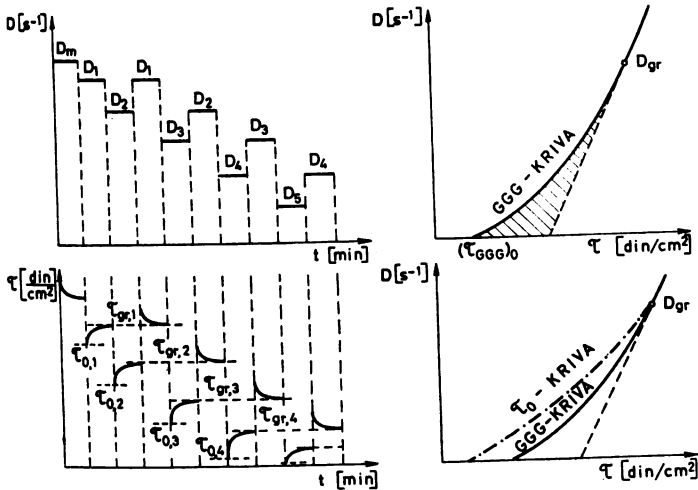


Сл. 12. Метод одређивања опорављања тиксотропне структуре Doherty-Hurd-a

б) Oesterle⁴⁴ је разрадио метод одређивања тиксотропне структуре, тзв. GGG-метод (Grenz-Geschwindigkeits-Gefalle-Methode), који је уствари побољшана техника Павловског. Циљ је да се за свако D нађе гранични напон τ_{gr} (при $t = \infty$), убрзаним поступком, приказаним на слици 4, па се онда сачини дијаграм $D - \tau_{gr}$ и на њему назначи D_{grw} , тј. брзина смицања која је довољна да разруши све присутне тиксотропне структуре. Ова метода приказана је на слици 13, а може да се примени само код система који брзо успостављају структуру.

Из тачке D_{grw} повуче се тангента, чиме се добија извесна површина која је мерило тиксотропности. Даља модификација Oesterle-a је да се у дијаграм унесе и τ_0 — крива, тј. не само граничне вредности напона смицања $\tau_{gr,t}$, већ и почетне вредности $\tau_{0,t}$. Ове вредности $\tau_{0,t}$ су од $\tau_{gr,t}$ мање када се систем опоравља, а веће су када се разрушава.

METOD OESTERLE

Сл. 13. Принцип GGG-мерења и τ_0 -крива.

3. ПРИМЕРИ ПРИМЕНЕ ОДРЕЂИВАЊА ТИКСОТРОПНИХ ОСОБИНА

Тиксотропне особине показују штампарске боје, синтетске боје, лакови, раствори сапуна и неких детергената, емулзије, пене, силиконска уља, масти, мазива, тешка минерална уља за подмазивање, нискомолекуларни полиизобутилен у води, раствор полипропилена, битумен, суспензије глина и бентонита, пигменти боја, и др. Различите пасте су веома тиксотропне, а исто тако и раствори, суспензије и гели синтетских полимера и макромолекуларних материја природног порекла (целулозе, скроба, пектина, желатина) и њихових деривата, растопи полимера, пластисоли, полиестри, вискоза и др. Средина може да буде водена или неводена.

Одређивањем тиксотропних особина могу да се добију важни подаци о промени вискозитета, у току транспорта кроз цеви, код мешања, хомогенизовања и других операција и изабере најповољнија опрема, састав и начин третирања материјала. Они често треба да се лако наносе тј. разрушавају, а брзо да се опорављају како не би стварали „музге“, услед сливања, на нанесеним површинама. Код ових производа важно је и да се не раслојавају приликом чувања, тј. да буду стабилни при лагеровању. Њихова стабилност може унапред да се предвиди и на њу утиче путем подешавања тиксотропности.

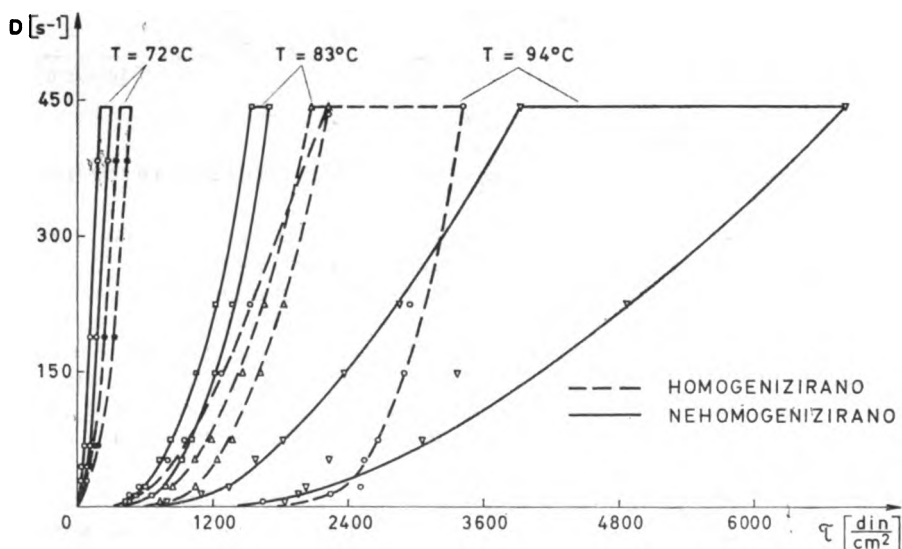
Изучавањем тиксотропних особина различитих система може се доћи и до других важних података. Могу да се прате различити процеси који се одигравају у систему, изазвано или спонтано, као што је нпр. процес старења. Наношење пасти PVC на подлоге и особине добијеног слоја зависе, такође, од тиксотропних особина.

Првобитно су Green и Weltmann-ова³⁴⁻³⁶ помоћу одређивања тиксотропних особина дошли до података о вискозним особинама тиксотропних масти и уља за подмазивање у радним условима.

Oesterle⁴⁴ је одређивао утицај концентрације пигмената и других додатака раствора алкидне смоле на износ тиксотропије, затим тиксотропне особине муља у уређајима за пречишћавање отпадних вода, седиментационе тенденције суспензија, стабилност пигментираних смеша вештачких смола које служе за наношење и особине нанетог слоја, врсту додатака и др. Milyus и Reher⁵¹ показали су начин примене реолошких мерења особина тиксотропног материјала у стању равнотеже на прорачун потребне енергије мешача.

Lin²¹ је испитивао геле пигментираних акрилних кополимера и латекса који служе за заштиту површина (surface coatings).

Са практичне тачке становишта су интересатни тиксотропни системи скроба. Storey и Merrill¹⁵ су на основу тиксотропних особина амилозе и амилопектина дошли до закључака о њиховој молекулској конфигурацији и међумолекулској асоцијацији. Cornell⁵² је испитивао тиксотропне особине гела пшеничног скроба и установио да додаток амилопектина успорава непожељну појаву ретроградације код скробних пасти које се користе у индустрији папира, смањује им вискозитет и тежњу за образовањем покожице на површини.



Сл. 14. Тиксотропне петље 8% скробних гела справљених на разним температурама а НН-нехомогенизовани и Н-хомогенизовани³.

Ђаковић и сарадници^{5,6,46-48} испитивањем тиксотропних скробних гела могли су да прате ток ретроградације и утицај различитих фактора и додатака на процес старења. Хомогенизовањем одмах након справљања, скробни гели давали су правилне криве протицања, накнадне промене у њима могле су се боље пратити и резултати су поузданији. Такође, вискозитет и подручје вискозитета скробних пасти мења се хомогенизовањем, зависно од температуре справљања. Ако су гели справљани испод максималних температура клајстеризације (око 90°C), након хомогенизовања имају већи вискозитет; код гела справљаних на већим температурама, након хомогенизовања вискозитет је мањи. Међутим, износи тиксотропије су различити, зависно од температуре справљања (слика 14).

Смањен вискозитет и тиксотропност код скробних пасте справљених на нижим температурама, показују да систем има смањену тенденцију ка желирању и да делом садржи диспергована неразушена зрна првобитног скроба. Та би структура била блиска тзв. „полимерним микрокристалним гелима“, који имају врло интересантне реолошке особине и који у последње време све више привлаче пажњу истраживача. Микрокристални гели⁵³ добијени су делимичном разградњом аморфних подручја макромолекуларних материја која онда обрзују гел у коме су укопљени микрокристали који, због већег степена уређености, нису могли бити разрушени. Микрокристални гели добијени су од природне и регенерисане целулозе, амилозе, најлона, колагена и Mg-силиката и састоје се од честица које имају различит облик одн. дужину и пречнике од 1 до 300 μm .

Код испитивања тиксотропних особина разних система који се користе у индустријској пракси, потребно је знати каквим условима ће материјал бити подвргнут. Најпре је потребно да се одреди подручје брзина смицања које дата операција производи.

Брзина смицања D у појединим случајевима може да се израчуна из једначине⁴⁶:

$$D = \frac{\text{Радна брзина } v}{\text{Дебљина слоја } s} |s^{-1}|.$$

На пример, код nanoшења пасте на покретну зраку која се креће брзином од 15 m/min, ако је дебљина слоја 0,1 mm, $D=2500 \text{ s}^{-1}$.

Код истискивања помоћу ваљака који се окреће у супротном смеру различитим брзинама једначина је:

$$D = (v_1 - v_2) / s \quad |s^{-1}| \quad (17)$$

где је: s — растојање — зазор између ваљака, а v_1 и v_2 периферне брзине. Ако један ваљак има обимну брзину 40 а други 5 cm/s и ако је растојање ваљака $s=0,01 \text{ cm}$, онда је $D=4500 \text{ s}^{-1}$.

Код истискивања пасте кроз дизне, D је:

$$D = 4Q / \pi R^3 \quad |s^{-1}| \quad (18)$$

ако је Q — проток (запремина/време), а R — полупречник капиларе. Код $R=0,03 \text{ cm}$ и $Q=50 \text{ cm}^3/\text{min}$, $D=39\,317 \text{ s}^{-1}$.

Rozema и Beverloo²² су одређивали зависност између пада притиска у цевоводу и података добијених вискозиметром код разних тиксотропних система (скробних гела, гела карбоксиметилцелулозе, пулпи и др.), па су показали на који начин се помоћу мерења ротационим вискозиметром може предвидети пад притиска у цевоводима.

SUMMARY

THIXOTROPIC BEHAVIOUR OF MACROMOLECULAR SYSTEMS

LJUBOMIR ĐAKOVIĆ

Institute of Microbiological Processes and Applied Chemistry, Faculty of Technology, University of Novi Sad, 21000 Novi Sad

The phenomenon of thixotropy, defined originally as „reversible isothermal sol-gel-sol transformation“, later was classified as a rheological property. Thixotropic systems, under application of external mechanical forces, loose their internal organization and over-molecular structure

exhibiting thus a decay of the internal resistance, or the viscosity, by time. The essential difference between thixotropic and other types of non-Newtonian flow properties is that viscosity of thixotropic systems is not only dependent on the rate of shear, but also on the time, both during the shearing and at rest.

Theoretical considerations usually start from the concept of the „network association theory“, which takes into account both the destruction and reformation of structuration links between macromolecules bound together in a space lattice.

Thixotropic properties of systems are of essential importance in practice, at transport, at mechanical processing, storing and at application. Thixotropic are different materials, such as gels of synthetic and natural macromolecules, some macromolecular solutions, latex suspensions, dyestuffs, coating printing inks, colloidal suspensions, PVC-pasters, starch pastes, gelatin gels, etc.

The thixotropic properties of different materials is very difficult to characterize by simple viscosity measurements. There are several methods for characterization and investigation of the behaviour of thixotropic systems developed for specific materials and used in particular cases. The complex behaviour of thixotropic systems at handling and processing may cause great difficulties and yield products of poor quality. It can be prevented if properties of the thixotropic material are well known.

(Received 26 October 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Schalek, A. Szegvari, *Kolloid Z.*, **32**, 318 (1923); **33**, 326 (1923)
2. H. Freundlich, „*Thixotropy*“, Hermann, Paris 1935
3. W. H. Bauer, E. A. Collins, „*Thixotropy and Dilatancy*“ in „*Rheology*“ IV., ed. by F. Eirich Academic Press, New York 1967
4. W. Flückiger, *Die Stärke*, **17**, 289 (1965)
5. Lj. Đaković, P. Dokić, B. Kabić, *Hemijska industrija*, **26**, 200 (1972)
6. Lj. Đaković, P. Dokić, *Die Stärke*, **24**, 195 (1972)
7. D. C. Cheng, F. Evans, *Brit. J. Appl. Phys.*, **16**, 1599 (1965)
8. D. C. Cheng, *Ibid.*, **17**, 253 (1966)
9. D. C. Cheng, *Nature*, **216**, 1099 (1967)
10. D. C. Cheng, *Ibid.*, **245**, 93 (1973)
11. D. C. Cheng, *J. Phys. D.*, **7**, L 155 (1974)
12. Lj. Đaković, P. Dokić, S. Nešić, *Hemijska industrija*, **22**, 319 (1968)
13. C. F. Goodeve, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 342 (1939)
14. C. F. Goodeve, G. W. Whitfield, *Ibid.*, **34**, 511 (1938)
15. B. T. Storey, E. W. Merrill, *J. Polymer Sci.*, **33**, 361 (1958)
16. T. Ree, H. Eyring, „*Rheology*“ II., ed by F. Eirich, Academic Press, New York 1958
17. S. J. Hahn, T. Ree, H. Eyring, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 856 (1959)
18. J. Bengt, *Kolloid Z.*, **178**, 35 (1961)
19. П. Ф. Овчинников, Н. В. Михайлов, *Коллоидн. Ж.*, **32**, 409 (1970)
20. П. Ф. Овчинников, Н. Н. Круглицкий, Н. В. Михайлов, „*Реология тиксотропных систем*“, Научковая думка, Киев (1972)
21. O. C. C. Lin, *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 199 (1975)
22. H. Rozema, W. A. Beverloo, *Lebensm. Wiss. Technol.*, **7**, 223 (1974)
23. A. I. Leonov, International Seminar Heat and Mass Transfer in Rheologically Complex Fluids, Herceg Novi 1970, Yugoslavia
24. W. V. Engelhardt, *Kolloid Z.*, **102**, 217 (1943)
25. U. König, *Chemiker-Ztg.*, **92**, 343 (1968)
26. H. D. Weymann, M. C. Cuang, R. A. Ross, *Phys. Fluids*, **16**, 775 (1973)
27. E. W. Billington, A. S. Huxley, *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 257 (1966)

28. J. Harris, *Nature*, **214**, 796 (1967)
29. J. Mewis, R. de Bleyser, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 360 (1972)
30. B. W. Barry, *Ibid.*, **28**, 82 (1968)
31. B. W. Barry, G. M. Saunders, *Ibid.*, **41**, 331 (1972)
32. Manabu Seno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1041 (1966)
33. A. J. B. Spaul, *J. Chem. Soc., Faraday I*, **73**, 128 (1977)
34. H. Green, R. N. Weltmann, *Ind Eng. Chem., Anal. Edition*, **15**, 201 (1943)
35. R. N. Weltmann, *Ibid.*, **15**, 424 (1943)
36. H. Green, R. N. Weltmann, *Ibid.*, **18**, 167 (1946)
37. S. E. Dahlgren, *Trans. Chalmers Univ. Technol. Gothenburg*, **150**, 1 (1955)
38. A. Seves, *Ric. Doc. Tessile*, **2**, 69 (1965)
39. P. E. Pierce, *J. Paint Technol. Eng.*, **38**, 1 (1966)
40. Lj. Đaković, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **30**, 1 (1965)
41. Ruth N. Weltmann, „*Rheology of Pastes and Paints*“, in „*Rheology*“ III., ed by F. Eirich, Academic Press, New York 1960
42. J. O. P. Calveras, *Afinidad*, **31**, 19 (1974)
43. B. Ziolkowsky, *Seifen-Oele-Fette-Wachse*, **102**, 283 (1976)
44. K. M. Oesterle, *Defazet*, **29**, 422 (1975)
45. P. Stevens, *Kunststoffe*, **60**, 453 (1970)
46. Lj. Đaković, P. Dokić, Lj. Umljenović, P. Radivojević, *Hemijska industrija*, **24**, 249 (1970)
47. Љ. Ђаковић, П. Докић, И. Болаи, *Зборник радова Технолошког факултета, Нови Сад*, бр. **2**, 57 (1970)
48. Lj. Đaković, P. Dokić, V. Kler, D. Juhas, *Hemijska industrija*, **28**, 59 (1974)
49. L. Dintenfass, *Kolloid-Z, Z-Polymere*, **180**, 160 (1962)
50. P. Dokić, Lj. Đaković, *J. Colloid Interface Sci.*, **51**, 373 (1975)
51. E. Mylius, E. O. Reher, *Plaste Kautschuk*, **19**, 420 (1972)
52. H. J. Cornell, *Die Stärke*, **15**, 43 (1963)
53. N. Z. Erdi, O. A. Cruz Battista, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 36 (1968)
54. S. Thornton, *Proc. Phys. Soc.*, **66B**, 115 (1953).

ИЗВОДИ РАДОВА

СЕКЦИЈА. I. СИНТЕЗА И ХЕМИЈСКО ПОНАШАЊЕ МАКРОМОЛЕКУЛА

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

ВОДОРАСТВОРЛИВИ ПОЛИМЕРИ ВРЗ ОСНОВА НА АКРИЛАМИД

ЃУРО ПЕТРОВ

Технолошки факултет, Скопје

Полимерите врз основа на акриламид во вода се раствораат скоро под сите услови и се одликуваат со интересни својства, па наоѓаат широка примена во многу области.

Две постапки, најчесто, се користат за нивото добивање: слободно-радикална полимеризација во раствор и полимераналогни претворби на полиакрилонитрил.

Слободно-радикалната полимеризација на акриламид се одвива лесно, така да скоро сите извори на слободни радикали се применети со извесен степен на успех (иницирање со гама-зраци, со ултра звук, ултравиолетово зрачење, со иницијатори). Меѓу иницијаторите најиспитувани и најупотребувани се редокс-системите.

Полимеризацијата се одликува со мошне високи вредности за K_p и ниски вредности за K_t , што се пројавува како жестоко одвивање на процесот и на настанување полимер со високи молекуларни маси. Таквото однесување на полимеризациониот систем доведува до извесни отстапувања од кинетичката шема на винилната полимеризација, за чие објаснување, во литературата постојат четири теории:

- теорија за формирање комплекс,
- теорија за пренос на верижната активност врз растворувачот,
- адсорпциона теорија и
- теорија за „клетка-ефектот“.

Наши испитувања на системи со редокс-парови укажуваат дека отстапувањата најуспешно можат да се толкуваат со теоријата на „клетка-ефектот“.

Меѓу полимераналогните претворби на полиакрилонитрилот, најзастапена е хидролизата (киселинска и алкална), при што нитрилните групи се претвораат во амидни и карбоксилни. Процесот најчесто се изведува во хетерогена средина и поради топографскиот карактер на реакцијата, настанатите продукти се хетерогени по состав. Хидролизата во хомогена средина дава поеднородни продукти, но поради неопходноста полимерот да се таложи, е посложена и понеекономична. Инаку, хидролизата се одвива во неколку етапи, и различните параметри на процесот, поради тоа, имаат суштествено влијание врз нејзиниот тек.

Полимерите врз основа на акриламид наоѓаат широка примена. Се употребуваат како атхезиви (имаат добро разлевање и образуваат јаки врски), во земјоделството за регулирање структурата на почвата (влијаат врз аеро-, водениот и топлинскиот режим во неа), во текстилната индустрија (како средства за скорбење, згуснувачи за печатарски бои, апретурни средства, атхезиви за неткаен текстил), во металургијата (за селективна флокулација, флокулација, пелетизирање), во технологијата на водата и отпадните води (како флокуланти), и во индустријата на хартија. Тие се употребуваат и во медицината, козметиката, фотографијата и др.

Различните примени ќе бидат илустрирани со примери од сопствените истражувања.

S-1. ПРОУЧАВАЊЕ МЕХАНИЗМА ОТВРДЊАВАЊА ЕПОКСИ СМОЛА ИНФРАЦРВЕНОМ СПЕКТРОСКОПИЈОМ

О. ЈОШЕВСКА, З. ПЕТРОВИЋ*, Ф. GAÁL** и И. ПЕТРОВ***

*„Победа“ — Индустрија моторних делова и одливака, „27 Марш“, Нови Сад, *Институт за илејрохемију, Технолошки факултет, Нови Сад, **Институт за хемију, Природно-математички факултет, Нови Сад и ***Хемијски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“, Скопје*

Отврдњавање епоксидних смола је сложен процес који зависи од великог броја параметара. Посебну тешкоћу при разјашњавању механизма ствара нерастворљивост полимера услед умрежавања. Инфрацрвена спектроскопија пружа могућност праћења овог процеса у чврстој фази те је погодна за проучавање како кинетике, тако и механизма отврдњавања. У нашим истраживањима процеса умрежавања коришћене су епоксидне смоле бисфенолног типа, а како агенси за отврдњавање су употребљени примарни, секундарни и терцијарни амини, као и анхидрид фталне киселине. Процес отврдњавања је праћен у функцији времена и температуре преко промена у инфрацрвеном спектру узорка. На основу постигнутих резултата предложени су могући механизми и утврђена је њихова зависност од услова отврдњавања.

S-2. СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НЕКИХ ПОЛИАМИДА ФУМАРНЕ КИСЕЛИНЕ

М. С. ЈАЋОВИЋ, Ј. А. ЂОНЈАГИЋ и R. W. LENZ

*Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду и
Chemical Engineering Department, University of Massachusetts, Amherst*

У оквиру изучавања утицаја структуре макромолекула на реолошко понашање полимерних материјала, предузета је синтеза и карактеризација неких полиамида фумарне киселине који ће касније бити упоређени са одговарајућим полиамидима малеинске киселине. Од овог упоређења може да се очекује допринос познавању утицаја *cis-trans* изомеризације на прелазне температуре и на реолошко понашање полимера. За синтезу полиамида фумарне киселине одабрана је метода поликондензације диамина са активним диестрима фумарне киселине, и то са дериватима 2,4-динитрофенола и *N*-хидроксисбензотриазола. Ова се неравнотежна поликондензација, која води стварању полиамида велике молекулске тежине уз готово неосетан утицај молекулског односа реактаната, одиграва на температури околине и у одсуству агенса који би иначе могли да изазову *cis-trans* изомеризацију. Добивени су полиамиди на бази етилендиамина, хексаметилендиамина, *N,N*-диметил-хексаметилендиамина, *m*- и *p*-фенилендиамина, 4,4-диаминодифенила, 4,4-диаминодифенилметана и 4,4-диаминодифенилоксида. Полиамиди фумарне киселине окарактерисани су методама елементарне анализе, инфрацрвене спектроскопије, нуклеарне магнетне резонанције, вискозиметрије разблажених раствора, вискозиметрије растопа, диференцијалне калориметрије, дилатометрије и термогравиметрије.

S-3. PRILOG IZUČAVANJU REAKCIJA ESTERIFIKACIJE KOD SINTEZE ALKIDNIH SMOLA

A. MAGUD i Z. KATOVIĆ

Kemijski kombinat Chromos, RO Centar za kemijska istraživanja i razvoj, Zagreb

Sinteza alkidnih smola odvija se prema temeljito izučenim reakcijama esterifikacije odnosno poliesterifikacije (Solomon, Flory). Međutim, višefunkcionalni sistem, razka u reaktivnosti početnih produkata imaju za posljedicu visok stupanj disperziteta molekularnih težina, pa se postavlja opravdanim izučavanje prvih reakcionih produkata. U tom smislu su istraživani kao model sistemi za sintezu alkidnih smola reakcije glicerola s masnim kiselinama i glicerola s anhidridima karbonskih kiselina. Produkti su izolirani tehnikama tankoslojne i tekućinske kromatografije, identificirani uobičajenim spektroskopskim tehnikama, te upoređene odnosne brzine reakcija.

S-4. METODA IZRAČUNAVANJA UDJELA POLIFUNKCIONALNIH MONOMERA PRI SINTEZI ZASIĆENIH POLIESTERSKIH SMOLA

T. MIŠEV, N. BAN i M. BRAVAR

Hemijska farmaceutska kozmetička industrija ALKALOID, Skopje i Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb

Izvedena je metoda za izračunavanje udjela polifunkcionalnih monomera pri sintezi zasićenih poliesterskih smola. Zbog lakšeg rješenja problema načinjeno je nekoliko pretpostavki: Zanemarene su strukturne razlike u inertnom djelu molekule monomera; pretpostavlja se da reakcija esterifikacije ide do kiselinskog broja nula, t.j. do potpunog utroška karboksilnih skupina; poliesteri koji nastaju imaju linearnu strukturu bez obzira na srednju funkcionalnost sistema; molekularne težine svih makromolekula u poliesterskoj smoli jednake su. Kako cilj ovog rada jeste stvaranje praktične metode koja će pomoći pri kreaciji komercijalnih smola, bez ambicija da se uđe u neku dublju teoriju koja objašnjava fundamentalne zakonitosti na ovom području, uvođenje navedenih prijetpostavki koje u znatnoj mjeri umanjuju vrijednost metode može se oprostiti. Krajnji rezultati ovoga rada jesu matematički izrazi kojima su povezane molekularna težina poliestera, postotak masnih kiselina i postotak slobodnih hidroksilnih skupina, kao tri bitne veličine koje imaju znatan utjecaj na osobine poliestera. Držeći dvije od ovih veličina konstantnim, i mjenjajući vrijednost treće, eksperimentator može pratiti utjecaj ove veličine na karakteristike dobivenog poliestera. Na taj način može se očekivati smanjenje broja potrebnih pokusa da bi se došlo do željenih rezultata.

S-5. PROUČAVANJE REAKCIJE IZMEĐU FURFURALA I FENOLA U ALKALNOM MEDIJU

T. MALAVAŠIČ, I. VIZOVIŠEK i S. LAPANJE

Kemijski institut „Boris Kidrič“, Ljubljana in Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo VTO kemija, Ljubljana

Pomoću diferencijalne dinamične kalorimetrije smo proučavali tok i kinetiku kondenzacije između furfurala i fenola u alkalnom mediju. Reakciju smo pratili pri temperaturama 388, 393, 398, 403, 408 i 413 K. Iz površine pod krivuljama

smo izračunali toplinu reakcije, a iz toka smo odredili red reakcije te izračunali konstante brzine reakcija i aktivacionu energiju. Dobivene produkte reakcije analizirali smo sa tekućinskom kromatografijom i separirali smo 6 adicijskih produkata. Strukturu nekih između njih smo odredili protonskom i ^{13}C nuklearnom magnetskom resonantskom spektroskopijom.

S-6. ПРИМЕНА ТЕОРИЈЕ СЛОБОДНИХ ЗАПРЕМИНА ЗА ИЗРАЧУНАВАЊЕ САСТАВА ФАЗА И РАСПОДЕЛЕ МОЛЕКУЛСКИХ ТЕЖИНА СИСТЕМА ЕТИЛЕН-ПОЛИЕТИЛЕН НА ВИСОКИМ ПРИТИСЦИМА

В. БОГДАНОВИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, А. ТАСИЋ и З. КРНИЋ

Хемијска Индустија „Панчево“, Панчево и Технолошко-механички факултет, Београд

За израчунавање састава фаза и расподеле молекулских тежина система етилен-полиетилен при високим притисцима је одабрана теорија слободних запремина, која се заснива на принципу кореспондентних стања и последњим сазнањима о природи течног стања. Извршен је прорачун састава фаза наведене смеше за услове који одговарају индустријским условима добијања и сепарације полиетилена ниске густине. На бази добијених резултата продискутовани су многи аспекти производње полиетилена на високом притиску.

S-7. МЕХАНИЗАМ И КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИЈА ЕТИЛЕНА ПРИ ВИСОКОМ ПРИТИСКУ

Д. СТОИЉКОВИЋ и С. ЈОВАНОВИЋ

Хемијска индустрија „Панчево“ и Технолошко-механички факултет, Београд

Полимеризација гасовитог етилена по типу слободних радикала се одвија при високим притисцима до неколико хиљада атмосфера. Густина гасовитог етилена у овим условима је блиска густинама течности и прелази густину насумичног паковања молекула етилена. Ми смо претпоставили да у току компримовања долази до фазних промена другог реда. У свакој фази су молекули етилена правилно упаковани стварајући при томе различите надмолекулске облике: молекулске парове, бимолекуле, олигомолекуле и снопове олигомолекула. Брза полимеризација је могућа само у областима у којима су молекули етилена густо и правилно упаковани. Основни кинетички параметри, енергија и запремина активације, зависе од начина и степена срећности молекула етилена. Теоријски смо предсказали вредност енергије и запремине активације. Изванредно слагање теоријски предсказаних вредности са експериментално одређеним вредностима (које су објављене у литератури је потврда претпостављеног механизма полимеризације етилена.

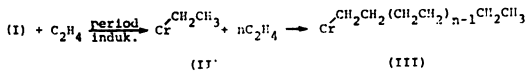
S-8. НОВИ АСПЕКТИ МЕХАНИЗМА ПОЛИМЕРИЗАЦИЈЕ ЕТИЛЕНА МЕТАЛ-ОКСИДНИМ КАТАЛИЗАТОРОМ НА НОСАЧУ

М. ПФАЈФЕР и М. СТАНИСАВЉЕВИЋ

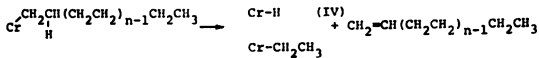
Хемијска индустрија „Панчево“ — Развој и инжењеринг, Панчево

Механизам полимеризације 1-олефина метал-оксидним катализатором на носачу карактеришемо као анјонско-координативан. Ови катализатори

$[-(-SiO-)_2CrO_2]$ (I) немају, као метал-органиски мешани катализатори, алкил лиганд, па реакција полимеризације не почиње одмах по контакту са олефином, већ после периода индукције:



Период индукције је значи настајање активног центра (II), способног да π -комплексира етилен и адире га σ -везом између хрома и постојећег алкила. Ово је реакција пропације, којој следи терминација, диспропорционисањем, откидање H-атома са β -угљеника, и настављање 1-макроолефина и хром-хидрида (IV), или хром алкила (II) хидрогеновањем π -везаног етилена:



Метил група на једном крају линеарног PE-ланца настаје преко активне специје (II), а винилна група на другом, терминацијом, откидањем водоника. Постоје разне претпоставке како настаје (II), али то још није објашњено. Ми смо покушали да покажемо да је активна специја која води настајању (II), хром-хидрид (IV), који искључује период индукције. Каталитичка смеша (катализатор и парафин-дилуент) су третирани са AlR_3 у односу 1:1, при чему је хром редукован, тако да $Cr-H$, који настаје равнотежном реакцијом са парафином већ при првом контакту са етиленом реагује, хидрогенује га градећи хром-алкил (II), који је способан за пропацију. Период индукције није постојао, а полимер је имао исте особине као и код уобичајеног поступка са периодом индукције. Исти ефекат, као алуминијум алкил, има мада мање интензиван и ZnR_2 .

S-9. ПОЛИМЕРИЗАЦИЈА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА У МАСИ ПРИ ВИСОКИМ СТЕПЕНИМА КОНВЕРЗИЈЕ

Б. КОСАНОВИЋ и С. ЈОВАНОВИЋ

Технолошко-механички факултет, Универзитет у Београду и Фабрика фармацеутичких и хемијских производа „Галеника“, Земун

Појава самоубрзања реакције полимеризације метилметакрилата („гел-ефект“) била је предмет интересовања многих аутора. Предложено је много тумачења овог феномена. Најприхватљивија објашњења су дали К. F. Driscoll и D. Turner. У овоме раду испитана је кинетичка полимеризација метилметакрилата и неких виших естара метакридне киселине до потпуне конверзије мономера. Користећи ове резултате продискутована су споменута два тумачења „гел-ефекта“.

S-10. УТИЦАЈ СЛАБИХ ИНХИБИТОРА НА ПОЈАВУ „ГЕЛ-ЕФЕКТА“, ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИЈИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Р. СТАНКОВИЋ, Б. КОСАНОВИЋ и С. ЈОВАНОВИЋ

Технолошко-механички факултет, Универзитет у Београду и Фабрика фармацеутичких и хемијских производа „Галеника“, Земун

Испитан је утицај 1,5-динитронафталина, камфора и неколико нитропиразола на реакцију радикалне полимеризације метилметакрилата у маси.

Експерименти су извођени при различитим температурама и различитим концентрацијама регулатора молекулских тежина (бутилмеркапан). Ток реакције полимеризације праћен је дилатометријски до потпуне конверзије мономера. Нађено је да је помоћу 1,5-динитронафталина и 1-метил-5-нитропиразола могуће у присуству бутилмеркапана потпуно сузбити појаву „гел-ефекта“.

S-11. УТИЦАЈ СТРУКТУРЕ НА БРЗИНУ ПОЛИМЕРИЗОВАЊА ТОЛУИЛ ЕСТАРА АКРИЛНЕ, МЕТАКРИЛНЕ И ИТАКОНСКЕ КИСЕЛИНЕ

Љ. ВРХОВАЦ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ И М. ПЛАВШИЋ

Технолошко-металушки факултет, Београд

Синтетизовани су толуил естри акрилне, метакрилне и итаконске киселине и испитивана је њихова брзина полимеризовања у маси, у присуству Ve_2O_2 и AIBN и на температурама од 50 до 80°. Установљено је да естри акрилне киселине под истим условима полимеризују веома брзо, што је отежало праћење кинетике. За разлику од њих, естри метакрилне киселине полимеризују спорије и на 50° почетна брзина полимеризовања, праћена таложењем створеног полимера и дилатометријом, за *o*-, *m*- и *p*- деривате је у односу 1:2,2:1,3. Утицај положаја CH_3 - у ароматском језгру естара је највише изражен у случају истих естара итаконске киселине. У експериментима на 60° са $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l Ve_2O_2 почетна брзина полимеризовања ових мономера за *o*-, *p*- и *m*- толуил есте је приближно 1:5:25. Разлика у брзини полимеризовања може да се објасни за деривате метакрилне киселине стерним ефектима, а у случају итаконске киселине поред стерних сметњи и електронским распоредом. У раду су приказане бројне вредности константи брзина полимеризовања и енергије активације.

S-12. СИНТЕЗА ПОЛИИТАКОНСКЕ КИСЕЛИНЕ ПОЛИМЕРИЗОВАЊЕМ ДИТРИМЕТИЛСИЛИЛИТАКОНАТА

Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ И Ј. ФИЛИПОВИЋ

Технолошко-металушки факултет, Београд

Објављени подаци о синтези полиитаконске киселине радикалним полимеризовањем итаконске киселине у воденим и органским растворима указују да није добијен жељени производ. Вауп и Sayed (Makrom. Chem. 96, 100 (1966)) су то приписали механизму полимеризовања при коме долази до декарбоксиловања и стварања лактона и ацетала. Учињен је покушај индиректног добијања полиитаконске киселине полимеризовањем дитриметилсилитаконата и хидролизовањем добијеног производа. Мономер је полимеризован у маси на 50° са иницијатором AIBN, а настали полимер хидролизује спонтано стајањем на ваздуху. Хидролиза је могла да се прати променом растворљивости полимера као и снимањем ИЦ спектра у периоду од 0, 15, 20 мин. и два дана од тренутка отварања ампуле за полимеризовање. Резултати снимања ИЦ спектра и елементарне анализе указују на структуру која је много ближе полиитаконској киселини од полимера које су добили аутори. Мерења граничног вискозитетног броја и расипање светлости указују на производе молекулске тежине изнад 10^4 .

S-13. UTJECAJ VRSTE INICIJATORA I BRZINE MIJEŠANJA NA SUSPENZIJSKU POLIMERIZACIJU VINILACETATA

J. ROLICH i M. BRAVAR

Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za organsku kemijsku tehnologiju, Zagreb

Izvršen je niz polimerizacija vinilacetata u suspenziji kod istog omjera monomera i vode. Dispregator je biopoli (vinilalkohol). Omjer svih komponenata u reakcijskoj smjesi bio je konstantan osim što su korištene različite vrste uobičajenih organskih i anorganskih inicijatora. Proučen je utjecaj brzine miješanja, a prvenstveno vrste inicijatora na tok polimerizacije, na veličinu i kvalitetu dobivenih perli, te na granični viskozitetni broj dobivenih poli(vinilacetata). Primjećeno je da je granični viskozitetni broj to manji što je veća brzina miješanja reakcijske smjese. Slično vrijedi i za veličinu perli, jer što je veći broj okretaja mješalice, dobivene su sitnije čestice. Primjećeno je da vrsta upotrebljenog inicijatora utječe na veličinu perli poli(vinilacetata), što je vidljivo iz pomaka maksimuma krivulje raspodjele veličine čestica poli(vinilacetata). Isto tako se je granični viskozitetni broj mijenjao sa vrstom upotrebljenog inicijatora.

S-14. UTICAJ VELIČINE DISPERZIJSKIH ČESTICA NA NEKE POLIMERIZACIJSKE PARAMETRE

I. ANŽUR, U. OSREDKAR i I. VIZOVIŠEK

Kemijski institut „Boris Kidrič“, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, VTO kemija in kemijska tehnologija, Ljubljana

Na sistemu butil akrilat (stiren)/akrilova kiselina, sintetiziranom pomoću kombinacije anionskog i neionskog emulgatora i kalijevim persulfatom kao inicijatorom, proučavali smo korelaciju između veličine disperzijskih čestica, topline polimerizacije i konverzije. Za eksperimentalan rad upotrebdavane su industrijske kemikalije i način polimerizacije kilogramskih šarži zadržao je sve karakteristike industrijskog procesa. Apsolutna vrednost topline polimerizacije određivana je diferencijalnim dinamičnim kalorimetrom, a konverzija određivanjem postotka neizreagiranih monomera upotrebom gasnog kromatografa. Ustanovili smo da za taj sistem postoji obrnuto proporcionalan odnos između veličine disperzijskih čestica i topline polimerizacije, međutim odnos veličine čestica sa koncentracijom nereagiranih monomera direktno je srazmeran. Naime, posle završetka polimerizacije u polimernoj disperziji sa prosječnom veličinom čestica 0,527 μm ustanovljeno je 10 puta više neizreagiranih butilakrilata nego u disperziji sa česticama 0,223 μm .

S-15. КОПОЛИМЕРИЗАЦИЈА НА АКРИЛОНИТРИЛ И ВИНИЛАЦЕТАТ ВО ВО ВОДЕНИ РАСТВОРИ НА NaSCN

Н. ЈОШЕСКА и Г. ПЕТРОВ

Технолошки факултет, Скопје

Испитувана е слободнорадикалната кополимеризација на акрилонитрил и винилацетат во водени раствори на NaSCN. Употребени се додатоци во реакциониот систем заради зголемувањето на растворливоста на мономерите во употребениот растворувач. Кинетиката на кополимеризацијата е следена и определени се коефициентите на кополимеризацијата r_1 и r_2 , и други кине-

тички големини. Составот на кополимерите е определуван со помош на еле-ната анализа. Најдено е зголемување на растворливоста на мономерите и на реактивноста на реакционите смеси во присуство на додатоците. Испитуваните системи нудат можности за добивање кополимери со широко варирање на составот.

S-16. КОПОЛИМЕРИЗАЦИЈА НА АКРИЛНА И МЕТАКРИЛНА КИСЕЛИНА СО НЕКОИ НИВНИ ЕСТРИ

Б. ЛАДИНСКИ и С. КОСЕВА

Технолошки Факултет, УЦМТН, Универзитет „Кирил и Методиј“, Скопје

Ова работа се однесува на испитување на условите на кополимеризација на акрилна и метакрилна киселина со некои нивни естри. Кополимеризацијата е изведена во раствор при различен однос на комономерите во почетната смеша. Испитувано е влијанието на температурата, видот и количината на иницијаторот и видот на растворувачот врз кополимеризацијата, во однос на составот на кополимерот, времетраењето на реакцијата и степенот на конверзија. Од добиените резултати одредени се оптимални системи растворувач-иницијатор-температура-време, за добивање на кополимери со барани карактеристики.

S-17. RELATIVNA REAKTIVNOST CT KOMPLEKSA I SLOBODNIH MONOMERA KOD KOPOLIMERIZACIJE FENILVINIL ALKIL ETERA (I) I TIOETERA (II) S ANHIDRIDOM MALEINSKE KISELINE (MAn)

V. KUREŠEVIĆ, R. VUKOVIĆ i D. FLEŠ

Razvoj i istraživanje INA, Zagreb

Određene su konstante ravnoteže kompleksa I i II s MAn, primjenom tehnike nuklearne magnetske rezonancije. Brzine kopolimerizacije I ($R=Et$) i II ($R=Et$) s MAn, u benzenu uz AIBN kao inicijator dobivene su iz brzina kopolimerizacija donor i akceptor komonomera u različitim omjerima, kod iste ukupne molarne koncentracije komonomera. Iz jednadžbe $R_p=R_p(f)+R_p(CT)$ uz uvjete ravnotežnog stanja, izračunate su relativne reaktivnosti slobodnih monomera i CT kompleks monomera. Rezultati ispitivanja su pokazali da je kod kopolimerizacija I ($R=Et$) i II ($R=Et$) s MAn brzina stvaranja elektron akceptor radikala sporija od brzine stvaranja elektron donor radikala. Također je nađeno da učešće CT kompleks komonomera raste u polimerizacijskim sistemima s porastom ukupne koncentracije monomera u smjesi za polimerizaciju.

*
* *
*
mālon

АКРИЛНА ВЛАКНА

S-18. СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА КОПОЛИМЕРА 4-ВИНИЛПИРИДИНА И НЕКИХ АКРИЛНИХ ЕСТАРА

М. С. ЈАБОВИЋ и ЈБ. КОРУГИЋ

Технолошко-мешалуршки факултет Универзитета у Београду и Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду

Низ кополимера 4-винилпиридина са метилметакрилатом и бутилметакрилатом синтетизован је водећи полимеризације на 60° у маси, уз азобис-зобутиронитрил као иницијатор, до високих степена конверзије. Тежински удео 4-винилпиридина у смеси мономера износио је 0,2, 0,4, 0,6 и 0,8. За сваки однос мономера изведене су синтезе без додатака модификатора молекулске тежине и са додатком 0,5 односно 1% tert-бутилмеркаптана. Кополимери су окарактерисани утврђивањем састава елементарном анализом и инфрацрвеном спектроскопијом, мерењем величине молекула преко граничног вискозитетног броја и помоћу осмометрије, и дилатометријским одређивањем тачке остакљивања. Растворљивост кополимера 4-винилпиридина у води која се јавља услед образовања соли ових кополимера са киселинама, испитана је као функција састава и величине молекула кополимера и рН вредности раствора помоћу турбидиметријско-потенциометријске титрације. Показана је способност ових кополимера да координују јонове цинка и бабра (II) из заједничког воденог раствора при одређеним вредностима рН. Предмет даљег испитивања кополимера 4-винилпиридина са метилметакрилатом и са бутилметакрилатом је њихова способност за електроталожење на катоди.

S-19. ХЕМИЈСКА МОДИФИКАЦИЈА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛНОГ ВЛАКНА СА ПОЛИВАЛЕНТНИМ АЛКОХОЛИМА

В. РИЗОВСКА, И. ОГНЕНОВА, Ј. ЈАНЧУЛЕВА и В. АЛЕКСОВА

ОХИС РЗ ИКИМ — Истраживање, Скопје

Хемијским путем врши се модификација полиакрилонитрилног влакна у киселом медијуму са поливалентним алкохолима, при томе се добива влакно са трајним електростатским својствима. У макромолекул се уводе карактеристичне групе (највероватније хидроксилне, естарске) које побољшавају хидрофилност, такође белину и мекоћу влакна, а при томе физикомеханичка својства остају непромењена. Хемијске промене праћене су ИЦ спектроскопијом, с циљем да се види где и какве карактеристичне групе настају у структури макромолекуле, а које доприносе да влакно добије боља електростатска својства. Такође, хемијске промене модифицираног полиакрилонитрилног влакна, праћене су и пиролизном гасном хроматографијом.

S-20. УТЈЕКАЈ РАДИЈАЦИОНОГ УМРЕЖАВАЊА ПОЛИЕТИЛЕНА НА СИЈЕПЉЕЊЕ СТИРЕНА НА ПОЛИЕТИЛЕН

F. RANOGAJEC, DŽ. KORENIKA i I. DVORNIK

Institut „Ruder Bošković“, Zagreb

Jedna od metoda cijepjenja monomera na polimere je prethodno ozračivanje osnovnog polimera u vakuumu. Slobodni radikali nastali u polimeru djelovanjem ionizirajućeg zračenja u vakuumu ostaju zarmznuti dovoljno dugo vrijeme, pa ako dođu u kontakt s odgovarajućim monomerom iniciraju reakciju cijepjenja.

Ukoliko se povećava doza prethodnog zračenja, povećava se i koncentracija slobodnih radikala u ozračenom polimeru. Dio slobodnih radikala rekombinira, što dovodi do umrežavanja osnovnog polimera. Razmotrit ćemo utjecaj umrežavanja na reakciju cijepjenja. Umjereno umrežavanje ubrzava reakciju cijepjenja. To se može objasniti smanjenjem ravnotežne koncentracije monomera u umreženom polimeru, što povećava viskozitet medija i time smanjuje brzinu terminacije u reakciji cijepjenja, tj. povećava brzinu cijepjenja. Vrlo visoki stupanj umreženja može spriječiti reakciju cijepjenja. Dodatak otapala utječe na umrežavanje i reakciju cijepjenja.

S-21. УМРЕЖУВАЊЕ НА АКРИЛНИ КОПОЛИМЕРИ СО БУТИЛИРАНО МЕЛАМИНО-ФОРМАЛДЕХИДНА СМОЛА

Д. ПОПОВИЌ и С. ПРЕНЏОВ

Технолошки Факултет, Скопје

Со кополимеризација во раствор на стирол, бутилакрилат, метилметакрилат, акрилна киселина и хидроксиетилметакрилат добиен е кополимер кој е омежен со бутилирано меламино — формалдехидна смола. На овие продукти се испитувани температурите на остапување и механичките својства како функција на учеството на процентниот удел на поедините комомери и односот на кополимер према бутилирано меламино-формалдехидна смола.

S-22. УТИЦАЈ УСЛОВА СИНТЕЗЕ НА КВАЛИТЕТ ЕПОКСИ СМОЛА

М. САМАРЦИЈА и Љ. ТЕОДОСИЈЕВИЌ

Виша техничка школа, Зрењанин

Процес добијања епоксидних смола се може водити на више начина и зависно од тога добијају се различни квалитети који се разликују по облику расподеле молекулских тежина. Облик расподеле пак утиче на низ својстава у примени, на пример вискозитет итд. При испитивању утицаја услова синтезе на расподелу молекулских тежина вариран је молски однос улазних компоненти и температура, затим мењан је редослед додавања компоненти. Синтеза је вођена у једном или два степена у присуству растварача или у води (у емулзији). На основу добивених резултата утврђени су оптимални услови вођења синтезе епоксидних смола.

*
* * *



SEKCIJA II. KARAKTERISANJE MOLEKULA

SEKCIJSKO PREDAVANJE

MOGUĆNOSTI KARAKTERISANJA POLIMERA FIZIKALNO-KEMIJSKIM METODAMA

ANTON ŠEBENIK

Kemijski institut „Boris Kidrič“, Ljubljana

Fizikalno-kemijske metode analize kao tekućinska kromatografija visokog tlaka, diferencijalna dinamična kalorimetrija, IR i NMR spektroskopija, naročito su pogodne za ispitivanje netopivih i netaljivih polimera koje ne možemo ispitivati klasičnim metodama.

Po određivanim svojstvima podjeljujemo fiziko-kemijske metode u tri grupe: metode, koje omogućavaju razdvajanje smješa, metode, kojima određujemo toplinu reakcija i faznih promjena i metode, koje omogućavaju ispitivanja strukture polimera.

Tekućinska i gasna kromatografija omogućavaju separaciju i karakterizaciju topivih i hlapavih materija, koje se međusobno razlikuju po veličini i broju funkcionalnih grupa. Za karakterizaciju polimera sa različitim brojem funkcionalnih grupa u posljednje vrijeme upotrebljava se i adsorpcijska kromatografija visokog tlaka.

Razvojem konvencionalnih dinamičkih kalorimetara omogućeno je određivanje termodinamičkih i kinetičkih parametara kemijskih reakcija mjerenjem odgovarajućih toplinskih efekata. Diferencijalna dinamična kalorimetrija pogodna je za ispitivanje različitih reakcija polimerizacije.

Proučavanje raspodjele sekvencija u kopolimerima i proučavanje stereokemije monomernih jedinica vinilnih i dienskih polimera omogućeno je mjerenjem kemijskog pomaka različitih C-atoma ^{13}C NMR spektroskopijom. Razlike kemijskog pomaka su male i analiza je otežana i spinskim sprežanjem susjednih atoma. Određivanje relaksacijskog vremena i NOE pogodne su metode za ispitivanje strukture polimera. Ponekad pojedinačnim metodama analize ne dobivamo dovoljno informacija o strukturi i mehanizmu nastajanja polimera naročito ako je u isto vreme u toku više paralelnih i zaporednih reakcija. Kod tih primjera nužno je upotrebiti kombinaciju više metoda analiza.

U ovom izlaganju ćemo diskutirati o nekim metodama pogodnim za karakterizaciju poliuretana, fenolnih, epoksi i melaminskih smola i nekih vrsta kopolimera.

*

* *

*ma*lon*

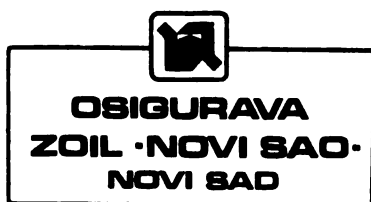
АКРИЛНА ВЛАКНА

SEKCIJSKO PREDAVANJE**KARAKTERIZACIJA POLIMERA METODOM SPINSKE PROBE****ZORICA VEKSLI***Institut „Ruder Bošković“, Zagreb*

Metoda spinske probe nalazi sve veću primjenu u mnogim problemima fizike i kemije polimera. Ona se pridružuje ostalim tehnikama za ocjenu molekulskih gibanja i na taj način doprinosi razumijevanju kompleksnih mehaničkih i termodinamičkih svojstava polimernih materijala. U radu su opisani osnovi elektronske spinske rezonancije (ESR), karakteristike spinske probe i kriteriji za ocjenu karaktera molekulskih gibanja iz promjena ESR spektara dobivenih variranjem temperature i koncentracije otapala u dobro definiranim sistemima. Pokazana je primjena metode u čvrstom stanju i koncentriranim otopinama polimera, te u heterogenim polimernim sistemima s posebnim osvrtom na interakcije u graničnom sloju.

*

* *



К-1. УТИЦАЈ МОРФОЛОГИЈЕ НА СВОЈСТВА ИЗОТАКТИЧКОГ ПОЛИПРОПИЛЕНА

З. ПЕТРОВИЋ, В. ДИВЈАКОВИЋ и Ј. БУДИНСКИ

*Институт за њејрохемију, Технолошки факултет, Нови Сад и Институт за физику, ПМФ
Нови Сад*

Два типа изотактичког полипропилена различите молекулске тежине су подвргнута кристализацији при различитим условима хлађења. Кинетика кристализације, величина и облик сферулита и степен кристалности су пражени диференцијалном калориметријом, оптичком микроскопијом и рендгенском дифракцијом. Додатком полиетилена су вршене интервенције у процесу кристализације и морфологије узорка. Резултати су показали јасан утицај морфологије на механичка својства.

К-2. ОДРЕЂИВАЊЕ РЕНДГЕНСКИХ ДИФРАКЦИЈСКИХ КРИВУЛЈА АМОРФНИХ ФАЗА У ВИШЕФАЗНИМ ПОЛИМЕРНИМ СИСТЕМИМА

И. ШМИТ и А. БЕЗЈАК

*Институт „Рудер Бошковић“, Лабораториј за полимере и Фармацеутско-Биохемијски факултет, Завод
за хемију, Загреб*

Ради комплетније структурне карактеризације полифазних полимерних система, развијена је метода за одређивање дифракцијских кривуља аморфних фаза. Метода је примјенљива при структурној карактеризацији цијељених кополимера добивених директном (I) и индиректном методом (II). Корелацијом дифракцијских кривуља полистирена, кристаличне и аморфне фазе полиетилена с рендгенграмима кополимера одређен је точан облик дифузних кривуља. Добивене се кривуље $\varphi_A'(x)$ и $\varphi_{ps}'(x)$ разликују од дифрактограма аморфног PE и PS. Присутне су, такође, разлике у промјенама кривуља кополимера I и кополимера II.

К-3. ДИЕЛЕКТРИЧНА РЕЛАКСАЦИОНА СВОЈСТВА ЕПОКСИДНИХ СМОЛА

З. ПЕТРОВИЋ и Ц. МЕШИЋ

Институт за њејрохемију, Технолошки факултет, Нови Сад и Енергоинвести-ИРЦЕ, Сарајево

Синтетизовано је шест епоксидних смола бисфенолног типа различитих молекулских тежина односно еокси-еквивалената. Смоле су отврднуте анхидридом фталне киселине у продукте различитог степена умрежења. Испитивањем промене тангенса угла губитака и диелектричне константе са температуром при константној фреквенци уочени су прелази у региону од $+60^\circ$ за неумрежени полимер (фенокси смола) до 140° (за смолу са највећим степеном умрежења). Ови прелази су приписани диполно-сегментним кретањима односно прелазима из стакластог у гумолико стање. На још вишим температурама долазило је до наглог повећања губитака што је приписано повећаној проводљивости услед веће покретљивости јонских нечистоћа и мономера. Као што се могло очекивати, релативна диелектрична константа је изнад T_g порасла услед смањења вискозитета и могућности оријентације дипола у правцу електричног поља. Са порастом умрежења не расте правилно само температура алфа-прелаза већ и висина пика што уз погодну калибрацију омогућује процену степена умрежења.

К-4. ОДРЕЂИВАЊЕ ТИКСОТРОПНИХ ОСОБИНА МАКРОМОЛЕКУЛАРНИХ ГЕЛА КОНТИНУАЛНИМ ХИСТЕРЕЗИСНИМ ПОСТУПКОМ

П. ДОКИЋ, Љ. БАКОВИЋ и В. СОВИЋ

Технолошки факултет, Институт за микробиолошке процесе и применау хемију, Нови Сад

Тиксотропне особине гела скроба (до 8%) и желатина (до 3%) одређиване су хистерезисним поступком, путем континуалног повећавања брзине смицања. Мерено је ротационим вискозиметром са коаксијалним цилиндрима, у подручју брзина смицања до 2500 s^{-1} . Констинуално повећавање и смањивање броја обртаја подешавано је аутоматски различитим програмима. Убрзање броја обртаја кретало се у границама од $50\text{--}400 \text{ (o/min}^2\text{)}$. Резултати су показали да хистерезисна површина зависи од убрзања, тако да што је смицање дуже трајало, површина је мања. Ово је од значаја код одређивања граничних параметара и код карактерисања тиксотропних особина макромолекуларних система.

К-5. „MACKLOW SMITH“ КАКО ПОГОДЕН АПАРАТ ЗА ПРАТЕЊЕ ТЕЧЕЊЕТО НА СМОЛИ НА БАЗИ НА ПОЛИ(ВИНИЛ ХЛОРИД И ВИНИЛ АЦЕТАТ)

С. ГОЛУБОВСКА И Ц. КРЖАЛОВСКА

ОХИС-Р. З. ИКИМ — Контрола и испитивање на материјали, Скопје

Целта на нашата работа е да се прати:

- течењето на чиста смола на бази на поли(винилхлорида и винилацетат) со остаток на винилацетат од 14% кој дава високомеханички својства и добар отпор на удар.
- течењето кога таа смола е во формулација за грамофонски плочи со додатоци (стабилизатори, клизни средства и средства за обојување).

Со менување на услови на работа и некои параметри во самата формулацијата, се прати течењето на топло на лабораториски екструзиони реометар „Macklow Smith“, односно температурата на која смолата постанува мека да би можела да се лие. Добиените резултати се презентираат табеларно и графички.

К-6. РЕОЛОШКО ПОНАШАЊЕ ЕПОКСИДНИХ СМОЛА

З. ПЕТРОВИЋ и Ц. МЕШИЋ

Институт за иејрохемију, Технолошки факултет, Нови Сад и Енергоинвесит-ИРЦЕ, Сарајево

Синтетизиован је низ епоксидних смола са растућим молекулским тежинама. Карактеризација је извршена помоћу ИЦ спектроскопије, осмометрије напона пара (тонометрије) и гел хроматографије. Проучаван је однос брзине и напона смицања у температурном подручју од $90\text{--}140^\circ$. Нађено је да се епокси смоле бисфенолног типа понашају као њутновске течности испитиваном подручју брзина смицања (од $0\text{--}1200 \text{ s}^{-1}$). Активационенргије вискозног течења су биле мале (до 6000 cal/mol) и расле су са потом M_w . Направљена је калибрациона крива која омогућује одређивање из вискозитета на 100 и 120° .

К-7. ВИСКОЕЛАСТИЧНЕ ОСОБИНЕ ПИГМЕНТИРАНИХ ПОЛИМЕРНИХ МОДЕЛНИХ СИСТЕМА

Ш. СКЛЕДАР

Кемјски институт „Борис Кидрич“, Љубљана

Вискоеластичне особине полимерних моделних система, пигментираних са титандиоксидом и екстендерским пигментима, биле су испитиване техником торзионог клатна код ниске фреквенције у зависности од пигментне волумске фракције. Вредновање обухваћа еластичну и нееластичну компоненту комплексног модула смицања, логаритмички декремент механичког пригушивања као и тангенс губитка истраживаних полимерних система. Резултати показују да код употребивости полимерних система за индустријску праксу у извесном температурном интервалу није меродавна само температура стакластог прелаза, T_g (din.), него и ширина и положај прелазног подручја као и њихова енергијска и ентропијска еластичност. Постигнути резултати су дискутирани у виду неких теоретских разматрања.

К-8. KARAKTERIZACIJA POLIMERA S DODACIMA

I. HALLE, S. JURJAŠEVIĆ, M. ANDREIS i Z. VEKSLI

INA — Organsko kemijska industrija i Institut „Ruder Bošković“, Zagreb

Karakterizacija polimera s dodacima, posebno interakcija u graničnom sloju, ne daje samo mogućnost određivanja kompleksnih mehaničkih i fizičko-kemijskih svojstava polimernog materijala, već se ti rezultati mogu koristiti i za usmjeravanje pripreme i prerade sistema polimer-aditiv. Za karakterizaciju industrijskih smjesa polietilena niske gustoće kao i za dobivanje bolje slike o interakciji polimer-dodatak na molekulskom nivou primijenili smo metodu spinske probe. Industrijski uzorak polietilena sadržavao je amorfni silicijev dioksid, odnosno čađu kao dodatak u različitim koncentracijama. Mjerenjem EPR spektara uzorka s homogeno umiješanom spinskom probom u širokom temperaturnom intervalu od -130 do 80° uočene su promjene molekulskih gibanja u ovisnosti o količini dodataka. Iz spektara određeni su pomaci faznih prijelaza i jačina interakcije polimer-punilo. Ti su rezultati uspoređeni s rezultatima mehaničkih mjerenja.

К-9. INTERAKCIJA U GRANIČNOM SLOJU POLIMER - PUNILO

M. ANDREIS, V. ZIELINSKI, Z. VEKSLI, I. HALLE i S. JURJAŠEVIĆ

Institut „Ruder Bošković“, Zagreb i INA — Organsko kemijska industrija, Zagreb

Interakcije u graničnom sloju polimer-punilo važan su faktor u proučavanju heterogenih polimernih sistema. Rezultat te interakcije su promjene svojstva i strukture polimera u graničnom sloju koje se prenose i na ostatak polimerne matrice. Važan doprinos u promjeni svojstava graničnog sloja ima „pakiranje“ molekula na čvrstim površinama i prema tome molekulska gibivost lanaca. Da saznamo nešto više o molekulskim gibanjima odnosno interakcijama u graničnom sloju primijenili smo metodu spinske probe, koja omogućava praćenje gibanja određenih segmenata lanaca. Ispitivan je homogeno označen polimetilmetakrilat s titanovim i silicijevim dioksidom kao dodatkom. Polimer je adsorbiran na oksid iz termodinamski dobrih i lošijih otapala, a otapalo je uklonjeno sukcesivnim otparavanjem.

Iz pomaka i širine temperaturnog intervala faznog prijelaza koji je određen vremenima korelacije i razmaka vanjskih maksimuma hiperfinog cijepanja EPR spektra, ocijenjena je interakcija polimer-punilo. Pokazano je da je jačina interakcija određena parom polimer-punilo, količinom punila i otapalom iz kojeg je polimer adsorbiran.

K-10. KEMIJSKO-FIZIKALNA SVOJSTVA ČESTICA EMULZIJSKOG POLI(VINIL-KLORIDA) I STABILNOST KONCENTRIRANIH DISPERZIJA POLIMERA U OMEKŠIVAČU

D. HACE, V. KOVAČEVIĆ i I. GMAJNIĆ

Laboratorij za kemijsko-instrumentalnu kontrolu organskih i polimernih procesa, Tehnološki fakultet Zagreb i RO „VIS“, Varaždin

Određivana su kemijsko-fizikalna svojstva čestica različitih morfoloških tipova emulzijskog poli(vinilklorida) koja imaju odlučujući utjecaj na stabilnost koncentriranih disperzija polimernog praha u polarnom i nepolarnom omekšivaču. Reološkim mjerenjima praćene su promjene karaktera newtonovskog tečenja i tiksotropnosti disperzija tijekom izotermnog starenja kod normalne temperature. Stabilnost koncentriranih disperzija emulzijskog poli(vinilklorida) ovisna je o morfološkoj strukturi i poroznim svojstvima čestica PVC-praha. Starenjem sistema dolazi do difuzije omekšivača i raspada sekundarnih čestica. Ovisno o disperznom sastavu poli(vinilkloridnog) praha, tipu i količini emulgatora, raspadanje sekundarnih čestica uvjetuje promjenu reoloških parametara u području prve i druge Newtonove viskoznosti. Za razliku od nepolarnog neotapala parafinskog ulja, u polarnom termodinamski lošem otapalu di-(2-etil heksil)ftalatu raspadanje sekundarnih čestica bitno utječe na stabilnost sistema samo u prvoj fazi starenja, a zatim odlučujući utjecaj imaju procesi solvatacije, bubrenja i otapanja poli(vinilkloridnih) čestica. Promjena tiksotropnosti sistema u području razrušavanja strukture ima isti smisao kao i promjena prve Newtonove viskoznosti ili kao promjena granice tečenja kod sistema s početnom plastičnom viskoznošću.

K-11. MOGUĆNOST UPOTREBE POLIETILENGLIKOLA KAO REGULATORA VISKOZNOSTI I STABILNOSTI PVC-PLASTISOLA

D. HACE, I. GMAJNIĆ i Z. ŠPEHAR

Laboratorij za kemijsko-instrumentalnu kontrolu organskih i polimernih procesa, Tehnološki fakultet, Zagreb, RO „VIS“, Varaždin i Kemijski kombinat, Zagreb

Jedna od mogućnosti upravljanja strukturno reološkim i primjenskim svojstvima poli(vinilkloridnih) plastisola je dodavanje površinsko aktivnih stvari iz grupe jednostavnih i složenih glikoletera. Na taj način je moguće pripravljati nisko-viskozne i stabilne koncentrirane disperzije emulzijskog poli(vinilklorida) kod normalne temperature. Praktična primjena ove mogućnosti često puta ne daje zadovoljavajuće rezultate uslijed nedovoljnog poznavanja mehanizma djelovanja ovakvih spojeva na strukturu i stabilnost sistema emulzijski polivinilklorid)/omekšivač. Istraživan je utjecaj dodatka različitih količina aditiva iz grupe polietilenglikola na karakter tečenja, viskoznost i reološke parametre strukture koncentriranih disperzija različitih morfoloških tipova emulzijskog PVC-praha u standardnom omekšivaču di-(2-etil heksil)ftalatu tijekom izotermnog starenja kod normalne temperature. Dodatkom polietilenglikola moguće je smanjiti odstupanje od Newtonovog tečenja, sniziti viskoznost i strukturiranost poli(vinilkloridnih) plastisola

ali uz istovremeno ubrzavanje efekata procesa starenja sistema kod normalne temperature. Djelotvornost ispitivanih aditiva kao i optimalna količina dodatka ovisni su o poroznoj strukturi i morfologiji čestica polimera, te o vrsti i količini emulgatora u emulzijskom PVC-prahu. Uočene fenomene moguće je tumačiti utjecajem polietilenglikola na promjenu energije površine na granici faza i brzinu raspada sekundarnih čestica emulzijskog PVC-praha. Na temelju reoloških mjerenja moguće je izvršiti optimiranje primjene poliglikoletera kao regulatora viskoznosti i stabilnosti poli(vinilkloridnih) plastisola.

K-12. KOMPATIBILNOST KOPOLIMERA (STIRENA-ORTO(PARA)HALOGENSTIRENA) S POLI(2,6-DIMETIL-1,4-FENILEN OKSIDOM)

R. VUKOVIĆ, F. E. KARASZ*, W. J. MACKNIGHT* i P. ALEXANDROVICH*

*Istraživanje i razvoj INA, Zagreb i *Polymer Science and Engineering Faculty, University of Massachusetts, Amherst, USA*

Upotrebom diferencijalne skanirajuće kalorimetrije studirana je kompatibilnost statičkih kopolimera stirena, ortoklorstirena (SOCl), stirena-ortofluorstirena (SOF), stiren-paraklorstirena (SPCl) i stirena-parafluorstirena (SPF) s poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen oksidom) (PPO). Blendi priredeni prešanjem kopolimeriziranih polimera pokazuju jednu ili dvije točke staklastog prijelaza, ovisno o sastavu kopolimera u blendu. Kopolimeri SOCl s manje od 78% ortoklorstirena i kopolimeri SOF s manje od 90% ortofluorstirena kompatibilni su s PPO-omi. Također su kopolimeri SPCl koji sadrže do 77% paraklorstirena i kopolimer SPF koji sadrže do 56% parafluorstirena, kompatibilni s PPO-om po kriteriju prozirnosti i jedne točke staklastog prijelaza. Svi kompatibilni blendi aniliranjem na određenoj temperaturi postaju inkompatibilni.

K-13. PARCIJALNA KOMPATIBILNOST SISTEMA POLI(PARAFLUORSTIREN-KO-ORTOFLUORSTIREN) POLI(2,6-DIMETIL-1,4-FENILEN OKSID)

R. VUKOVIĆ, F. E. KARASZ* i W. J. MACKNIGHT*

*Istraživanje i razvoj INA, Zagreb i *Polymers Science and Engineering Faculty, University of Massachusetts, Amherst, USA*

Ispitivan je utjecaj sastava kopolimera na kompatibilnost u sistemu poli(parafluorstiren-ko-ortofluorstiren) (PO) i poli(2,6-dimetil-1,4-fenilenoksid) (PPO). Nađeno je da su homopolimeri poli(parafluorstiren) PpFS i poli(ortofluorstirena) PoFS inkompatibilni s PPO-om. Ti blendi pokazuju dvije točke staklastog prijelaza (T_g) na temperaturi koje odgovaraju za T_g homopolimere. Kopolimeri PO sa sadržajem parafluorstirena od 10—38% su kompatibilni s PPO-om u svim omjerima, uzimajući kriterije kompatibilnosti prozirnost filma i jednu točku staklastog prijelaza kalorimetrijski određenu. Kompatibilnost PO-PPO je ovisna o temperaturi. U stvari homogeni PO-PPO blendi postaju heterogeni kod aniliranja na određenoj temperaturi T_0 ponašanje ukazuje na postojanje donje kritične temperature otapanja (LCST) za te smjese. Nadalje, nađeno je da je separacija faza reverzibilna kod aniliranja na temperaturi nižoj od LCST.

K-14. KINETIČKI ASPEKTI OTAPANJA POLISTIRENA**H. J. MENCER** i **B. KUNST***Zavod za fizikalnu kemiju, Tehnološki fakultet, Zagreb*

U ovom radu ispitivano je otapanje tipičnog polimernog uzorka (polistirena) u dvije različite smjese otapala koje imaju različite kinetičke karakteristike. U prvoj fazi određivan je efekat ograničenog bubrenja čvrstog polimera volumetrijskom metodom, a zatim je nabubrela gel otapan u koloni za frakcioniranje. Termodinamički i kinetički aspekti procesa otapanja polimera podjednako su značajni, premda su termodinamički faktori više ispitivani i bolje teorijski obrađeni. Rezultati ovdje provedenih ispitivanja koji su izraženi u obliku nekoliko termodinamičkih i kinetičkih veličina pokazuju da upotrebljena otapala na različit način utječu na termodinamičke i kinetičke faktore procesa otapanja.

K-15. КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И СПОРЕДУВАЊЕ НА СВОЈСТВАТА НА СЕРИЈА ПОЛИВИНИЛАЛКОХОЛИ**В. ЛАЗАРЕВСКА, Ј. ЈАНЧУЛЕВА, В. АЛЕКСОВА, Д. ТРИЧЕВСКА** и **Н. ЈОШЕСКА***ОХИС РЗ ИКИМ, група за физико хемијски карактеризацији, Скопје*

Со цел да се избере најпогоден примерок на поливинилалкохол, применлив во производство, превземена е карактеризација на шест примерока на поливинилалкохоли, од две разни фирми. Едниот од нив кој е веќе испробан како сировина со задоволителни својства, е користен како стандард за споредување. Останатите пет примерока се од друга фирма и се испитивани и споредувани со стандардот. Како методи за карактеризација користени се IR-спектроскопија, гасна хроматографија, капиларна вискозиметрија и расејување на светлината. Направената асигнација на IR-спектрите покажа дека сите шест примерока се идентични меѓу себе и одговараат на спектарот на високо хидролизован поливинилалкохол. Резултатите од пиролизната гас-хроматографија покажаа разлика меѓу стандардниот примерок и останатите примероци, како и разлика во квантитативниот однос на пиковите на примероците од исто потекло. Вискозиметриското определување на молекулските тежини покажаа дека стандардниот примерок има најниска молекулска тежина, а останатите примероци се разликуваат и од него и меѓу себе. Одредувањето на молекулските тежини со расејување на светлината ја потврди разликата на молекулските тежини меѓу примероците, а исто така зборува за разлика во полидисперзноста на примероците. Испитивањата ја потврдуваат неопходноста на систематска карактеризација на сировините употребени во процесот на производство.

*

* *


 The logo for 'macon' is written in a stylized, lowercase, cursive font. The letter 'a' has a small star above it, and the letter 'o' has a small star to its right.
АКРИЛНА ВЛАКНА

K-16. NEKE KARAKTERISTIKE OTOPINA CELULOZNOG DIACETATA**B. KOVAČIČEK i B. KUNST***Zavod za fizikalnu kemiju, Tehnološki fakultet, Zagreb*

U svrhu upoznavanja nekih karakteristika otopina celuloznog diacetata, koji su između ostalog važne i za pripremu reverzno — osmotskih membrana, detaljnije su ispitivane otopine celuloznog diacetata u dvokomponentnoj smjesi otapala (acetone — formamid) i to u području niskih i srednjih koncentracija, a ovisno o sastavu smjese otapala. Primjenjene su metode rasipanja svjetlosti (za srednje koncentrirane otopine), a razrijeđene otopine su karakterizirane viskozimetrijski. Rezultati dosada dobiveni ovim mjernim metodama pokazali su, da se otopine celuloznog acetata u području malih udjela formamida ponašaju nepravilno i po vrijednostima anizotropne komponente Rayleigh — ovog omjera, $R_{anis}(90)$ i po vrijednostima graničnog viskozitetnog broja, GVB.

K-17. СИНТЕЗА И ОСОБИНЕ ПОЛИ(ДИ(ДИМЕТИЛФЕНИЛ)ЕСТАРА ИТАКОНСКЕ КИСЕЛИНЕ)**J. ВЕЛИЧКОВИЋ и М. ПЛАВШИЋ***Технолошко-металушки факултет, Београд*

Садашњи рад представља наставак испитивања полимерних естара итаконске киселине са ароматичним супституентима, после објављених резултата о понашању поли(дифенил итаконата) (Еуроп. Polymer J. 12, 151 (1976)) и поли(дитолуил итаконата) (IUPAC Symposium, Dublin 1977). Према раније описаном поступку синтезе мономера, естерификовањем итаконске киселине са супституисаним фенолима, синтетизовани су ди(2,4-диметил фенил)-(а), ди(2,6-диметил фенил)-(б) и ди(3,5-диметил фенил)-итаконат (с) и покушано је њихово полимеризовање у маси и раствору помоћу иницијатора коју дају слободне радикале. Вишедневним полимеризовањем на 40° и вишим температурама добивени су полимери из мономера а и с, док мономер б под испитаним условима уопште не полимеризује. Систематским испитивањем растворљивости у разним растварачима уочене су само минималне разлике између полимера а и с, док су молекулске тежине мерене расипањем светлости реда величине више десетина стотина хиљада. Фракционисањем и карактерисањем фракција одређене су зависности молекулских тежина и граничног вискозитетног броја и израчунате непоремећене димензије. Прокискутован је стерни утицај положаја -CH₃ група на особине полимера.

K-18. POPREČNE DIMENZIJE POLIIONOV V RAZREDČENI RAZTOPINI POLIELEKTROLITA**V. VLACHY in D. DOLAR***Oddelek za Kemijo, Univerza v Ljubljani, Ljubljana*

Teorija osnovana na celičnemu modelu z valjasto simetrijo uspešno pojasnjuje termodinamske lastnosti raztopin polielektrolitov. Osnovna poenostavitev modela je v tem, da ne upošteva realne konformacije poliiona, ampak ga v računu nadmešča z neskončno dolgim, enakomerno nabitim valjem. Veljavnost preproste teorije je torej predvsem odvisna od iztegnjenosti poliiona v raztopini. Z metodo Monte Carlo smo računali povprečne razdalje od konca do konca za dva različna modela. Prvi je mrežni model, konformacija, ki jo zavzame poliion se prilega kubični

mreži. Drugi model dovoljuje prosto rotacijo okoli C—C osi, valenčni kot med sosednjima členkoma, pa je omejen. V obeh primerih, pa vsaka monomerna enota nosi elementarni naboj. V računu smo upoštevali le elektrostatske interakcije med nabitimi skupinami na skeletu, kar omejuje veljavnost računa na zelo nizke koncentracije. Rezultati kažejo, da so povprečne dimenzije zaradi interakcij med posameznimi deli poliiiona, močno povečane. Kuhn in sodelavci (W. Kuhn, O. Künzle in A. Katchalsky, *Helv. Chim. Acta*, 31(1948) 1994 in A. Katchalsky, O. Künzle in W. Kuhn, *J. Polymer Sci.*, 5/1959/283), so na podlagi približnega računa ocenili, da je poliiion s 100 monomernimi enotami v zelo razredčeni raztopini praktično popolnoma iztegnjen. Naši rezultati, ki ne vsebujejo matematičnih poenostavitev, pa nepovedujejo manjše povprečne dimenzije in s tem večjo zverženost poliiiona. Nadaljne raziskave na razširjenem modelu, ki upošteva tudi interakcije poliiiona s protiiioni, so pokazale, da se zverženost poliiiona z rastočo koncentracijo še povečuje, kar potrjujejo tudi mnogi eksperimenti.

K-19. VPLIV STOPNJE POLIMERIZACIJE NA pK POLIKISLIN

D. BRATKO in D. DOLAR

Fakultet za naravoslovje in tehnologijo, Univerza v Ljubljani, Ljubljana

Potenciometrično titracijo polikislina lahko opišemo z enačbo $pH = pK + \log(\alpha/1-\alpha)$. α je stopnja ionizacije in K ionizacijska konstanta, ki je v prehodnem območju med oligo- in polimeri znatno odvisna od polimerizacijske stopnje. Pri višjih stopnjah polimerizacije, kjer postane ta odvisnost manj pomembna, se za teorijsko obravnavo raztopin polielektrolitov često uporablja model nabite premce ali palični model. Navedena modela ponazarjata poliiione kot nabite premce ali valje neskončne dolžine in zato nista primerna za študij vpliva polimerizacijske stopnje. V okviru tega dela smo proučevali odvisnost pK polikislin od stopnje polimerizacije na osnovi celičnega modela linearnih polielektrolitov končne dolžine. Poliiioni so predstavljeni kot nabita ovalna telesa, ki leže v oseh elipsoidnih celic. Elektrostatski potencial na poliiionih, povezan s pK , je določen z rešitvijo Poisson-Boltzmannove enačbe, ki smo jo poiskali z diferencialno metodo. Numerične rezultate smo primerjali z rezultati potenciometričnih titracij poli(α -L-glutaminske kiseline) iz literature.

K-20. ИСПИТУВАЊЕ НА НАДМОЛЕКУЛАРНИ СТРУКТУРИ НА PVC ВО ОРГАНСКИ РАСТВОРУВАЧИ СО РАСЕЈУВАЊЕ НА СВЕТЛИНАТА ВО ЕЛЕКТРИЧНО ПОЛЕ

A. АНДОНОВСКИ

Факултет за физика на Универзитетот „Кирил и Методиј“, Скопје

Со примена на електроимпулсна техника извршени се мерења на интензитетот на расејаната светлина од раствори на EPVC-800 во тетраhydroфуран, метил етил кетон и други органски растворувачи. Од испитувањата (со синусно, реверзно и постојано електрично поле) се добиени криви за зависноста на електрооптичкиот ефект (α) од фреквенцијата и јачината на применетото електрично поле. Информации за геометриските и електричните својства на надмолекуларните структури се добиени со примена на теоријата за расејување на светлината во електрично поле од систем што содржи честици со форма на елипсоид. Испитувањата покажуваат дека честичите во растворот се владеат како компактни кои при високите електрични полиња се деформираат.

K-21. ПОНАШАЊЕ ДЕКСТРАНА У РАЗБЛАЖЕНИМ РАСТВОРИМА

К. ЂОРЂЕВИЋ, Ј. ИЛИЋ и С. ЈОВАНОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Универзитет у Београду и Фабрика фармацеутичких и хемијских производа „Здравље“, Лесковац

За осам узорака декстрана у води као растварачу одређена је средња тежинска вредност молекулске тежине помоћу фотоелектричног нефелометра на температури од 298 К. Гранични вискозитетни број и константа k из Schultz-Blaschke-ове релације одређени су за све узорке на температури од 298 К у четири растварача: води, формамиду, 4М раствору $ZnCl_2$ и EWNN-у. Утврђена је зависност граничног вискозитетног броја од молекулске тежине декстрана у сваком растварачу и одређени су параметри K и a у Mark-Houwink-овој једначини. Непоремећене димензије декстрана су израчунате из граничног вискозитетног броја у сваком растварачу коришћењем неколико екстраполационих метода. Продискутован је утицај разгранатости молекула декстрана на понашање у раствору.

K-22. KARAKTERIZACIJA POLIKONDENZACIONIH SMOLA TEKUCINSKOM KROMATOGRFIJOM

О. BORIĆ, А. MAGUD, D. KOVAČEVIĆ i B. STARČEVIĆ

Кемијски комбинат-Chromos — RO Centar za хемијска истраживања и развој, Zagreb

Текучинска кроматографија (LC) коришћена је као врло подобна метода за одјелјивање олигомера фенолформалдеhidних, полиестерских, алкидних и епокси смола, те за одређивање њихових молекуларних тежина и расподјеле мол- тежина. На примјерима сепарације олигомера и кроматограма „отиска прстију“ показане су и могућности текућинске кроматографије као методе идентификације, карактеризације и контроле тока синтезе наведених полимера. У овом раду текућинска кроматографија примјенјена је као: 1) пропусна кроматографија на гелу (GPC), 2) апсорциона кроматографија (Porasil) и 3) раздјелна кроматографија (C_{18}).

K-23. NEKI PROBLEMI GEL KROMATOGRFIJE U POLARNIM OTAPALIMA

H. J. MENCER

Zavod za fizikalnu хемију, Tehnološki fakultet, Zagreb

Polidisperznost polimernih uzoraka u novije se vrijeme pretežno određuje metodom kromatografije na gelu. Jedno od neriješenih pitanja pri GPC karakterizaciji jest primjenljivost univerzalne kalibracije sistema, tj. relacije između volumena eluiranja i molekularne mase uzorka. Pokazalo se, naime, da u nekim polimer-otapalo sistemima dolazi do pomaka krivulje univerzalne kalibracije u odnosu na pravu relaciju hidrodinamički volumen-volumen eluiranja. Takav pomak pri GPC separaciji objašnjava se prisutnošću sekundarnog mehanizma koji je rezultat interakcije među komponentama sistema i koji se superponira na glavni mehanizam steričke ekskluzije. U ovom radu je GPC separacija provedena na nekoliko sistema različitih po prirodi i pokazano je da je prisutnost ili odsutnost sekundarnog mehanizma određena polarnošću eluenta ili polimera, odnosno polimer — otapalo (eluent) interakcijama.

K-24. MOGUĆNOSTI PRIMENE GEL-FILTRACIJE ZA ODREĐIVANJE MOLEKULСКЕ МАСЕ ГЛОБУЛАРНИХ ПРОТЕИНА

P. ХАЛАШИ И. АДАМОВ и Ц. ВОРГИЋ

Институт за хемију, Природно-математички факултет, Нови Сад

Гел-филтрација је брза и успешна метода за одређивање молекулске масе биомолекула, макромолекулских карактера. У овом раду је испитивана могућност одређивања молекулске масе протеинских фракција изолованих из крмног слеза (*Malva verticillata* var. *crisper*). Изоловане протеинске фракције су пропуштене кроз колону сефадекса и на основу њихових елуационих запремина израчунате су њихове молекулске масе. Колона је претходно калибрисана. Пропуштањем кроз колону, протеина познате молекулске масе, добијени су њихови елуациони волумени. На основу калибрационог дијаграма добијене су непознате молекулске масе протеина.

K-25. ПОМАК SIGNALA FENILNE SKUPINE SAN KOPOLIMERA RAZNIH SASTAVA NA NMR SNIMCIMA

V. GNJATOVIĆ

INA — RJ Razvoj i istraživanje, Zagreb

Poznato je da je signal orto-protona fenilne skupine kod SAN kopolimera pomaknut na veću frekvenciju radi toga jer se orto proton nalazi u diamagnetskom polju što ga stvara kruženje pi elektrona u benzenskom prstenu. Ako su sekvence stirena u SAN kopolimeru dulje, stvara se neka vrst solenoida koji pojačava ovaj efekat. Kod SAN kopolimera raznih sastava otopljenih u N,N-dimetilformamidu, porastom postotka akrilonitrila (AN-a) u SAN kopolimeru dolazi osim postepenog premještanja signala orto-protona natrag prema slabijem magnetskom polju i do stvaranja izdvojenog signala na lijevoj strani od glavnog pika (u slabijem magnetskom polju). Ovaj novi pik sve jače prevladava povećanjem postotka AN-a u SAN-u. Uz 85% AN-a glavni pik, koji se kod polistirena javlja kod 7,10 ppm skoro sasvim iščezava, a sav signal preuzima novi pik (kod 7,38 ppm). Porastom postotka AN-a u SAN-u, svi se pikovi pomiču prema nižim frekvencijama. Sva ova pomicanja NMR signala s promjenom sastava statističkog SAN kopolimera su toliko pravilna da se mogu upotrebiti kao informacija o sastavu statističkog SAN kopolimera. Izrađeni su grafovi koji pokazuju pomak NMR signala fenilne skupine statističkog SAN kopolimera otopljenog u N,N-dimetilformamidu u ovisnosti o sastavu SAN-a.

K-26. ELEKTRIČNA VODLJIVOST BENZENOIDNIH POLIMERA. GRAF-TEORIJSKI PRISTUP

A. GRAOVAC, M. RANDIĆ* i N. TRINAJSTIĆ

*Institut „Ruder Bošković“, Zagreb i *Energy and Mineral Resources Research Institute, Iowa State University, Ames, Iowa, USA*

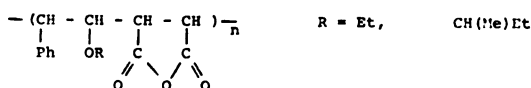
Struktura monomera je važan faktor za vodljivost polimera. Mi smo studirali topološki dio ovakove ovisnosti. Za benzenoidne polimere razvijen je jednostavan postupak za odabiranje onih sa „energy gap“-om jednakim nuli. „Energy gap“ preostalih polimera također se može jednostavno ocijeniti. Dobijeni rezultati su kvalitativne prirode i valjani su u okviru jednostavne Hückelove MO teorije.

K-27. STUDIJ FAZNIH PRIJELAZA I RELAKSACIJE ALTERNIRAJUĆIH FUNKCIONALNIH KOPOLIMERA U PRISUTNOSTI OTAPALA METODOM SPINSKE PROBE

Z. VEKSLI, D. FLEŠ i R. VUKOVIĆ

Institut „Ruder Bošković“, Zagreb i INA — RJ Razvoj i istraživanje, Zagreb

Alternirajući kopolimeri predstavljaju posebnu vrstu regularnih polimera od velikog industrijskog i znanstvenog značaja. Kopolimeri tipa I fenilvinil alkil eteri — komaleinski anhidrid



pripremljeni su slobodno radikalnom polymerizacijom fenilvinil alkil etera i maleinskog anhidrida u uslovima kopolimerizacije prenosom naboja kompleksa monomera. Uvođenjem različitih supstituenata u glavni lanac polimera mijenja se krutost lanca koja utječe na promjenu relaksacije lanca i fazni prijelaz polimera t.j. temperaturu ostakljenja (T_g). Mjerenjem spektara elektronske spinske rezonancije označenih kopolimera ispitan je utjecaj otapala na promjenu $T_g(a)$ u ovisnosti o supstituentu na glavnom lancu, (b) o prirodni interakcije polimer-otapalo i (c) o koncentracijskom sastavu otapalo-polimer. Kopolimer je označen s dvije različite spinske probe 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroksipiperidin-1-oksil i 2,2,6,6-tetrametil-4-amino-piperidin-1-oksil, te je detaljna analiza rezultata paralelnih mjerenja pokazala u kojoj su mjeri određena molekulska gibanja modificirana gibanjem pojedine probe ili segmentom glavnog lanca. Rezultati ESR mjerenja faznog prijelaza uspoređeni su s rezultatima DSC.

K-28. ISPITIVANJE MOLEKULSKOG GIBANJA U SISTEMU UMREŽENI POLIMER — OTAPALO METODOM SPINSKE PROBE I ^{13}C NMR

M. ANDREIS, Z. VEKSLI i Z. MEIĆ

Institut „Ruder Bošković“, Zagreb

Emulzijskom polymerizacijom pripremljeni su linearan i umreženi polimetilmetakrilati (umreženost od 1 — 8%). Na uzorke je preko amidne veze kovalentno vezana spinska proba. Interakcija polimer-otapalo ispitivana je EPR spektroskopijom u parovima polimetilmetakrilat-kloroform i polimetilmetakrilat-benzen. Primijećeno je da kod malih koncentracija otapala (do oko 15%), nema razlike u korelacijskim vremenima, bez obzira na umreženja. Porastom koncentracije otapala dolazi do faznog prijelaza, koji se proteže u intervalu od oko 15—40% otapala, ovisno o stupnju umreženja i vrsti otapala. Neposredno prije prijelaza T_g primijećena su dva tipa molekulskih gibanja. Širina faznog prijelaza, kao i raspodjela gibanja ovise o stupnju umreženja i paru polimer-otapalo. Diskutiran je utjecaj umreženja na kompleksno molekulska gibanje neposredno oko faznog prijelaza. Otopine polimera koje sadrže samo do 25% polimera, t.j. u području iznad faznog prijelaza, ispitivane su i pomoću ^{13}C NMR spektroskopije. Širine linija C-atoma glavnog lanca potvrđuju (1) da se molekulska gibanja segmenata ograničavaju porastom stupnja umreženja i (2) da za isti stupanj umreženja proširenje linije ovisi o otapalu.

K-29. ISPITIVANJE PROCESA DEPOLIMERIZACIJE MENINGOKOKNOG POLISAHARIDA SEROGRUPE A METODAMA RASIPANJA SVJETLOSTI I ULTRACENTRIFUGIRANJA

J. J. PETERS i M. FLEŠ

Imunološki zavod, Zagreb

Metodama rasipanja svjetlosti ultracentrifugiranja istraživan je proces depolimerizacije meningokoknog polisaharida serogrupe A do kojeg dolazi ukoliko se polisaharid ne čuva na -20° ili nižoj temperaturi. Polisaharid je izoliran iz submerzno uzgojene kulture *N. meningitidis*, serogrupa A. Težinski prosjek molekulske mase polisaharida određen metodom rasipanja svjetlosti iznosio je $\sim 4 \times 10^5$ daltona. Metodom određivanja brzine sedimentacije polisaharida u ultracentrifugi ustanovljena je prisutnost dviju komponenata: lake (5S) i teške (20S). Promjena molekulske mase polisaharida tokom vremena ispitivana je na uzorcima polisaharida koji su otopljeni ili liofilizirani držani na $+4$ i $+36^{\circ}$ ili na sobnoj temperaturi. Zapaženo je opadanje M_w vrijednosti kao i promjena ultracentrifugalne slike polisaharida. Međutim, nađeno je da dodatak laktoze u liofiliziranom polisaharidu usporuje proces depolimerizacije.

K-30. RASKIDAŃE S—S VEZE U DISULFIDNIM POLIMERIMA SULFID-JONOM U PRISUSTVU NATRIJUM-SULFITA

V. J. REKALIĆ, S. D. RADOSAVLJEVIĆ, M. E. TENČ-POPOVIĆ, I. LESKOŠEK
i J. ZOZUK

Tehnološko-metaluški fakultet, Beograd

Suprotno mišljenjima koja se navode u literaturi, ispitivanja u ovom radu pokazuju da se disulfidni polimeri dobijeni iz bis-(2-hloretil)-formala mogu depolimerizovati, to jest S—S veza se može heterolitički raskinuti dejstvom sulfid-jona u prisustvu natrijum-sulfita. Pri tom je ispitana mogućnost depolimerizacije sa odnosom $\text{Na}_2\text{S}:\text{Na}_2\text{SO}_3$ 0,25:0,5, 0,5:0,5 i više odnosa od 0,1:1 do 1:1. Isto tako nađeno je da je depolimerizacija moguća i sa smesom hidrogen-sulfid jona i sulfid jona u prisustvu natrijum-sulfita. Dobijeni rezultati pokazuju da se u svim navedenim slučajevima dobijaju tečni polisulfidni polimeri čija je srednja molekulska težina od 380 do 6680 zavisno od toga da li je uzeta veća ili manja količina natrijum-sulfida.

K-31. TERMIČKA I FOTODEGRADACIJA POLISTIRENA

V. KOVAČEVIĆ, M. BRAVAR i D. HACE

Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za organsku kemijsku tehnologiju, Zagreb

Starenjem polistirena djelovanjem topline i dugovalnog UV zračenja uz prisustvo kisika nastupa promjena u strukturi i krivulji raspodjele molekulskih masa. Izvršeno je ispitivanje kemijske strukture i osobina frakcija dobivenih ekstrakcijom starenih uzoraka različitim sistemima otapalo-neotapalo ovisno o načinu starenja. Ispitana je mogućnost senzibilizacije polistirena na fotodegradaciju nakon predtretmana djelovanjem topline i kratkovalnog UV zračenja. Dobivene frakcije niže molekulske mase razlikuju se po kemijskoj strukturi i obojenosti od frakcija viših molekulskih masa. Izvršena je usporedba dobivenih rezultata ispitivanja produkata termičke i fotodegradacije s obzirom na mogućnost nastanka različitih oksidiranih struktura.

K-32. SPEKTROFOTOMETRIJSKO ISTRAŽIVANJE TERMIČKE RAZGRADNJE PVC-a U PRISUSTVU DI-(2-ETILHEKSIL) FTALATA

T. KOVAČIĆ i U. ROJE

Kemijско tehnološki fakultet, Laboratorij za petrokemiju i polimere, Split

Za praćenje termičke razgradnje PVC-a i utvrđivanje utjecaja udjela di-(2-etilheksil)ftalata na reakcije intra- i intermolekularne kondenzacije poliena, oksidaciju i cijepanje polimernih lanaca korištena je spektrofotometrijska metoda određivanja sadržaja polienskih nizova s konjugiranim dvostrukim vezovima. Određivani su apsorpcijski spektri otopina razgrađenih uzoraka u području 400—470 μm . Ustanovljeno je da se uporedo s procesom dehidrokloriranja formiraju polienski nizovi s konjugiranim dvostrukim vezovima uz porast obojenosti polimera. Koncentracija poliena raste a prosječna duljina polienskih sekvencija relativno opada s porastom konverzije dehidrokloriranja. Za određene konverzije razgradnje polimera sadržaj poliena je najveći u dušiku a najmanji u atmosferi kisika. Stvaranje poliena je ograničeno reakcijama intermolekularne ciklizacije, Diels-Alderove kondenzacije i oksidacije, s većom učestalošću na dužim polienima i u oksidacijskoj sredini. Katalitički utjecaj razgradnih proizvoda omeškivača na termičku razgradnju PVC-a očituje se u porastu konverzije dehidrokloriranja, sadržaju poliena i intenzifikaciju reakcija umrežavanja. Intenzivna razgradnja di-(2-etilheksil)-ftalata u oksidacijskoj sredini i katalitički utjecaj razgradnih proizvoda omeškivača prikrivaju učinak bijeljenja polimera.

K-33. FOTODEGRADACIJA POLIURETANA

V. REK i M. BRAVAR

Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb

Ispitan je utjecaj UV zračenja na tok reakcija degradacije poliuretana, uz prisustvo kisika. Ispitivanja su vršena u otopini i na filmu polimera. Promjene u strukturi praćene su spektrofotometrijski. Uvid u degradaciju polimera dobiven je praćenjem viskoznosti otopine nakon zračenja. Dobiveni rezultati pokazuju, da djelovanje UV svijetla na otopinu poliuretana dovodi do degradacije polimera. Destrukcija polimera vrši se pucanjem —N—C i —C—O veza u uretanskoj grupi. Kod dovoljne doze zračenja stvaraju se amini i karbonilne strukture.

K-34. УТИЦАЈ ПАРАФИНСКОГ, НАФТЕНСКОГ И АРОМАТСКОГ УЉА НА СТАРЕЊЕ ЕТИЛЕН-ПРОПИЛЕН ТЕРПОЛИМЕРА

C. ДИМИТРИЈЕВИЋ и Г. ДУРАКОВИЋ

Институт за петрохемију, Технолошки факултет Нови Сад и „РЕКОРД“—Раковица

Направљене су три стандардне мешавине на бази етилен-пропилен терполимера које су се разликовале само по врсти процесног уља. На овако добијеним смешама испитивана су реолошка и механичка својства. Да би се оценило квалитативно понашање испитиваних смеша у експлоатацији, смеше су подвргнуте процесима убрзаног старења под дејством температуре (повишене и ниске), ваздуха, кисеоника и озона. Коришћене су стандардне методе испитивања. Резултати испитивања показују директни утицај употребљеног процесног уља на особине готових производа.

К-35. КВАНТИТАТИВНО ОДРЕЂИВАЊЕ ЕПОКСИДНЕ СМОЛЕ

Р. ХАЛАШИ, Т. ХАЛАШИ и Д. КРСТИЋ

Природно-математички факултет, Институт за хемију, Нови Сад

Наши методи квантитативног одређивања епоксидне смоле базирају на одређивању α -епоксидне функционалне групе. Волуметријско одређивање је вршено HCl-диоксан реагентом. Одваге узорака смоле су између 1,0 до 2,0 g. Квантитативно одређивање епоксидне смоле је успешно вршено и методом UV спектроскопије у диоксану на $\lambda_{\max} = 275 \text{ nm}$. ИЦ спектроскопско одређивање је коришћено за процену степена умрежености полимера, праћењем промене спектралне траке на таласном броју 915 cm^{-1} .

К-36. МЕРЕЊЕ ГУСТИНЕ ПЛАСТИКА ТИТРАЦИОНОМ ТЕХНИКОМ

О. ГАЛ и П. ПРЕМОВИЋ

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

Описана је једноставна метода мерења густине чврстих пластика на принципу изједначавања хидростатског притиска течног двокомпонентног система одређеног састава и густине са тежином уроњеног чврстог узорка. Изједначавање се постиже титрацијом тежом компонентом течног система. Вредност се израчунава помоћу калибрационог дијаграма, а могу се пратити разлике у густини од $0,0001 \text{ g/cm}^3$.

SEKCIJA III PRERAĐA POLIMERNIH MATERIJALA MOGUĆNOSTI I POTREBE ZA ISTRAŽIVANJIMA PRERAĐE POLIMERA U JUGOSLAVIJI

SEKCIJSKO PREDAVANJE

IGOR ČATIĆ

*Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zavod za tehnologiju, Znanstveno područje „Prerada polimera“,
Zagreb*

Vlastita istraživanja su danas u zemlji, priznati društveni cilj. Međutim, provedba tog cilja veoma se razlikuje od područja do područja. Tako na području sinteze, proizvodnje i ispitivanja polimera postoje brojne istraživačke jedinice, raspoređene na gotovo čitavom području Jugoslavije. Neke od tih istraživačkih skupina dostigle su razinu potrebnu za uključivanje u tokove znanosti, što znači da su njihovi radovi naišli na priznanje međunarodne znanstvene javnosti. Nasuprot tome, istraživački rad na području primjene i prerade polimera je gotovo zanemariv. Više je rezultat osobnih inicijativa pojedinaca, nego smišljene akcije.

Planovi jugoslovenske petrokemije i proizvodnje polimera vrlo su ambiciozni i bez obzira koliko će se predviđenih kapaciteta završiti do 1980., oni će najvjerojatnije premašivati mogućnosti jugoslovenske prerade, pa će proizvođači biti prisiljeni na izvoz.

Zaostajanje prerade vezano je uz dva temeljna problema, zaposleni kadrovi neprilagođenog znanja i pomanjkanje vlastite proizvodnje opreme.

Trenutno u zemlji postoji samo jedan proizvođač ubrizgavalica, koji je posljednjih godina postigao zapažene rezultate ali je još uvijek u fazi prilagođavanja vlastitog programa stvarnom stanju na svjetskom tržištu. Kako oskudjeva i u kadrovima, razumljivo je da mu je težište na stvaranju novih konstrukcija i da se trenutno ne može uključiti u istraživanja na području prerade. Uskoro će se proizvoditi i linije za ekstrudiranje, na temelju licenci i opravdana je pretpostavka da će tek u narednih nekoliko godina, ti proizvođači biti u mogućnosti da samostalno pridonose istraživanjima i razvoju prerade polimera.

Veoma se oštrim nameće problem zaposlenog tehničkog osoblja u prerađivačkim radnim organizacijama. Najveći dio tih kadrova završio je obrazovanje koje ga nije osposobilo za obavljanje postavljenih zadataka. To se očituje više u onom što ti kadrovi *ne rade, a trebali bi raditi* nego u onom što rade. Ako se tome pribroji: nedovoljna iskorištenost kapaciteta, neadekvatno rukovođenje prerađivačkim jedinicama, koje su u pravilu u svjetskim razmjerima velike ali se vode obrtnički, te do sada prisutne teškoće i nabavci opreme i sirovina koje su pretežno uvozne, posebno one konstrukcijskih polimera, jasno je zašto prerada nije dovoljno efikasna. Tome valja pribrojiti i činjenicu da i proizvođači nisu ispunili svoju zadaću u okviru tehničkih servisa. Poslovna udruženja u svojim programima također nisu zacrtala istraživačko-razvojni rad.

Nedvosmislen je svjetski trend. Proizvođači polimera morat će smanjiti izdatke na tehničke servise, pa će prerađivači i korisnici morati sami znatno više ulagati u razvoj prerade i primjene. Domaći proizvođači opreme će tek kroz nekoliko godina moći pridonijeti razvoju prerade. Trenutno ostaje mogućnost da sveučilište preuzme dio zadataka, posebno onih općenitijeg značaja.

Fakultet strojarstva i brodogradnje je spoznao potrebu takvog uključivanja i 1974. godine, osnovao Usmjerenje i Znanstveno područje „Prerada polimera“. Poslije dužih priprema, početkom 1979. bit će otvoren i „Laboratorij za preradu polimera“. U suradnji s postdiplomskim studijem „Makromolekularne znanosti“,

područje „Primjena i prerada polimera“, posljednjih godina se istraživalo u okviru više nego oskudnih mogućnosti. Dio tih napora vidljiv je iz referata koje su za ovaj Simpozij, zajedno, izradili nastavnici, asistenti i studenti tog Usmjerenja i Znanstvenog područja.

Iz tema referata mogu se nazrijeti neki zaključci. Težište rada je na injekcijskom prešanju, ekstrudiranju, proizvodnji kalupa, pripremi elastomernih smjesa, i iskoristivosti kapaciteta, što je interes, prvenstveno asistenata kao neposrednih voditelja radova. Po prvi puta se javlja i jedan magistarski rad s područja prerade.

U narednom razdoblju još će se veća pažnja posvetiti tim temama, ali će one biti proširene i na neka druga područja, posebno ona vezana uz projektiranje, konstruiranje, proizvodnju i eksploataciju kalupa za preradu polimera.

Postoje u ovom trenutku dva osnovna cilja planiranih istraživanja. Prvi, izobrazba kadrova, posebno za potrebe industrije, kroz znanstveno istraživački rad i maksimalno brzi transfer tehnoloških saznanja. Objektivno, uvjeti za pronalaženje potpuno novih tehnologija su minimalni, ali i prilagodavanje postojećih saznanja našim uvjetima je društveno opravdani zadatak, od najveće važnosti za ovu industriju.

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

МАГНЕТНА ТРАКА — ПРОИЗВОД ОД МЕТАЛА И МАКРОМОЛЕКУЛА

МИЛАН ВЕЛИЋ

BASF, Laboratorija za razvoj magnetnih traka, Ludwigschafen, SR Немачка

Магнетна трака (аудио, видео, компјутер) се састоји из фолије, која служи као носач и слоја који поседује магнетне особине. Фолија на бази макромолекула доприноси углавном механичким, а магнетни слој електромагнетним особинама трака.

Као носач се углавном користи полиестарска фолија на бази полиетилен-терефталата. Ова поседује добре механичке особине, отпорност на раствараче, температуру, влагу, кидање, истезање, хабање итд. Једна од важних особина фолије је и глаткоћа површине која утиче на квалитет магнетних трака. Механичке особине фолије се знатно побољшавају истезањем у оба правца у процесу производње.

Магнетни слој се састоји из пигмента са магнетним особинама и лака као везивног средства. Као магнетни пигмент користе се оксиди гвожђа и то магнетит (Fe_3O_4) или хематит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) односно хромдиоксид (CrO_2). Облик кристала утиче на особине трака. Лак мора да поседује добре везивне особине и то како за пигмент тако и за фолију, еластичност, постојаност на температуру, влагу итд.

Магнетни слој се прво добија у облику дисперзије из пигмента, лака и растварача, а затим се ова наноси на фолију у облику врло танких слојева. После сушења се сечењем по дужини добијају магнетне траке жељене ширине и дужине. За успостављање што бољег додира магнетна трака/магнетна глава потребно је добити врло глатку површину траке.

За квалитет трака је од нарочите важности хомогеност магнетног слоја. Свако одступање доводи до непотпуне информације која се налази на магнетној траци. Ово се показује приликом репродукције снимка као недостатак тона код аудио, слике код видео и информације код компјутерских трака.

P-1. RAČUNALNIČKO KOMPONIRANJE I TRAŽENJE OPTIMALNIH GUMENIH SMJESA

Z. ŠUŠTERIĆ, Z. KONJAR i M. DABO

*Razvojno — tehnološki institut,
Služba informacijskih sistema Sava Kranj*

Rad predstavlja emirijsko računalničku simulaciju komponiranja gumenih smjesa i traženje optimalnih. Eksperimenti se planiraju pomoću Box — Hunter-ove statističke metode. Optimizacija gumenih smjesa se izračunava pomoću nelinearnog programa, za koji smo kao namjensku funkciju upotrebili Harrington — Deringer-ovu „funkciju želja“ (Desirability Function). „Funkcija želja“ predstavlja geometrijsko sredinu bez-dimenzionalnih transformacija fizikalnih osobina gumenih smjesa na osnovi Harrington-ove subjektivne tabele kvalitete proizvoda. Optimalna gumena smjesa, predstavlja smjesu, koja ima najveću „funkciju želja“ odnosno najbolji kompromis zahtjevanih fizikalnih osobina.

P-2. OPTIMIRANJE TRAJANJA UMREŽENJA „METODOM KOEFICIJENATA PROMJENE SVOJSTVA“

I. ČATIĆ, A. RESCHNER* i V. MAJCE

Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zavod za tehnologiju, Znanstveno područje „Prerada polimera“, Zagreb i ELKA, Zagreb*

Proučavan je utjecaj sistema umrežavala i ubrzavala na svojstva vulkaniziranog otpreska. Ispitivana su: zaostala tlačna deformacija, otpornost prema trošenju, te otpornost prema naftnim derivatima s ciljem da se odabere najpovoljnija elastomerna mješavina i na otprescima ustanovi optimalno vrijeme umrežavanja te utjecaj veličine (mase) i oblika sirovca. Pokusi su provedeni na temelju potpunih kvantitativnih faktorskih planova pokusa. Izvorna metoda usporedbe aritmetičkih sredina razvijena je tako da omogućuje, uvođenjem sume ekvivalenata svojstava, određivanje optimalnog razina faktora. Rad sa sumom ekvivalenata nazvan je „metoda koeficijenata promjene svojstava“. Koeficijent promjene svojstava definiran je izrazom:

$$k_t = 1 + (x - x_t)/x \quad ,$$

gdje su sa x obilježene aritmetičke sredine.

Ovakvo izračunavanje koeficijenata omogućuje kasnije zbrajanje i oduzimanje bezdimenzijskih veličina. Uvođenje koeficijenata promjene svojstava omogućila je poboljšano optimiranje željenog faktora, a temeljeno je na ranije poznatoj metodi Bartha (1). U konkretnom slučaju, a na taj način određeno vrijeme umrežavanja iznosilo je 10 min. Vrijednost metode provjerena je grafičko-analitičkom metodom opisanom u radu S. Turine (2). Kako je tom drugom metodom određeno vrijeme umrežavanja iznosilo 9.98 min, može se zaključiti da „metoda koeficijenata promjene svojstava“ omogućuje analitičko optimiranje utjecaja podesivih faktora na promatranu konačnu veličinu, te da je u ovom slučaju dala zadovoljavajuće rezultate. U narednom razdoblju ovu bi metodu valjalo provjeriti u većem broju slučajeva i donijeti konačni sud o njenoj optoj primjenjivosti.

Literatura: 1. H. J. Barth, *Kunststoffe*, 66 (1976) 8, 452/62 2. S. Turina, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 8, 991.

P-3. UTJECAJ VRSTE MJEŠAVINE I UVJETA PRERADE NA TRIBOLOŠKA SVOJSTVA TEHNIČKOG PROIZVODA OD SINTETIČ- KOG ELASTOMERA

J. INDOF¹, A. RESCHNER², Z. SMOLČIĆ-ŽERDIK¹, M. ŠERCER³ i T. ŠIMUNIĆ⁴
*Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb¹, ELKA, Zagreb², Društvo plastičara i gumaraca,
Zagreb³ i VARTEKS, Varaždin⁴*

Za tehnički proizvod od sintetičkog elastomera bilo je potrebno sastaviti odgovarajući mješavinu i promatrati utjecaj trajanja i temperature tijekom vulkanizacije na koeficijent trenja klizanja i trošenje. Ispitan je utjecaj dvije mješavine (80 i 40 Shore A=faktor A), dvije temperature (433 i 433 K=faktor B) i dva vremena vulkaniziranja (5 i 7 min=faktor C), na koeficijent trenja klizanja i trošenje, potpunim kvantitativnim faktorskim planom pokusa 2³. Koeficijent trenja klizanja određen je na laboratorijskom uređaju Laboratorija za preradu nemetala FSB-a (vlastita konstrukcija), a trošenje pomoću trošilice s trakom i druge pomoćne opreme. Rezultati su dati tabelarno (tablica 1).

Tablica 1. Rezultati ispitivanja

Mješavina	T, K	t, min	koeficijent trenja	Trošenje, mm ² dm ²
A ₁	433	5	0,91	6,239
	433	7	0,90	6,636
	443	5	0,88	6,509
	443	7	0,87	6,579
	433	5	0,96	4,065
	433	7	0,87	5,730
A ₂	443	5	0,95	3,764
	443	7	0,92	5,021

Analiza rezultata ispitivanja pokazala je: Na koeficijent trenja klizanja utječe stupanj umreženja vulkanizata. Povišenjem temperature vulkanizacije i/ili trajanja procesa vulkanizacije, stupanj umreženja stalno raste što signifikantno utječe na koeficijent trenja klizanja, smanjujući ga osjetno, osobito kod tvrde mješavine. Utjecaj sastava elastomerne mješavine tj. receptura, na trošenje vulkanizata daleko je snažniji nego li su to uvjeti vulkaniziranja, ukoliko su ispunjeni uvjeti da je vulkanizat dovoljno vulkaniziran (optimum vulkanizacije). Trošenje je izraženije kod tvrde mješavine u odnosu na mekšu. U području promatranih temperatura i vremena vulkaniziranja utjecaj prerade je značajniji za mekanu mješavinu nego li za tvrdnu, što se može pripisati, kako sastavu tako i stupnju vulkanizacije, koji ovisi o temperaturi i trajanju vulkanizacije.

P-4. SPECIFIČNI ELEKTRIČNI OTPOR KAO MJERA ZA PROCJENU KVALITETA GUME

M. NIKOLIĆ i T. SZABO

SOUR „BOROVO“ — Institut za istraživanje i razvoj, Borovo

Elektrovodljivost elastomera povećava se dodatkom čađi. Dalje povećanje moguće je dodatkom malih količina specijalnih vrsta vodljivih čađi. Zbog toga je razumljivo da raspodjela čađi u kaučuku utiče na vrijednosti specifičnog električnog otpora smjese. S druge strane promjena strukture sistema kaučuk-punilo u procesu vulkanizacije odražava se takođe na promjenu specifičnog električnog otpora. Zbog toga je mjerenje ove veličine interesantno za određivanje stupnja disperzije čađi u kaučuku u toku prerade i osobina gume u procesu vulkanizacije.

Р-5. ОСТВАРИВАЊЕ ВЕЗЕ ГУМА-МЕТАЛ СА ГЛЕДИШТА ПРИМЕНЕ РАЗНИХ АТХЕЗИВА

Ј. ПЕТРОВИЋ, Р. С. ПОПОВИЋ и Р. Г. ПОПОВИЋ
Индустрија „Милоје Закић“, Сектор за развој, Крушевац

У данашње време увелико се користе разне комбинације гуме са другим материјалима, а првенствено са металом, текстилом и пластичним масама. Најинтересантнија је веза гума-метал, јер овакви производи имају веома широку примену у аутомобилској и другим гранама индустрије. Остваривање везе гума-метал врши се процесом вулканизовања у пресама, или хладним поступком везивања вулканизата са металом, уз употребу специјалних атхезива. Постизање везе гума-метал је доста компликовано па је зато неопходна употреба специјалних поступака за припрему металних површина пре nanoшења одговарајућих атхезива. Припрему површина могуће је извршити механичким, хемијским и физичким путем. Једна од раније често коришћених метода била је метализација површине. Данас се најчешће користе везивна средства за стварање примарног и секундарног слоја, која дају веома добру атхезију са металом. Техника nanoшења може бити различита, почев од ручног премазивања па до употребе посебних аутомата. Јачина остварене везе гума-метал зависи од типа употребе површине атхезива, а и од састава смеса, подразумевајући да су остали параметри (метал, време пескарења, средство за пескарење) константни. Може се рећи да се данас остварују веома високе вредности за јачину везе гума-метал. Наша испитивања су показала да се најбоља веза остварује употребом двокомпонентних атхезива: Chemosil 211, као примарни и Chemosil 220, као секундарни слој. У сваком конкретном случају, према врсти метала и изабраној смеси, мора се контролним тестовима утврдити којим се атхезивима постиже највише вредности јачине везе.

Р-6. ТЕХНИЧКО-ЕКОНОМСКА АНАЛИЗА КОМПРЕСИОНИХ И ИНЈЕКЦИОНИХ ПРЕСА СА ОСВРТОМ НА ПОСТУПКЕ ПРЕСОВАЊА У ГУМАРСТВУ

Ј. ПЕТРОВИЋ, Р. С. ПОПОВИЋ и Р. Г. ПОПОВИЋ
Индустрије „Милоје Закић“, Сектор за развој, Крушевац

Пресовање је операција обликовања и вулканизовања гумених смеса уз деловање топлоте и притиска у калупима одговарајуће форме. При томе се гумена смеша преводи из пластичног у претежно еластично стање, а молекули полимера добијају просторну, тродимензионалну структуру. Процес који се при томе одвија је сложен физичко-хемијски процес, при коме је главна хемијска реакција везивања полимера и сумпора. Обликовање сирове смеше у производњи врши се на више начина, али је најзаступљенији поступак компресионог и инјекционог пресовања. Предност или мане које се јављају применом једних или других преса, могу се одредити само детаљном анализом техно-економских параметара и у зависности од производа који се обликује. Ако се узме килограм вулканизата у јединици времена као мерило за поређење, онда се одговарајућим прорачуном добија да је производност инјекционих преса око два пута већа од производности класичних преса. Међутим, такође се може израчунати да је норма-час инјекционих преса око два пута већи него што је норма-час хидрауличних (компресионих) преса. Неки параметри који фигуришу у прорачуну (цена струје, цена паре) такође се мањају током времена па се мора за сваки жељени производ вршити одговарајући прорачун у циљу одређивања места и трошкова обликовања.

P-7. POBOLJŠANO SKLAPANJE DVODIJELNIH SKLOPOVA U GRADNJI KALUPA

I. ČATIĆ i B. ZELIĆ

Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zavod za tehnologiju, Znanstveno područje „Prerada polimera“, Zagreb

Proizvodnja kalupa temelji se na zakonitostima pojedinačne ili maloserijske proizvodnje. Stoga se pokazalo potrebnim ispitati mogućnost opće teorije sklapanja Đuraševića na povišenje preciznosti postignutih sklopova. U usmenom izlaganju bit će iznesene osnove provedenog ispitivanja, koje se temelje na postojećem načinu sklapanja, zakonitostima opće teorije sklapanja i provedene ankete. Na posteru bit će demonstriran način slučajnog i programiranog sklapanja za dva slučaja, jedan sa 8 a drugi sa 50 sklopova. Pokazalo se mogućim iz istih realnih dijelova dobiti znatno preciznije sklopove s bitno manjim brojem razreda sklopova. Za povišenje preciznosti sklopova u proizvodnji kalupa nisu potrebna posebna sredstva, već reorganizacija u procesu njihove proizvodnje, što je istina često teže postići od nabavke materijalnih dobara.

P-8. TOPLINSKA BILANCA KALUPA ZA INJEKCIJSKO PREŠANJE DUROMERA

I. ČATIĆ i N. KODŽOMAN*

Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zavod za tehnologiju, Znanstveno područje „Prerada polimera“, Zagreb

Definirana je toplinska bilanca kalupa za injekcijsko prešanje duromera na principima one plastomere a provjerena pokusom u realnim uvjetima. Jednadžba toplinske bilance glasi:

$$q_D + q_G + q_O = 0$$

gdje su: q_D — toplina koju kalupu dovede duromer u jedinici vremena. q_G — toplina koju prima kalup od grijala u jedinici vremena. q_O — toplina koja je izmjenjena s okolinom u jedinici vremena. Dalji proračun izmjene topline u kalupu za injekcijsko prešanje duromera u osnovi je sličan onom za proračun kod plastomera, ali s tim da se radi o bitno drugačijim razinama uvjeta prerade.

Pri tom je detaljnije razmotrena toplina koju predaje duromer promatranom sustavu tokom procesa:

$$q_D = q_{D1} + q_{D2} + q_{D3} \dots$$

Prvi, istina još nedovoljno precizni podaci, ukazuju da su gubici zbog odvođenja topline u okolinu veoma značajni. Ti gubici nadoknađuju pretežno od grijala kalupa, a znatno manje od topline dovedene duromerom.

* Sada: „Rade Končar“, Inženjering za investicijsku izgradnju Zagreb

P-9. UTJECAJ UVJETA EKSTRUDIRANJA NA IZGLED ELASTOMERNOG EKSTRUDATA

I. ČATIĆ, A. RESCHNER* i T. ŠIMUNIĆ**

Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zavod za tehnologiju, Znanstveno područje „Prerada polimera“, Zagreb i Elka, Zagreb*

Zbog sve većih zahtjeva koji se postavljaju na kvalitetu polimernog plašta električnog kabela, kao i na racionalizaciju troškova u njihovoj proizvodnji, prišlo se optimalizaciji parametara prerade u ovisnosti o kvaliteti elastomernog plašta električnog kabela. Ispitivanja su provedena u kemijskom laboratoriju tvornice Elka u Zagrebu. Mjerenja su izvršena na laboratorijskom ekstruderu tipa Brabender, prema normi ASTM D 2230 s mlaznicom GARVEY No.1. Temperaturni profil ekstrudera odabran je prema iskustvu u četiri razine. Broj okretaja pužnog vijka variran je također u četiri različita nivoa. Za ispitivanje odabrana je akrilo-nitrilna elastomerna mješavina. Primjenom statističkih testova dobiveni su optimalni uvjeti prerade, koji se mogu upotrijebiti u praktične svrhe za podešavanje strojeva u pogonu i za određivanje preradljivosti za većinu mješavina na bazi sintetičkih elastomera.

** Sada: „Varteks“ Varaždin

P-10. IZBOR MATERIJALA ZA IZRADU STANDARDNIH DIJELOVA KALUPA ZA INJEKCIJSKO PREŠANJE PLASTOMERA

I. ČATIĆ, D. TOLJANIĆ* i Đ. KOVAČEVIĆ**

Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zavod za tehnologiju, Znanstveno područje „Prerada polimera“ i Zavod za materijale FSB, Zagreb*

Posljednjih godina značajno se širi sakupljanje i pohranjivanje podataka o svojstvima materijala u tzv. „banke podataka“. Time se stvara osnova za optimiranje izbora materijala za određenu namjenu. Izradi takve banke podataka pristupio je i Zavod za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. U okviru suradnje tog Zavoda i Znanstvenog područja „Prerada polimera“ Zavoda za tehnologiju istog Fakulteta, pristupilo se prethodnim radovima, kojih je krajnji cilj, optimalni izbor materijala za izradu kalupa za preradu polimera, primjenom računala. U prvoj fazi, obrađeni su materijali za standardna kućišta kalupa za injekcijsko prešanje plastomera (termoplasta). Za 24 pozicije standardnog kućišta, izvršena je usporedna analiza materijala koje upotrebljavaju domaći i strani proizvođači i na temelju nje izrađen je program za „Time-Sharing“ sistem HP 2000, Multimedijskog centra u Zagrebu. Korisnik programa dobiva najprije odgovor na pitanje koji materijali dolaze u obzir za jednu od 24 pozicije kalupa. U drugom koraku mogu se dobiti podaci o kemijskom sastavu, mehaničkim svojstvima i temperaturama toplinske obrade, odabranog materijala pozicije. Rezultatom ovog rada može se smatrati sustavna obrada svih materijala za elemente standardnog kućišta. U narednoj fazi, pokušat će se definirati uvjeti koji dovode do optimalnog izbora materijala za zadani element kalupa.

** Sada: Metalurški kombinat, Sisak

P-11. ALGORITAM PRORAČUNA IZMJENE TOPLINE U KALUPIMA ZA INJEKCIJSKO PREŠANJE PLASTOMERA

I. ČATIĆ i Ž. KONJEVIĆ

Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zavod za tehnologiju, Znanstveno područje „Prerada polimera“, Zagreb

Posljednjih godina posebnu pažnju privlači izmene topline u kalupima za injekcijsko prešanje polimera općenito, a posebno plastomera. U posterskom obliku bit će predložen algoritam za proračun izmjene topline. Algoritam je izrađen za veliko računalo i sadrži slijedeće podatke ili proračune:

- ulazni podaci,
- proračun karakterističnih temperatura temperaturnog polja,
- toplinska bilanca: a) toplina izmijenjena s okolinom, b) toplina dovedena plastomerom, c) toplina izmijenjena sredstvom za temperiranje.
- proračun dimenzija kanala za temperiranje,
- određivanje toplinskih značajki uređaja za temperiranje i učina pumpe.

Na temelju takvog algoritma izrađen je program za veliko računalo koji će biti također pokazan zainteresiranim.

P-12. ODREĐIVANJE UDJELA VREMENA U CIKLUSU INJEKCIJSKOG PREŠANJA PLASTOMERA METODOM TRENUTAČNIH ZAPAZANJA

I. ČATIĆ, I. BELAMARIĆ*, M. CAR** i J. BOSANAC***

Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zavod za tehnologiju, Znanstveno područje „Prerada polimera“, Tvornica olovaka Zagreb i Zavod za organizaciju FSB**, Zagreb*

U prešaonici za injekcijsko prešanje plastomera (termoplasta) željelo se metodom trenutačnih zapažanja odrediti udio tehnoloških vremena u ciklusu. U prešaonici je bilo oko 40 ubrizgavalica od kojih je za proučavanje odabrano 14 smještenih u jednoj liniji. Sva mjerenja izvršena su u skladu s pravilima koja su propisana za MTZ. Analizirana su vremena: pripremno-završno, tehnološko i pomoćno vrijeme. Tehnološko vrijeme je podijeljeno u vremenu: zatvaranja kalupa, primicanja mlaznice, ubrizgavanja i naknadnog pritiska, plastificiranja, odmicanja mlaznice, dopunskog vremena, hlađenja, otvaranja kalupa i strojnog potiskivanja otpreska iz kalupne šupljine. Na temelju 12581 bilješki došlo se do slijedećih zaključaka. Teorijski, dopunsko vrijeme hlađenja može biti jednako nuli. U svim ispitivanim slučajevima to vrijeme bilo je najduže i iznosilo je i više od 60%, što je ili nepotrebno dugo ili se otpresak hladio s prekratkim naknadnim pritiskom. Iz dopunske teorijske analize, proizlazi da na jednom radnom mjestu ciklus trajao 12, a u drugom i 15 sekundi dulje, nego što je to potrebno. Slična iskustva zabilježena su i u drugim zemljama, što govori o nedovoljnoj povezanosti teorijskih saznanja i prakse, jer je danas moguće vrijeme hlađenja otpreska odrediti s vrlo visokom preciznošću. Detaljna analiza i ostalih vremena pokazala bi da su moguća poboljšanja, npr. optimiranjem trajanja naknadnog pritiska, pravilno vođenje procesa plastificiranja itd. Proučavanje MTZ u pogonu može veoma lagano otkriti brojne nedostatke, a nužno je da se provodi u svakoj prešaonici posebno, jer se ista proizvodnja u dva pogona može bitno razlikovati.

*** Sada: INA-Petrokemija, Kutina.

P-13. ODREĐIVANJE UDJELA ZASTOJA TIJEKOM INJEKCIJSKOG PREŠANJA PLASTOMERA METODOM TRENUTAČNIH ZAPAŽANJA

I. ČATIĆ, I. BELAMARIĆ*, M. CAR** i K. PINTAR

Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zavod za tehnologiju, Znanstveno područje „Prerada polimera“, Tvornica olovaka Zagreb i Zavod za organizaciju FSB**, Zagreb*

Snižanjem troškova proizvodnje, posebno onih izazvanih zastojima, trajni su zadatak svakog proizvođača. U jednoj prešaonici do 40 ubrizgavalica, ispitan je udio zastoja metodom trenutačnih zapažanja, skrajeno MTZ (Ratio Delay Study Methods RDSM). Ispitivanje je trajalo mjesec dana. Izvršeno je 11232 snimanja trenutačnog stanja. Zastoji su grupirani u sedam skupina s pojedinim udjelima zastoja:

— neplanirani zastoji	21,24%
— planirani zastoji	9,25%
— kvar ubrizgavalice	4,25%
— kvar kalupa	25,54%
— sustavni zastoji (pauze)	17,79%
— ostalo	21,93%

Ukupno 100,00%

Iz strukture zastoja, nedvosmisleno proizlazi da se proizvodno vrijeme može značajno povisiti boljim održavanjem kalupa i skraćanjem njihove montaže na ubrizgavalicu. Naprotiv, strojevi su visoke pouzdanosti. Uštede se mogu postići i radom bez pauze (sustavni zastoji) te smanjenjem bolovanja, službenih i privatnih obaveza i pojačanom disciplinom (ostalo).

P-14. ODREĐIVANJE UDJELA ZASTOJA TIJEKOM INJEKCIJSKOG PREŠANJA PLASTOMERA PROCESOM MARKOVA

I. ČATIĆ, I. BELAMARIĆ*, N. ŠAKIĆ** i S. SERDAREVIĆ

Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zavod za tehnologiju, Znanstveno područje „Prerada polimera“, Tvornica olovaka Zagreb i Zavod za organizaciju FSB**, Zagreb*

Udio zastoja u ukupno raspoloživom vremenu proizvodnih jedinica utvrđen je procesom Markova. Potrebni podaci za sastavljanje matrice frekvencija prijelaza dobiveni su trakastim pisačem. Pisač je bilježio 7 različitih aktivnosti. Aktivnosti su očitavane svakih 10 minuta i na temelju njih izračunani su udjeli pojedinih zastoja, skupine zastoja navedene su u sažetku rada „Određivanje udjela vremena u ciklusu injekcijskog prešanja plastomera metodom trenutačnih zapažanja“. Cilj ovog rada bio je utvrđivanje mogućnosti proučavanja zastoja procesom Markova, jer bi se vjerojatno u kraćem vremenu mogli dobiti odgovori, nego metodom trenutačnih zapažanja. Dobiveni rezultati pokazuju visoku podudarnost rezultata dobivenih metodom trenutačnih zapažanja i procesom Markova. Kako su svi rezultati uspoređivani sa rezultatima pisača koji stalno bilježi rezultate, potvrđena je i dopunski vrijednost obih metoda. Međutim zbog stanovitih teškoća, bit će nužna još detaljna istraživanja opravdanosti primjene procesa Markova, što bi trebao biti sadržaj jednog znatno šireg rada koji ne bi bio ograničen samo na jednu od tehnologija prerade polimera ili na preradu polimera u cjelini, već i na područje prerade i obrade svih materijala.

*** Sada JNA

P-15. ПРИМЕНА НА PVC-МАСА И PVC-СУСПЕНЗИЈА СО НИСКА K-ВРЕДНОСТ ВО ФОРМУЛАЦИЈА НА ВИНИЛ АЗБЕСТНИ ПЛОЧКИ

Б. ЈОРДАНОВИЋ и Ц. КРЖАЛОВСКА

РЗ ИКИМ — ОХИС, Скопје

Предмет на испитувањето беше примена на PVC-маса и PVC-суспензија со ниска K-вредност, како делумна замена на кополимерот и влијание врз физико-механичките особини кај винил азбестните плочки. За ова испитување применети се два вида на PVC и тоа MO 560 и SO 581, кои имаат приближна K-вредност на кополимерот, поради ниските температури при преработка на плочките. Менуван е односот на кополимерот и PVC- то и следени се физико-механичките карактеристики: тврдина, димензионална стабилност и абразијата. Добиените резултати покажуваат кои од овие два вида PVC може да буде применет и во каков тежински однос со кополимерот, а при тоа да даде добри физико-механички особини.

P-16. MODIFIKACIJA SVOJSTAVA PRERADLJIVOSTI TVRDOG POLI-VINIL KLORIDA

V. MITROVIĆ, M. RAVLIĆ, M. KULIĆ* i Z. HELL

*JUGOVINIL, RO za proizvodnju i preradu plastičnih masa i hemijskih proizvoda, K. Sućurac i *DINA, Petrokemija u osnivanju, Rijeka*

Sve veća primjena „procesnih dodataka“ u svrhu olakšanja i ubrzanja prerade tvrdog polivinil klorida, zahtijeva detaljnije proučavanje i razvoj laboratorijskih metoda ocjene preradljivosti. Pritom korištenje metoda planiranog eksperimenta povećava efikasnost istraživanja. Metodom faktorskog eksperimenta drugog reda ispitan je utjecaj i međutjecaj procesnog dodatka (na primjeru poli-alfa-metil-stirena), te vanjskog i unutrašnjeg maziva na odgovarajuće odzive. U radu su korišteni rezultati i ispitivanja na Brabender Plasticorderu, izraženi u parametrima koji omogućavaju predviđanje preradljivosti tvrdih PVC smjesa. Analiza regresijske funkcije potvrdila je prethodno raspoložive eksperimentalne podatke. Npr. povećanje nivoa procesnog dodatka i unutarnjeg maziva smanjuje vrijeme staljivanja smjese, dok vanjsko mazivo ima obrnuto djelovanje. Pritom je očito da je djelovanje vanjskog maziva izrazitije od djelovanja procesnog dodatka. Najznačajniji međutjecaj je između oba tipa upotrebljenih maziva. Upotrebom optimalne kombinacije procesnog dodatka, te vanjskog i unutarnjeg maziva, može se odabrati i kontrolirati vrijeme staljivanja kao i drugi važni parametri. Proučavanje odgovarajućih zakonitosti kod primjene procesnih dodataka služi ne samo dobivanju korisnih zaključaka o reološkim i toplinskim svojstvima tvrdog polivinil klorida s ciljem prognoziranja uvjeta njegove prerade, nego također omogućava reguliranje tih svojstava još u procesu razrade recepture.

P-17. УТИЦАЈ ПОСРЕДНИКА ЗА ПРИЈАЊАЊЕ PVC — ПЛАСТИСОЛА ЗА СИНТЕТСКЕ ПОДЛОГЕ

Г. КАЛИНИКОВА, Г. ДИКА и В. ЈАНЕКУ

ОХИС-Органско Хемиска Индустирија, Скопје

С обзиром да наноси PVC — пластисола немају задоволувајућу везивну моћ за тканине од синтетских влакана, као што су: полиамидно, полиакрилно и полиестарско влакно, потребно је да се додају неки од посредника за по-

бољшање везивне моћи. Тек тада се добија потребна чврстоћа везе PVC — тканина. Експериментални део теме обухвата испитивања утицаја следећих карактеристика на чврстоћу везе: Количина посредника за пријањање, количина везивног наноса, избор стабилизатора и избор тканине (полиестарских и полиамидних).

P-18. MODIFIKACIJA POLIETILENA NISKE GUSTOĆE ELASTOMERIMA

B. VAJSMAN, E. FELBINGER i Z. JANOVIĆ

INA, Institut za istraživanje i razvoj, Zagreb

Ispitan je utjecaj vrste i količine dodanog elastomera na mehanička i reološka svojstva polietilena niske gustoće. Kao elastomerna komponenta upotrebljeni su kopolimer etilena i propilena (EPDM), te termoplastični kaučuk na osnovi butadiena i stirena. Proces umješavanja vršen je u talini, u plastografu kod 180° tijekom 10 minuta. Utvrđen je porast vrijednosti izduženja, otpornosti na lom u mediju i udarne žilavosti ovako modificiranih polietilena u odnosu na odgovarajuće vrijednosti ishodnog polietilena niske gustoće. Razmatran je utjecaj vrijednosti indeksa tečenja pojedinih komponenata na mehanička i reološka svojstva modificiranih polietilena, a u vezi s međusobnom kompatibilnošću upotrebljenih komponenata.

P-19. BIORAZGRADIVA PUNILA U POLIETILENU NISKE GUSTOĆE

M. MLINAC i I. MUNJKO

INA-OKI, Zagreb

U referatu su data ispitivanja razgradnje četiri tipa polietilena niske gustoće punjenog biorazgradivim punilima. Ispitivanja su vršena u laboratorijskim uvjetima u humusnoj zemlji, koncentriranoj kulturi alga i plijesni a promatrana je promjena mehaničkih svojstava, gubitka mase, brzine tečenja taline te graničnog viskozitetnog broja. Rezultati pokazuju značajne razlike u brzini razgradnje ovisno o tipu biorazgradivog punila i tipu medija razgradnje.

P-20. MOGUĆNOSTI PRERADE I UPOTREBE NEČISTIH OTPADNIH PE-FOLIJA

V. MUSIL i B. PREGRAD

Visoka ekonomsko-komercijalna škola, Katedra za tehnologiju, Maribor

Iz šireg istraživačkog programa izabrali smo primjer, koji daje pregled osnovnih operacija tehnološkog postupka prerade nečistih polietilenskih folija u sekundarnu sirovinu. Prikazane su komparativne prednosti upotrebe aglomerata odnosno granulata i komentirani rezultati mehansko-termičkih osobina recikliranog materijala odnosno proizvoda iz njega.

P-21. METODOLOGIJA UTVRĐIVANJA UTJECAJA POGONSKIH PODESIVNIH PARAMETARA NA MEHANIČKA SVOJSTVA PE CRIJEVNOG FILMA

I. ČATIĆ, I. ŠIROVIĆ*, N. CVJETIČANIN** i D. PETROVIĆ***

Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zavod za tehnologiju, Znanstveno područje „Prerada polimera“, Zagreb, INA-OKI i OOUR Zagrebplast, Zagreb*

Ekperimentirano je sa ciljem da se utvrdi utjecaj pogonskih podesivnih parametara na mehanička svojstva, prekidnu čvrstoću i prekidno istežanje PE crijevnog filma. Pokusi su izvršeni na ekstruderima 1-50-24,2 i 1-38-21,6 s polietilenom niske gustoće (OKITEN F-21-1) indeksa taline (MFI) 2 do 2,4 g/10, i gustoćom 0,9190 do 0,9195 g/cm³. Na temelju literaturnih podataka i ankete deset stručnjaka utvrđena je lista mogućih utjecajnih pogonskih podesivnih parametara

Izvršene su četiri serije pokusa:

1. Frakcionirani plan pokusa $\frac{1}{8} \cdot 2^6$ s parametrima:
temperatura grijala, broj okretaja pužnog vijka, omjer napuhavanja, brzina izvlačenja, količina rashladnog zraka, indeks taline.
Cilj je utvrđivanje četiri najutjecajnija parametra.
2. Potpuni kvantitativni faktorski plan pokusa 2^4 s utvrđenim kao najutjecajnijim parametrima, iz plana pokusa $\frac{1}{8} \cdot 2^6$: temperatura grijala, broj okretaja pužnog vijka, omjer napuhavanja, indeks taline.
3. Potpuni kvantitativni faktorski plan pokusa 2^3 s parametrima: brzina izvlačenja, omjer napuhavanja, količina rashladnog zraka.
4. Potpuni kvantitativni faktorski plan pokusa 2^5 s parametrima: temperatura grijala, broj okretaja pužnog vijka, omjer napuhavanja, brzina izvlačenja, visina linije hlađenja.

Rezultati pokusa su obrađeni analizom varijanci, koja omogućuje otkrivanje pored pojedinačnog utjecaja i interakcijsko djelovanje ispitivanih parametara, kao i veličina greške pokusa.

** Sada: „Rade Končar“, Zagreb *** Sada: „Krušik“, Valjevo.

P-22. UTJECAJ POGONSKIH PODESIVNIH PARAMETARA NA MEHANIČKA SVOJSTVA PE CRIJEVNOG FILMA

I. ŠIROVIĆ

INA-OKI, OOUR Zagrebplast, Zagreb

Analiziran je utjecaj pogonskih podesivnih parametara na prekidnu čvrstoću i prekidno istežanje PE crijevnog filma. Kao utjecajni parametri utvrđeni su: temperatura grijala, broj okretaja pužnog vijka, omjer napuhavanja, brzina izvlačenja, količina rashladnog zraka, temperatura rashladnog zraka, visina linije hlađenja, interakcije navedenih parametara.

1. Povišenje temperature grijala rezultira opadanjem prekidne čvrstoće, a porastom prekidnog istežanja. Uzrok treba tražiti u jače izraženom relaksacijskom procesu, kada je temperatura taline viša, dulje je i vrijeme relaksacije.

2. Povećanjem broja okretaja pužnog vijka povećava se kapacitet linije za ekstrudiranje, te talina na izlasku iz kalupa sadrži veću količinu topline, tako da je i u ovom slučaju izraženiji proces relaksacije na filmu koju je proizveden s većim brojem okretaja pužnog vijka. Posledica porasta broja okretaja je smanjenje prekidne čvrstoće i povećanje prekidnog istezanja.
3. Povećanjem omjera napuhavanja PE crijevni film se više razvlači što znači da se makromolekule više orijentiraju što rezultira porastom prekidne čvrstoće, a opadanjem prekidnog istezanja.
4. Povećanjem brzine izvlačenja prisutna je ista pojava kao i kod povećanja omjera napuhavanja.
5. Povećanjem količine rashladnog zraka nakon što je dostignuto kristalište (temperatura kristalizacije) to jest određena visina linije hlađenja, film se brže ohladi na temperaturu okoline, i proces relaksacije manje je izražen, a posljedica je porast prekidne čvrstoće i pad prekidnog istezanja. Ista je pojava pri promjeni temperature rashladnog zraka, samo što niža temperatura pogoduje bržem hlađenju.
6. Povećanjem visine linije hlađenja film se zapravo sporije hladi te je relaksacijski proces jače izražen. Povećanje linije hlađenja rezultira opadanjem prekidne čvrstoće, a porastom prekidnog istezanja.
7. Utvrđene su brojne signifikantne interakcije među utjecajnim faktorima, a što do sada u dostupnoj literaturi nije bilo utvrđeno. Utjecaj interakcije se u osnovi tumači mehanizmima karakterističnim za pojedine podesive parametre

P-23. УТИЦАЈ ФИЗИЧКОГ МОДИФИКОВАЊА ПОЛИПРОПИЛЕНСКИХ ВЛАКАНА НА СВОЈСТВА И ПОНАШАЊЕ ПРИ ПРЕРАДИ

М. Д. НИКОЛИЋ и С. И МАТИЋ

Технолошко-металушки факултет, Одсек за текстил, Београд

Испитиван је утицај промене облика попречног пресека преко степена деформације, на понашање при преради и употреби полипропиленских влакана. Вршено је испитивање геометријских и механичких својстава току процеса механичке прераде при формирању иглованог нетканог текстилног материјала у циљу успостављања њихове зависности са параметрима попречног пресека.

P-24. УТИЦАЈ ТЕРМИЧКЕ ОБРАДЕ НА СПОСОБНОСТ УПИЈАЊА ВОДЕ И ОТПОРНОСТ ПРОТИВ ГУЖВАЊА КОД ВУНЕ

С. МАТИЋ, В. МИЈОВИЋ и М. НИКОЛИЋ

*Институт за нуклеарне науке, „Борис Кидрич“ Винча-Београд и *Хемијска индустрија „Зорка“, Шабац*

Отпорност против гужвања вуне може бити у великој мери повећана загревањем вуне на константној температури и влажности уз постојеће пене након надно хлађења, при чему је извршено стабилизовање вуне. Процес гужвања вуне зависи од типа и величине термичке обраде повезано са способности упијања воде. Сврха ових истраживања је, да се испитају промене у способностима упијања воде, након стабиловања вунених узорака термичким путем, и да се затим упореде промене настале у сорпционом понашању и особинама гужвања посматраних вунених плетенина. За испитивање користили смо вунене глат плетенине израђене од различитих типова домаћих вуна у опсегу финоћа од 24—36 μm . Мерење отпорности против гужвања код сува и мокро стабилованих узорака извршено је на плетенинама од свих типова испитиване домаће вуне.

P-25. ИСПИТИВАЊЕ ПРОЦЕСА КАРБОНИЗАЦИЈЕ ДОМАЋЕГ ЦЕЛУЛОЗНОГ ФИЛЦА

В. ЛОЛИЋ*, **М. ПОЛОВИНА**, **Љ. РАДОВИЋ**, **Љ. ЂУРИЧИЋ** и **С. МАРИНКОВИЋ**
*Институй за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, Винча-Београд и *Хемијска индустрија „Зорка“, Шабац*

У циљу развоја угљеничног влакнастог материјала погодног за високо-температурне изолаторе испитивано је понашање домаће вискозне сировине у процесу карбонизације. Праћен је утицај атмосфере на одвијање процеса карбонизације, као и утицај режима термичког третирања до 900° на принос угљеничног остатка и особине производа.

P-26. УТИЦАЈ ДОДАТАКА НА ТЕРМИЧКУ РАЗГРАДЊУ ЦЕЛУЛОЗЕ

М. ПОЛОВИНА, **Љ. РАДОВИЋ**, **Љ. ЂУРИЧИЋ**, **В. ЛОЛИЋ*** и **С. МАРИНКОВИЋ**

ОХИС — Институй за истраживање, контролу и испитивање материјала, Скопје

Коришћењем TGA и DTA методе испитиван је утицај хлорида Zn, Ca, Al, Fe и NH₄ на процес термичке разградње целулозног филца у инертној атмосфери. Утврђено је да принос угљеничног остатка зависи од врсте и концентрације додатака и да се у неким случајевима постиже повећање од 83% у поређењу са чистим филцем без додатака. Осим тога, критични температурни интервал, карактеристичан за термичку разградњу чисте целулозе, се знатно шири. TGA и DTA резултати су показали различите типове хемијских реакција у току термичке разградње и могу да пруже извесну информацију о дељујућем механизму.

P-27. ИСПИТИВАЊЕ ЕФИКАСНОСТИ ФЛОКУЛАЦИЈЕ ФЛОКУЛАНТА СИНТЕТИЗОВАНОГ У ОНИС-У СА АЗБЕСТ-ЦЕМЕНТНОМ СУСПЕНЗИЈОМ

С. КРСТЕВА и **В. МИЛЕВСКА**

У истраживачком Институту у ОНИС-у синтелизован је водорастворљив полимер - флокулант за флокулацију минералних суспензија. Добивена су три типа полимера у раствору: анијонски, катјонски и нејонски. Испитане су њихове ефикасности флокулације са различитим минералним суспензијама. Овај рад се односи на испитивање ефикасности флокулације анијонског типа полимера са азбест-цементном суспензијом, добијеном из Соно — Хемијског комбината Сода-Со, Тузла.

P-28. ИЗРАДА ШТАМПАРСКИХ ФОРМИ НА БАЗИ ПОЛИМЕРНИХ МАТЕРИЈАЛА

С. ЈОВАНОВИЋ и **Н. НАСКОВСКИ**

Технолошко-мешалурски факултет, Универзитет у Београду, Београд

Последњих година полимери се све више користе у графичкој индустрији и то нарочито у изради штампарских форми. У неким поступцима штампе, као што је на пример висока штампа, и у нашој земљи се у неколико погона већ примењују штампарске форме израђене од полимерних материјала. У овоме раду су приказани резултати добијени при развоју поступка за израду штампарских форми за високу штампу на бази „течних фотополимера“.

P-29. IMPREGNACIJA AZBESTCEMENTA KOPOLIMERIMA STIRENA I POLIFUNKCIONALNIH METAKRILATA

B. HABIČ i V. KOSI

Kemijski inštitut „Boris Kidrič“, Ljubljana

Laboratorijska ispitivanja impregnacije tankih azbestcementnih ploča sa smešama stirena i zamreživača metakrilatnog tipa i sledeće termično-katalitske polimerizacije „in situ“ su pokazala, da je na taj način moguće modificirati osobine azbestcementsa približno u takvoj meri i skoro jednakim uslovima rada, kao kod upotrebe metilmetakrilata. Pri tome su se materijalni troškovi postupka osetljivo snizili. Polimerizaciju smo izvodili ca 6 sati, pri čemu je bio impregnisani azbestcement potopljen u vrlo koncentrisanu vodenu otopinu CaCl_2 pri temperaturi 70—90°C. Kao inicijator polimerizacije se je pokazao bolji $\alpha\alpha'$ -azoizobutironitril od dibenzoilperoksida. Pri pomenutoj obradi smo uz ca 7—11 %-ni nauzetak polimera dostigli sledeća poboljšanja osobina azbestcementsa: čvrstoća na savijanje se je povećala za približno 70—80%, otpornost prema 0,5 N HCl čak do 5 puta, a apsorpcija vode posle 48 sati se je smanjila za 20—30 puta. Gubici monomera za vreme procesa oplemenjavanja su bili kod upotrebe CaCl_2 otopine kao polimerizacije kupke neuporedivo niži od gubitaka gde smo upotrebili kao polimerizacionu kupku čistu vodu.

P-30. PRIMJENA STAKLOM OJAČANIH DUROMERA U PROIZVODNJI POGONSKIH ELEMENATA ZA ELEKTRIČNE APARATE SREDNJEG NAPONA

N. CVJETIČANIN

„Rade Končar“, RO Elektrouredaji-Borongaj, Zagreb

Oštri kriteriji izbora izolacijskih materijala za izradu pogonskih motki mehanizama srednjenaponskih prekidača, postavljeni su u smislu povećane dinamičke izdržljivosti, te dobrih izolacijskih svojstava. Pogonski elementi izrađeni prešanjem, imaju funkciju prijenosa mehaničke energije akumulirane u pernom mehanizmu prekidača u cilju uspostavljanja odnosno prekidanja strujnog kruga. U skladu sa postavljenim zahtjevima izabran je staklom ojačan duromer, izrađen na bazi dialil-ftalata sa četrdeset posto punila u obliku staklenih vlakana. Izrađevine su ispitivane na improviziranom Charpyevom batu, prilagođenom obliku i veličini motke. Na taj način dobivene su vrijednosti vlačne udarne energije loma. U osamdeset posto slučajeva do loma dolazi na zadebljalom dijelu motke, iako spomenuto mjesto leži u području maksimalne površine poprečnog presjeka izrađevine. Pregledom površine loma, može se zapaziti u perifernim slojevima dobra, homogena struktura, dok se u središnjem dijelu opaža povećana nehomogenost. Ispitivanjem identične motke izrađene lijevanjem od epoksidne smole, potvrdilo je očekivanje da motke homogene strukture pucaju uvijek u pretpostavljenom području kritičnog presjeka. Primjer ukazuje da je potrebno posvetiti posebnu pažnju oblikovanju polimernih izrađevina. Pri tome jedan od važnih faktora — određivanje debljine stijenki, može se u slučaju nepravilnog izbora vrlo nepovoljno odraziti, kako u vidu smanjene kvalitete proizvoda, tako i u vidu nepotrebnog utroška materijala, te bitno povećanih troškova proizvodnje uzrokovanih produženim ciklusima prerade. Bit će na primjeru objašnjena povoljnija konstrukcija izrađevine.

P-31. СИНТЕТИЧКИ БЕТОНИ НА БАЗИ ПОЛИЕСТАРСКИХ СМОЛА

М. БРЕНЕСЕЛ, М. САМАРЦИЈА и Z. VALL

„ХИНС“, Нови Сад

Синтетички бетони играју све већу улогу у грађевинарству захваљујући изванредним својствима као и предности за прераду. То су композиције које се углавном састоје од везива органске природе и неорганских пунилаца. Употребна својства полиестарских бетона зависе како од структуре смоле тако и од врсте, количине и финоће пуниоца. У раду је разматран однос структуре и својства смоле као и утицај односа смоле и пуниоца на карактеристике бетона и његова технолошка својства. Приказани су такође синтетски материјали за заштиту и санирање бетонских конструкција, масе за лепљење пре-фабрикованих плоча и масе за израду зидних и подних плоча. Разматране су предности и неостаци синтетичких у односу са традиционалним бетоном код разних примена. Посебно је обрађена њихова предност у агресивним условима експлоатације.

P-32. УТИЦАЈ ПРИСУСТВА АНТИОКСИДАНАТА НА МЕХАНИЧКЕ ОСОБИНЕ ПОЛИЕТИЛЕНА ОЗРАЧЕНОГ ГАМА ЗРАЦИМА

О. ГАЛ, Љ. НОВАКОВИЋ* и Д. БАБИЋ

*Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, Винча — Београд и *Индустрија каблова „Моша Пијаде“, Свешозарево*

Праћене су промене механичких особина полиетилена ниске густине са антиоксидантом, после озрачивања гама зрацима⁶⁰Со. Разматран је утицај природе и садржаја употребљених адитива на посматране промене и то за дозе реда величине 10 Mrad.

СЕКЦИЈА IV. ПРИРОДНИ МАКРОМОЛЕКУЛИ — БИОПОЛИМЕРИ

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

РЕАКТИВНОСТ ПОВРШИНЕ ПРОТЕИНА: ХЕМИЈСКА И ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКА РЕАКТИВНОСТ ПРОТЕИНА НА ГРАНИЦИ ПОВРШИНА ПРОТЕИН/РАСТВОРАЧ

ВЛАДИМИР ЛЕСКОВАЦ

Институт за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад

Главна је биолошка функција протеина у њиховој способности да катализирају већину биолошких реакција на специфичан начин. Каталитичка способност протеина је ограничена на специфичне домене њихове површине, али на ове специфичне домене често утиче протеински молекул као целина. Према томе, протеински молекул учествује као целина у катализи, док се каталитичке реакције одигравају на специфичним доменима на граници површине протеин/растварач.

Ми смо разликовали четири типа специфичних домена на површини протеина, од биолошког значаја: (a) површина протеина као целине, (b) активни центри, (c) регулаторни центри, и (d) места асоцијације само-асоцирајућих олигомерних ензима и мултиензимских комплекса. Реактивност површине протеина као целине се огледа у изоензиматској хетерогености биљних естераза, која служи као генетски маркер. Активне центре ензима смо карактеризирали маркирањем есенцијелних аминокиселина у следећих ензима: цистеина и хистидина у малат и алкохол дехидрогенази, метионина у малат дехидрогенази, и триптофана у инвертази и Sorangium протеазама. Места асоцијације само-асоцирајућег ензима глутамат дехидрогеназе смо истражили помоћу специфичног лиганда, етидиум бромида.

Показали смо да се концепт, по коме цео ензимски молекул делује регулаторно на каталитички центар, може применити на алкохол дехидрогеназу квасца. Топографију каталитичког центра алкохол дехидрогеназе квасца смо истражили помоћу равнотежног везивања коензима и супстрата, а стање и реактивност цинкових атома у активном центру помоћу хелата са 1,10-фенантролином. Овај се олигомерни ензим понаша у катализи као „полу-активан“ ензим, са само половином својих центара активних истовремено, вероватно због појаве негативне ко-оперативности у односу на супстрате. Особине ензимског молекула као целине су приказане и код Sorangium протеаза, утврдивши конформациону промену у овим ензимима хемијским и физичко-хемијским методама.

Поред ензима, истражили смо и површинску реактивност много већих и комплекснијих биолошких структура у субцелуларним органелама. Површинска реактивност митохондрија јетре и микрозоме јетре према јонима бипиридилујама, и супституисаним нитро-фуранима и фенотиазинима, следи општи концепт описан напред за ензиме.

B-1. POLIAKRILAMID KAO NOSILAC KATALIZATORA**Đ. VASIĆ-RAČKI, E. PAJC i I. EŠKINJA***Tehnološki fakultet, Zagreb*

Sintetiziran je poliakrilamid. Pripremljeni poliakrilamidni gel je aktiviran s glutardialdehidom i na njega je nanesen enzim — alkoholna dehidrogenaza. Rezultati su pokazali da aktivnost ovako pripremljenog enzimskog katalizatora ovisi o svojstvima poliakrilamidnog nosioca.

B-2. ИСПИТИВАЊЕ УСЛОВА ИМОБИЛИЗАЦИЈЕ И КИНЕТИКЕ ЕНЗИМСКЕ РЕАКЦИЈЕ. II.**М. ЈАНИЋ, А. БЕЛИНЕО, В. ВАНЂЕЛ, В. ЂЕРМАНОВИЋ и М. МИЛОСАВЉЕВИЋ***Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

Испитивана је могућност примене и својстава зрнасте целулозе као носача за имобилизацију ензима. У првом ступњу награђени су комплекси металних соли (Ti, Sn) са зрнастом целулозом и у другом ступњу је извршено купловање ових комплекса са ензимом — глукоамилазом. Проучавана је кинетика ензиматске реакције имобилованом глукоамилазом. Ова кинетика је упоређена са кинетиком слободног ензима и ензима оклудованог у полиакриламидном гелу.

B-3. КВАНТНО-МЕХАНИЧКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ АКТИВНОГ ЦЕНТРА РЕГУЛАТОРНОГ БИОПОЛИМЕРА И ЊЕГОВ ОДНОС ПРЕМА СУПСТРАТУ**Ј. Г. ВАСИЛИЈЕВА-ПОПОВА, Р. Л. ПАВЛОВ, И. К. МЕЧЕВ, И. В. ЗЛАТАНОВ, П. П. ЧУКНИЈСКИ и И. М. МЛАДЕНОВ***Централна биофизичка лабораторија, Бугарска Академија наука, Софија, Бугарска*

С обзиром на даље разумевање резонантне теорије коју смо предложили извршили смо квантно-механичко проучавање активног центра лизозома и D-глицериналдеhid-3-фосфат дехидрогеназе и њихових супстрата. За одређивање параметара молекуларног дијаграма користили смо с наше стране проширени Hückel-ов LCAO-МО метод. На основу проучавања резонанце дискутовани су квантно-механички параметри између активног центра и његовог супстрата. Преложена је основна аналогија између препознавања активног центра и препознавања сигнала хемијског рецептора.

B-4. ОДРЕЂИВАЊЕ АКТИВНОСТИ α -АМИЛАЗЕ У ВОЈВОЂАНСКИМ СОРТАМА ПШЕНИЦЕ**Д. ШТАЈНЕР, О. ГАШИЋ и С. ВУКЕЛИЋ***Институт за хемију Природно-математичког факултета, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад*

Активност α -амилазе одређивана је у зрну 15 војвођанских сорти пшенице и 4 узорка инфициране пшенице - „тамноклична пшеница“. По првој методи вредности активности су се кретале од 2,94 и 15,09 (односи 1:5), а по другој између 29,32 и 113,88 U/l (односи 1:3,8). Активности „тамнокличних пшеница“ биле су 2—3 пута веће.

В-5. ФРАКЦИОНИСАЊЕ ПРОТЕИНА ИЗ ЗРНА ПШЕНИЦЕ СОРТЕ НОВОСАДСКА РАНА-1

И. АДАМОВ, Р. ДРАШКОВИЋ и Р. ХАЛАШИ

Институт за хемију, Природно-математички факултет, Нови Сад

Новосадска рана-1 у сортименту пшеница, које се гаје у САП Војводини, заузима значајно место. У овом саопштењу описано је изоловање, у нативном стању, протеинске фракције, албумина, глобулина и пшеничног проламин — глиадина. Модификована је и метода изоловања глиадина. Из пшеничне фракције пречишћених протеина даљим раздвајањем гел-филтрацијом на сефадексу, добивене су субфракције, чији су међусобни односи израчунати из елуационих дијаграма.

В-6. УТИЦАЈ ТВРДОЋЕ КАЛЦИЈУМА НА ИСКОРИШЋЕЊЕ СКРОБНИХ СИРОВИНА У ПРОИЗВОДЊИ ЕТИЛАЛКОХОЛА

Д. ПЕЈИН и Р. РАЗМОВСКИ

Технолошки факултет, Институт за микробиолошке процесе и примењену хемију, Нови Сад

У овом раду испитали смо поступак добијања етанола без процеса разваривања који представља један од основних процеса припрема скробних сировина. Резултати овога рада показали су да се применом „термамила 60 L“ и „spiritamylase SAN 150“ без процеса разваривања могу добити одлични резултати искоришћења кукурузног скроба на алкохол. У другом делу рада испитали смо такође како утиче на овај модификовани процес производње алкохола пролазна и стална тврдоћа калцијума. Тврдоћа калцијум карбоната од 5, 10 и 15 ° N не делује негативно на искоришћење скроба на етанол, једино се запажа да код узорка са тврдоћом воде од 20 ° N долази до смањења искоришћења скроба на алкохол и то за 4,14% у односу на узорак где је примењена дестилована вода за укомљавање. Тврдоћа калцијум сулфата негативно утиче на искоришћење алкохола и код узорака са тврдоћама воде од 5, 10 и 15 °N, јер долази до смањења искоришћења. Узорак воде сталне тврдоће од 20 °N (CaSO₄) дао је искоришћење скроба на алкохол које је приближно искоришћењу добијеном применом дестиловане воде за укомљавање.

В-7. ЕНЗИМСКА ДЕГРАДАЦИЈА ЦЕЛУЛОЗЕ

Љ. МАЈДАНАЦ, Ј. ЈАКШЕВАЦ и Ј. ЂОРЂЕВИЋ

Технолошко-механички факултет Универзитета у Београду, Београд

У овом раду испитиване су промене које настају у структури линтерса под дејством сировог препарата целулозног комплекса гљивице *Trichoderma viride*. Култура је одабрана на бази резултата провере целулолитичке активности десет култура гљивица по методи Rautel-a и Cowling-a. Гљивица је гајена у течной подлози са лактозом, минералним солима, пептоном и твином 80, у току седам дана на 30 °. Активност филтрата културе одређивана је на Авицелу-pH-101 као супстрата за C₁ компоненту целулазног комплекса и на 1%-тном раствору карбоксиметилцелулозе као супстрату за C₂ компоненту овог комплекса. Узорци линтерса излагани су деловању сировог ензима у току различитих временских интервала на температури од 50 °. Ради праћења

промена које настају као резултат ензимске разградње, одређивани су степен полимеризације, инфрацрвени спектри и рентгенска дифракција третираних узорака. Такође су одређиване и редуктивне материје настале деградацијом целулозе.

В-8. ПРОМЕНЕ ПРИСТУПАЧНОСТИ ЗИДА ЋЕЛИЈЕ ПРИ РАЗЛИЧИТИМ ТРЕТИРАЊИМА

С. СМИЉАНСКИ, С. СТАНЦОВИЋ И С. БУРИЋ

Технолошки факултет, Нови Сад, Технолошко-металушки факултет, Београд и Рударско-геолошки факултет, Београд

Зид ћелије дрвета, као систем макромолекула лигнина и угљених хидрата са веома развијеним системом микрокапилара, у процесима уобичајеним при хемијској преради дрвета и техничке целулозе, изложен је многим модификацијама које се одражавају на његова физичка и хемијска својства. У овом раду желели смо да сагледамо зависност приступачности и реактивности зида ћелије, од степена дезинкрустације и модификација зида ћелије при разним режимима обраде сировине. Испитивања су била ограничена на лишћарско дрво као и на техничку целулозу из лишћарског дрвета намењену даљој хемијској преради. За испитивање коришћене су методе „неприступачне воде“, инфрацрвене апсорпције, рентгенске дифракције и метода реадорбоване влаге. Компаративна анализа података добијених применом наведених метода, омогућила је такође да се уоче зависности између добијених вредности и накнадних промена надмолекулске структуре ћелијског зида насталих применом техника коришћених метода. Обзиром да се код методе „неприступачне воде“ одређивање врши у максимално набубрелом стању, избегнуте су накнадне промене, што није случај са другим примењеним методама. Стога резултати добијени компаративном анализом од ширег су значаја.

В-9. ИНТЕРАКЦИЈА α_s -КАЗЕИНА ИЗ ОВЧИЈЕГ МЛЕКА СА РЕНИНОМ

Г. ТАНЕВ

Институт за узгој животиња, Софија — Косињинброд, Бугарска

Сирови α_s -казеин који је био припремљен по поступку Нирр-а и аутора (1952) из овчијег млека плевенске црноглаве овце пречишћен је јонизмењивачком хроматографијом на колони (4x20) DEAE Sephadex А-50 са имидазол-НС1 пуфером рН 7 који садржи 3,3 М урее и 1 ml 2-меркаптоетанола на литар. Употребљен је градијент од 0,1—0,4 М NaCl. Пречишћени α_s -казеин је хидролизован чистим ренином који је припремљен према Танев-у (1974), употребљен је супстрат-ензим 1:50. Аликвоти су узимани на 0,5, 1, 2, 4, 8, 15, 30, 60, 120, 240 мин. и 24h. Резултати РАА електрофорезе показују после 60 и 120 минута хидролизу α_s -казеина који је раздвојен у три фракције док је бржа фракција у току времена мењала свој интензитет. Све нове фракције су имале већу електрофоретску покретљивост од основног α_s -казеина. Супернатант који је добијен после таложења са 2%-тним ТСА показао је $E_{280\text{ nm}}^{1\text{ cm}}$ од 30—240 мин. хидролизе. Ово је у складу са резултатима електрофоретског раздвајања.

В-10. УТИЦАЈ БОРА И МОЛИБДЕНА НА САСТАВ И ОДНОС АЛБУМИНСКИХ ФРАКЦИЈА ИЗ СЕМЕНА СОЈЕ СОРТЕ STILL

Р. ХАЛАШИ, И. АДАМОВ и Н. ЛИСУЛ

Институт за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад

Из литературе је познато да микроелементи утичу на биолосинтезу протеина. У овом раду јесу истраживани утицај ђубрења различитим дозама бора и молибдена на количину албумина и глобулинске фракције у семену соје. Албумини и глобулини су екстраховани у нативном стању и пречишћени. Методом гел-филтрације на сефадексу, поменуте фракције, даље су раздвојене на субфракције. Молекулске масе добивених субфракција су апроксимативно одређиване.

В-11. УТИЦАЈ СУПСТРАТА НА АСОЦИЈАЦИОНУ РАВНОТЕЖУ СУБЈЕДИНИЦА D-ГЛИЦЕРАЛДЕХИД-3-ФОСФАТ ДЕХИДРОГЕНЕЗЕ

С. ЛАКАТОШ и П. ЗАВОДСКИ

Ензимолошко одељење Института за биохемијску Мађарске академије наука, Будимпешта

SZUBSZTRÁTOK HATÁSA A GLICERALDEHID-3-FOSZFÁT DEHIDROGENÁZ ALEGYSÉGEINEK ASSZOCIÁCIÓS EGYENSÚLYÁRA

ZS. LAKATOS és P. ZAVODSZKY

MTA SZBK Biokémiai Intézet, Enzimológiai Részleg, Budapest

Nagysebességi szedimentációs egyensúlyi módszerrel meghatároztuk a négy alegységből álló gliceraldehid-3-foszfát dehidrogenáz szám- és súly-átlag molekulásúlyának koncentráció függését. Az apoenzim 5°C-on az 50—500 µg/ml koncentráció tartományban disszociál és tetramer-dimer-monomer egyensúlyi rendszert képez. 50 µg/ml koncentrációnál jelentős mennyiségű monomer forma van. A katalitikus reakcióhoz szükséges szubsztrátok hatását aktiv enzim sáv-ultracentrifugálással vizsgáltuk. Az alkalmazott enzim koncentráció 2—10 mg/ml volt. Szubsztrát telítésnél a rendkívül alacsony enzim koncentráció ellenére az aktiv front a tetramernek megfelelő sebességgel ülepedett, és aktivitása megegyezett a teljes enzimmennyiség aktivitásával. Az egyes szubsztrátok hatását nagysebességi szedimentációs egyensúlyi módszerrel vizsgáltuk. Ha az enzim koenzim közt-helyei telítettek, NAD felesleg hatására 50—500 µg/ml enzim koncentráció tartományban csak tetramer formát detektáltunk. A másik két szubsztrát, a gliceraldehid-3-foszfát és a foszfát ion, a NAD-hoz képest csak kis mértékben tolja el az egyensúlyt az asszociáció irányába. Az alegységek asszociációját és az aktiv tetramer forma kialakulását a koenzim biztosítja.

В-12. ИСПИТИВАЊЕ ХИДРОКСИЛАЗНОГ ЕНЗИМСКОГ СИСТАМА ГЉИВА *Dematiaceae* sp. М-202

В. ШОШКИЋ, М. ҚИДРИЧ, Ј. ПЕТРОВИЋ* и Р. ЈАНКОВ

*Природно-математички факултет Универзитет у Београду, и *Институт за биолошка истраживања „Синиша Сijanковић“, Београд*

Микроорганизам *Dematiaceae* sp. М-202 познат је по томе што је у стању да хидроксикује стероидне хормоне. Када се стероидни хормони који припадају 3,17-дикетонима андростанске серије инкубирају са овим гљивама,

настају производи хидроксилувани у положајима 6-бета, 7-алфа, 11-бета или 14-алфа, што је доказ присуства ензимског система хидроксилаза у овим ћелијама. У овом раду описан је поступак за изоловање и делимично пречишћавање хидроксилаза из *Dematiaceae sp. M-202* и дати су резултати добијени испитивањем њихове активности. Дати су и услови оптималног деловања ових ензима *in vitro*.

В-13. ДЕЈСТВО СУПСТИТУИСАНИХ НИТРОФУРАНА НА МИКРОЗОМЕ МИШИЈЕ ЈЕТРЕ

В. ЛЕСКОВАЦ, М. ПОПОВИЋ И С. ТРИВИЋ

Институт за хемију Природно-математичког факултета, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад

Ми смо истражили дејство двају сурституисаних нитро-фурана од фармаколошког интереса — нитрофурантоина (N-[5-нитро-2-фурфури-лиден]-1-аминохидантоина) и нитрофуразона (5-нитро-2-фуралдехид-семикарбазона) — на микрозома мишије јетре. Обе супстанце убрзавају NADPH- и NADH-зависну потрошњу кисеоника микрозома, и појачавају активност NADPH-цитрохром *c* редуктазе микрозома, *in vitro*. За нитрофурантоин и нитрофуразон смо измерили привидну K_m од 0,73 и 0,08 mM, за убрзање NADPH-зависне потрошње кисеоника; то вероватно указује да се обе супстанце везују на исто место, али са различитим афинитетима. Измерили смо привидну K_m од 0,78 mM за појачање активности NADPH-цитрохром *c* редуктазе нитрофурантоином. За нитрофурантоин смо измерили привидну K_m од 4,5 mM код убрзања NADH-зависне потрошње кисеоника. Степен редукције цитохорма b_5 помоћу NADH је идентичан у присуству и одсуству нитрофурантоин, у аеробним или анаеробним условима. Идентичност обе K_m , за NADPH-зависну потрошњу кисеоника и за ензимску активност, указује на флавопротеин NADPH-цитрохром *c* редуктазу као место интеракције нитрофурантоина са микрозомама јетре.

В-14. ПАРАКВАТ — СПЕЦИФИЧНИ АКТИВАТОР СУКЦИНАТ ДЕХИДРОГЕНАЗЕ У ФУНКЦИОНАЛНО ИНТАКТНИМ МИТОХОНДРИЈАМА ЈЕТРЕ МИША

В. ЛЕСКОВАЦ, С. ТРИВИЋ, М. ПОПОВИЋ И З. ШМИТ

Институт за хемију Природно-математичког факултета, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад

Паракват има специфично дејство на респирацију функционално интактних митохондрија мишије јетре *in vitro*. Висока концентрација параквата (4 mM) има слаб утицај на митохондрије које респирирају на α -кетоглутарату+малат, док слична концентрација јако повећана респирацију на сукцинату. У горепоменутом опсегу концентрација (0 — 4 mM), паракват има слаб утицај на респираторну контролу и ADP/O-однос митохондрија које респирирају на γ -кетоглутарату+малат. Са друге стране, брзина респирације у стању 3 респирације је слабо повећана (30%), док је у стању 4 јако повећана (300 — 400%) код митохондрија које респирирају на сукцинату. Паракват

незнатно утиче на ADP/O-однос на сукцинату, док је респираторна контрола јако смањена (са 7 на 1,5) са повећањем концентрације параквата. Брзина потрошње кисеоника у стању 4 респирације на сукцинату, у присуству параквата, повећана је не-компетитивно у односу на сукцинат. Пошто бипиридилјумски јон изгледа да не пролази кроз унутрашњу митохондријалну мембрану, његово селективно дејство указује на специфично везивање на спољни део унутрашње митохондријалне мембране, проузрокујући тиме индиректно (алостерички) јако дејство на сукцинат дехидрогеназу.

В-15. МЕХАНИЗАМ ХЕМОЛИЗЕ ЕРИТРОЦИТА СВИЊЕ ДИГИТОНИНОМ

Д. ПЕРИЧИН и В. ЛЕСКОВАЦ

Институт за хемију Природно-математичког факултета, Универзитета у Новом Саду, Нови Сад

Механизам хемолизе еритроцита свиње дигитонином смо истражили мерећи кинетику истицања калијума из еритроцита помоћи јон-селективне електроде. Постулирани механизам хемолизе се састоје из веома брзог процеса везивања дигитонина на еритроцитарну мембрану у активирани комплекс, и знатно споријег процеса распадања комплекса у стабилне деградационе производе. Потребно је знатна енергија активације за образовање активiranог комплекса ($\Delta G^* = 76 \text{ kJ/mol}$), и негативна промена стандардне слободне енергије за целокупни процес ($\Delta G^\circ = -28$ до -35 kJ/mol $0^\circ - 39^\circ$). Термодинамичка мерења указују на промену у структури еритроцитарне мембране код 26° , вероватно повезане са променом у брзини транспорта дигитонина кроз мембрану или брзини везивања дигитонина за мембрану.

В-16. КАРАКТЕРИЗОВАЊЕ САТЕЛИТСКИХ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНСКИХ КИСЕЛИНА (DNK) НЕКИХ ВИШИХ БИЉАКА

М. КИДРИЧ, Ј. ПЕТРОВИЋ* и М. НЕШКОВИЋ

*Природно-математички факултет Универзитета у Београду и *Институт за биолошка истраживања „Синђина Спанковић“, Београд*

Хроматографском анализом на колонама метилованог албумина-киселгура могуће је, на основу разлика у нуклеотидним саставима, грубо одвојити једарне и митохондријалне DNK од осталих класа ових биомолекула. Даља испитивања која укључују термалну денатурацију на колонама хидроксил-апатита показала су да су заступљеност и односи појединих класа DNK изолованих из различитих ткива виших биљака различити и зависни од стадијума диференцијације и услова одгајања. Одређивања неклеотидних састава појединих класа DNK на основу тачке топљења потврдила су претпоставку да испитиване више биљке садрже и сателитне фракције DNK у правом смислу те речи, и да је њихов однос према главним фракцијама DNK различит у зависности од стадијума диференцијације.

В-17. ОДНОС ГЛАВНЕ ЈЕДАРНЕ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНСКЕ КИСЕЛИНЕ (DNK) И ОСТАЛИХ КЛАСА ОВИХ МАКРОМОЛЕКУЛА У РАЗЛИЧИТИМ ФАЗАМА РАСТЕЊА ГЉИВЕ *Dematiaceae* sp. М-202

М. КИДРИЧ, В. ШОШКИЋ, Ј. ПЕТРОВИЋ* и Р. ЈАНКОВ

*Природно-математички факултет Универзитета у Београду, и *Институт за биолошка истраживања „Синиша Станковић“, Београд*

Дезоксирибонуклеинске киселине изоловане из микроорганизама *Dematiaceae* sp. М-202 у различитим фазама диференцијације раздвајане су на основу разлика у базном саставу, одн. тачкама топљења. Утврђено је да су заступљеност и односи главне једарне фракције DNK и осталих класа ових биомолекула различити у зависности од стадијума диференцијације и услова одгајања овог микроорганизама.

В-18. УТИЦАЈ ЕТАНОЛА НА СПОСОБНОСТ ФЕНИЛАЛАНИЛ-tRNA СИНТЕТАЗЕ ПЕКАРСКОГ КВАСЦА (*SACCHAROMYCES CEREVISIAE*) ДА АМИНОАЦИЛУЈЕ tRNA

А. БЕЂАРЕВИЋ, Р. ТОДОРОВИЋ, С. ГРУЈИЋ и Д. ПЕЈИН

Технолошки факултет и Природно-математички факултет, Нови Сад

Раније смо установили да је у ћелијама квасца култивисаног у присуству 11,5 вол. % етанола поремећена биосинтеза рибонуклеинских киселина, а други аутори су показали да је у ћелијама јетре и мозга пацова којима је хронично даван етанол смањена биосинтеза протеина. Механизам ових поремећаја није познат, зато смо у овом раду изучавали способност ензима, аминоксил-tRNA синтетазе, које учествују у првом степену комплексних процеса биосинтезе протеина, да катализују аминоксилацију трансфер рибонуклеинских киселина (tRNA). Добијени резултати се односе на проучавање способности фенилаланил-tRNA синтетазе из ћелија пекарског квасца култивисаног у стандардним условима раста (означено са DTN) и ензима из ћелија култивисаних у присуству 11,5 вол. % етанола (означено са DTE), да катализује формирање фенилаланил-tRNA. Као супстрате за аминоксиловање користили смо tRNA из ћелије DTE. Као показивач ове реакције употребљена је обележена аминокиселина са радиоактивним угљеником (C^{14} -фенилаланин). Одређене су Michaelisove константе и максималне брзине реакције. На основу добијених кинетичких параметара (K_m и W_{max}) фенилаланил-tRNA синтетазе из DTN и DTE, може се закључити да постоји могућност да је под утицајем етанола дошло до структурних промена како ензима тако и tRNA.

В-19. УТИЦАЈ ИНДОЛСИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ И 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИСИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ НА ИНКОРПОРАЦИЈУ 3H -АДЕНОЗИНА У ПОЈЕДИНЕ ТИПОВЕ РИБОНУКЛЕИНСКИХ КИСЕЛИНА КОД ПОНИКА КУКУРУЗА

А. БЕЂАРЕВИЋ, С. ГРУЈИЋ, С. КВРЕШАН, Ј. КАНДРАЧ и Р. КАСТОРИ

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

Познато је да биљни хормони, како ендогени тако и егзогени, утичу на биохемијске процесе код биљака. Имајући то у виду приступили смо испитивању утицаја једног ендогеног хормона, индолсирћетне киселине и једног

егзогеног хормона, 2,4-дихлорфеноксисирћетне киселине (2,4-D), на инкорпорацију прекурсора рибонуклеинских киселина (RNK), ^3H -аденозина, у поједине типове RNK. RNK су изоловане из поника кукуруза, старих три дана, фенол-детергентском методом, а њихово раздвајање вршено је методом електрофорезе на полиакриламидном гелу. Добијени резултати указују да испитивани биљни хормони различито утичу на инкорпорацију ^3H -аденозина у поједине типове RNK.

В-20. БИОСИНТЕЗА ИНФОРМАЦИОНЕ РИБОНУКЛЕИНСКЕ КИСЕЛИНЕ ПОД УТИЦАЈЕМ ИНДОЛСИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ КОД МЛАДИХ БИЉАКА КУКУРУЗА

А. БЕЂАРЕВИЋ, С. ГРУЈИЋ, С. КЕВРЕШАН, Р. ТОДОРОВИЋ, Ј. КАНДРАЧ и Р. КАСТОРИ

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

У свету се интензивно ради на разјашњавању улоге биљних хормона, међу које спада и индолсирћетна киселина (IAA), у регулацији појединих процеса код биљака. Наиме, познато је да биљни хормони у зависности од концентрације, стимулативно или инхибиторно делују на неке физиолошке процесе као што су повећање биомасе, волумена ћелије и др. Имајући у виду да су поменуте промене свакако последица биосинтетских процеса приступили смо испитивању утицаја различитих концентрација IAA на биосинтезу информационе рибонуклеинске киселине (iRNK). С обзиром да је већина iRNK након процеса транскрипције модификована поли(А)-сегментима, користили смо афинитетну хроматографију на поли(У)-сефарози 4В у циљу њиховог издвајања од осталих типова RNK. Утврђено је да испитиване концентрације IAA у инкубационом медијуму различито утичу на биосинтезу појединих популација iRNK.

В-21. УТИЦАЈ ЋУБРЕЊА НА САСТАВ, ОДНОС И МОЛЕКУЛСКУ МАСУ ФРАКЦИЈА У КУКУРУЗНОМ ХИБРИДУ NS SC-6666

Р. ХАЛАШИ, И. АДАМОВ и С. МЕДАКОВИЋ

Институт за хемију, Природно-математички факултет, Нови Сад

Испитан је утицај ђубрења различитим дозама NPK ђубрива на састав и однос албумина, глобулина, као и фракције кукурузног проламина-зеина у зрну једноструког хибрида NS SC-6666.

Изоловани су албумини, глобулини, зеин и глутенин у нативном стању. Модификована је метода изоловања зеина и глутенина из једне одваге. Изоловање фракције албумина, глобулина и зеина даље су раздвајане гел-филтрацијом на субфракције, док је количина глутенина одређивана и квантитативно. Из елуационих дијаграма израчунат је %-ни састав добијених субфракција. Исто тако, добијене су и приближне молекулске масе раздвојених субфракција.

ABSTRACTS OF PAPERS

SECTION I. SYNTHESIS AND CHEMISTRY OF MACROMOLECULES

SECTION LECTURE

WATER — SOLUBLE POLYMERS OF ACRYLAMIDE

GJURO PETROV

Faculty of Technology, Skopje

Polymers of acrylamide are soluble in water under nearly all conditions, they have interesting properties and a wide range of applications. They may be prepared mainly by two procedures:

- free-radical polymerization in solution, and
- by polymerization reactions of polyacrylonitrile.

Free-radical polymerization of acrylamide takes place readily and almost all of the free radical sources are used with a certain degree of success, such as gamma-rays, ultrasonic waves, ultraviolet light, initiators, etc. Among the initiators the most studied and the most used ones are the redox pairs.

The characteristics of polymerization are a very high K_p and a rather low K_t , which implies a rapid polymerization and high molecular weights. Such a behaviour of the polymerization system leads to a deviation from the common vinyl polymerization kinetics scheme. In order to explain it, four theories are on disposal:

- complex formation theory,
- theory of chain transfer to the solvent,
- adsorption theory, and
- the 'cage-effect' theory.

Our own studies of some redox pair systems suggest that the most successful one for interpretation of the results could be the 'cage-effect' theory.

The hydrolysis (acid and alkaline) is most involved among the polymeranalogous reactions of polyacrylonitrile, the nitrile groups being converted to amide and carboxylic groups. The process is usually carried out in heterogeneous media, and due to the topographic character of the reaction, the obtained products are heterogeneous. The hydrolysis in a homogeneous medium yields more homogeneous products, but because of the necessity to precipitate the polymer, it is more complicated and less economical. Otherwise, the hydrolysis takes place in four steps, and therefore the effect of different parameters is essential on its proceeding.

The polymers of acrylamide are finding a wide range of applications. They are used as adhesives (they have good spreadability and form strong bonds), in agriculture as soil conditioners (regulating the aero-, water-, and heat-regime), in textile industry (sizing agents, thickening agents, finishing agents, adhesives for unwoven textile), in metallurgy (selective flocculation, flocculation, pelletization), in the water and waste water technology (flocculants), in the papermaking industry, etc. They are used in medicine, cosmetics and photography as well.

Examples of various applications will be given from own investigations.

S-1. STUDY OF CURING MECHANISM OF EPOXY RESINS BY INFRARED SPECTROSCOPY

O. JOŠEVSKA, Z. PETROVIĆ*, F. GAAL** and I. PETROV***

„Pobeda“ — Industry of engine parts and casting, „27 Mart“, Novi Sad, *Institute for Petrochemistry, Faculty of Technology, Novi Sad, **Institute of Chemistry, Faculty of Science, Novi Sad, ***Faculty of Chemistry, University „Kiril i Metodij“, Skopje

Curing of epoxy resins is a complex process depending on a number of parameters. Special difficulties encountered during elucidation of the curing mechanism are caused by insolubility of the crosslinked polymer. Infrared spectroscopy offers the way for investigation of this process also in a solid phase and therefore is suitable for a study of kinetics and mechanism of crosslinking. Our investigation of the curing process was carried out on the bisphenol type epoxy resins. Primary, secondary and tertiary amines as well as phthalic anhydride were used as hardeners. Curing as a function of time and temperature was followed through the changes in infrared spectra of samples. On the basis of the results obtained, possible mechanisms were suggested. Their dependence on the curing conditions was established.

S-2. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME FUMARIC ACID POLYAMIDES

M. S. JACÓVIĆ, J. A. ĐONLAGIĆ and R. W. LENZ

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, and Chemical Engineering Department
University of Massachusetts, Amherst, USA

As a part of a study of the macromolecular structure influence on the rheological behaviour of polymeric materials, the synthesis and characterization of some fumaric acid polyamides were undertaken, to be compared later with analogous maleic acid polyamides. A contribution to our knowledge of the influence of *cis-trans* isomerization on transition temperatures and on rheological behaviour of polymers was aspected from this comparison. The synthesis of fumaric acid polyamides was carried out using the so called active ester method, e.g. performing the polycondensation of fumaric acid diester with 2,4-dinitro-phenol or N-hydroxybenzotriazole and a diamine. This non-equilibrium polycondensation, leading to formation of high molecular weight polyamides non affected by the monomers ratio, occurs at ambient temperature and in absence of agents which could otherwise cause a *cis-trans* isomerization. The polyamides were prepared on the basis of ethylenediamine, hexamethylenediamine, N,N'-dimethylhexamethylenediamine, *m*- and *p*-phenylenediamine, 4,4'-diaminodiphenyl, 4,4'-diaminodiphenylmethane and 4,4'-diaminodiphenyl oxide.

The fumaric acid polyamides were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, NMR spectroscopy, dilute solution viscometry, melt viscometry, differential scanning calorimetry, thermogravimetry and dilatometry.

S-3. CONTRIBUTION TO STUDIES OF THE REACTIONS OF POLY-ESTERIFICATION IN THE SYNTHESIS OF ALKYD RESINS.

A. MAGUD and Z. KATOVIĆ

Kemijski kombinat Chromos, RO Centar za kemijska istraživanja i razvoj, Zagreb

The syntheses of alkyd resins take place on the basis of studied esterification reactions or poly esterification (Solomon, Flory). With polyfunctional systems, difference in the reactivity of ultimate products influence the dispersion of molecular weight. For this reason the ultimate product has been studied. As a model an alkyd resin, made by the synthesis of glycerol, fatty acids and phthalic anhydride has been taken, isolated using GPC and TLC techniques and identified by IR and NMR spectroscopy. The rates of reaction have been compared.

S-4. A METHOD FOR CALCULATING THE WEIGHT FRACTIONS OF POLYFUNCTIONAL MONOMERS IN SYNTHESIS OF SATURATED POLYESTERS

T. MIŠEV, N. BAN and M. BRAVAR

Chemical, Pharmaceutical and Cosmetics Industry ALKALOID, Skopje and Faculty of Technology, University of Zagreb, Zagreb

A method for calculating the weight fractions of polyfunctional monomers in synthesis of saturated polyester resins is derived. For easier solution of the problem a few assumptions are made: The differences among the molecular structure in the inert part of the monomers are neglected; the reaction of esterification is assumed to go to an acid number of zero; the final polyester is linear in its structure and there is no polydispersion of the molecular weight. As the aim of this work was to obtain a practical method which can help the experimenter to create commercial resins, without any ambition to get more deeply in some fundamentals of polyesters, in the critical approach to this work the assumptions mentioned above could be forgiven. The final results of this work are mathematical expressions which connect molecular weight, percentage of fatty acids and percentage of free hydroxyl groups in the polyester resin. Maintaining two of these variables constant, and varying the value of the third one, one can follow the influence of that variable on the properties of polyesters. In that way it can be expected, that the number of the necessary experiments for obtaining desired results will be reduced.

S-5. STUDY OF THE REACTION BETWEEN FURFURAL AND PHENOL IN ALKALINE MEDIA

T. MALAVAŠIČ, I. VIZOVIŠEK and S. LAPANJE

Chemical Institute „Boris Kidrič“, Ljubljana and Department of Chemistry, University of Ljubljana

The reaction between furfural and phenol was studied by differential scanning calorimetry in alkaline media. The reaction was followed at temperatures 388, 393, 398, 403, 408 and 413 K. From the areas under the DSC curves the heat of reaction was calculated and from the course of reaction the order of reaction was determined and the reaction rate constants and activation energy were calculated. The reaction products obtained were analysed by means of high — performance liquid chromatography. Six addition products were separated. The structure of some of them was determined by ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy.

S-6. CALCULATION OF PHASE COMPOSITION AND MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION FOR THE SYSTEM ETHYLENE-POLYETHYLENE AT HIGH PRESSURES BY APPLICATION OF THE FREE VOLUME THEORY

V. BOGDANOVIĆ, B. ĐORĐEVIĆ, A. TASIĆ and Z. KRNIĆ

Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

The free volume theory, which is based on the principle of corresponding states and up-to-date knowledge about the liquid state is applied to calculate the phase equilibrium and molecular weight distribution for the system ethylene-polyethylene. Calculations for the mentioned system are performed at conditions which correspond to industrial production and separation steps of low density polyethylene. The results obtained have been used to discuss various aspects of polyethylene production at high pressures.

S-7. THE MECHANISM AND KINETICS OF HIGH PRESSURE POLYMERIZATION OF ETHYLENE

D. STOILJKOVIĆ and S. JOVANOVIĆ

Chemical Industry „Pančevo“ and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

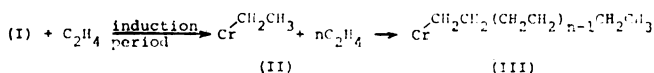
Free radical polymerization of gaseous ethylene occurs at very high pressures, up to several thousand atmospheres. The density of ethylene gas at these conditions is close to the density of liquids and exceeds the loose packing density of ethylene molecules. We have supposed that the second order phase transitions occur during the compression of ethylene gas. In each phase ethylene molecules are regularly packed thus forming various supermolecular structures: molecular pairs, biomolecules, oligomolecules and oligomolecular bundles. Fast polymerization is possible only in the regions in which ethylene molecules are densely and properly packed. The basic kinetic parameters, energy and volume of activation, depend on the degree and manner of ethylene ordering. We have predicted theoretical values for the energy and volume of activation. Very good agreement between theoretical and experimental values (published in literature) is an argument that the suggested mechanism of high pressure polymerization is correct.

S-8. NEW ASPECTS OF POLYMERIZATION MECHANISM OF ETHYLENE BY SUPPORTED METAL OXIDE CATALYST

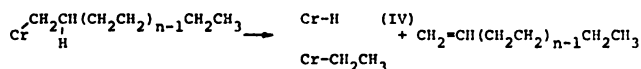
M. PFAJFER and M. STANISAVLJEVIĆ

Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo

The polymerization mechanism of 1-olefins by supported metal oxide catalysts is characterized as anionic — coordinative. Supported metal oxide catalysts [-(SiO)₂CrO₂] (I) do not contain alkyl ligands, like metal-organic catalysts, and the polymerization reaction exhibits and induction period:



In the induction period an active centre (II) is being formed which is capable to form a π -complex with ethylene and to add it through a σ -bond between chromium and the existing alkyl group. This is the propagation reaction followed by termination, disproportionation, breaking off the H-atom from the β -carbon, and building of 1-macroolefin and chromium hydride (IV) or chromium alkyls by hydrogenation of the π -bonded ethylene:



The methyl group at one end of the PE-chain is formed through the active species (II); the vinyl group at the other end — through termination, by breaking off of an H-atom. There are various suppositions about the origin of (II), but a true explanation is still lacking. We have tried to show that the active species through which (II) is formed, is chromium hydride (IV) which eliminates the induction period.

A catalytic mixture (catalyst and the paraffin — diluent) was treated with AlR_3 in a 1:1 ratio leading to the reduction of chromium. Chromium hydride which is formed in an equilibrium reaction with the paraffin, immediately reacts with ethylene. It becomes hydrogenated forming chromium alkyls (II) which are capable of propagation. The induction period did not occur, but the polymer had the same characteristics as in the common process with the induction period. The same effect, but less intense, was found with ZnR_2 also.

S-9. HIGH-CONVERSION BULK POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

Đ. KOSANOVIĆ and S. JOVANOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade and Factory of Pharmaceutical and Chemical Products „Galenika“, Zemun

Autoacceleration of the rate of polymerization of methyl methacrylate („gel-effect“) has been extensively described in the literature. Several interpretations of the phenomenon have been suggested. The most acceptable are those of K. F. Driscoll and of D. Turner. The kinetics of polymerization of methyl methacrylate and of some higher methacrylate esters, leading the reaction to a complete conversion, have been investigated. Using these results, the two interpretations of the „gel-effect“, mentioned above, are discussed.

S-10. INFLUENCE OF WEAK INHIBITORS ON THE „GEL-EFFECT“ IN THE POLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE

R. STANKOVIĆ, Đ. KOSANOVIĆ and S. JOVANOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade and Factory of Pharmaceutical and Chemical Products „Galenika“, Zemun

The effect of 1,5-dinitronaphthalene, camphor and several nitropyrazoles on the radical bulk polymerization of methyl methacrylate was studied. Experiments were carried out at different temperatures and with different concentrations of a molecular weight regulator (butylmercaptan). The rate of polymerization was followed dilatometrically until the monomer was completely converted. It was found that the „gel-effect“ was completely suppressed only with 1,5-dinitronaphthalene and 1-methyl-5-nitropyrazole in the presence of butylmercaptan.

S-11. THE INFLUENCE OF MONOMER STRUCTURE ON THE RATE OF POLYMERIZATION OF TOLUYL ESTERS OF ACRYLIC, METHACRYLIC AND ITACONIC ACIDS

LJ. VRHOVAČ, J. VELIČKOVIĆ AND M. PLAVŠIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University; Belgrade

Toluyyl esters of acrylic, methacrylic and itaconic acids were synthesised and their reate of polymerization in bulk with AIBN and Be_2O_2 investigated between 50° and 80°C . Esters of acrylic acid polymerize rapidly, causing problems to follow the reaction quantitatively. The esters of methacrylic acid react slower, and the initial rates of polymerization, determined from precipitation of the polymer formed, for the *o*-, *m*- and *p*-derivatives are related as 1:2.2:1.3. The effect of the position of the $-\text{CH}_3$ substituent in the aromatic ring is highly stressed in the case of corresponding esters of itaconic acid. In experiments at 60°C with 1×10^{-2} mol/l Be_2O_2 the initial rates for *o*-, *p*- and *m*-esters are related as 1:5:25. The differences observed can be explained by steric effects in the case of methacrylic acid. In derivatives of itaconic acid the differences probably result from the dominating influence of the electron configuration of the monomer residues. Obtained numerical values of rate constants and activation energies are discussed.

S-12. THE SYNTHESIS OF POLYITACONIC ACID BY POLYMERIZATION OF DITRIMETHYLSILYLITACONATE

J. VELIČKOVIĆ and J. FILIPOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, University, Belgrade

From data published in the literature on the synthesis of polyitaconic acid by polymerization in aqueous and organic media it is evident that the desired product was not obtained. Braun and Sayed (Makromol. Chem. 96 (1966) 100) suggested a mechanism of polymerization involving decarboxylation and lactone and acetal formation. It was attempted to obtain the polyacid indirectly by polymerization of ditrimethylsilyl itaconate and its subsequent hydrolysis. The monomer was polymerized in bulk with AIBN, yielding a product which upon exposure to humid air hydrolysed. This was manifested by a change in solubilities and observed from IR spectra taken at various intervals after opening the sealed tube in which it was polymerized. The spectra and results of elemental analysis indicate a structure much closer to the unaltered polyacid, from those obtained by previous authors. Viscosity and light scattering measurements indicate high molecular weights over 10,000.

S-13. INFLUENCE OF THE TYPE OF THE INITIATOR AND OF THE INTENSITY OF MIXING ON THE POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE

J. ROLICH and M. BRAVAR

Faculty of Technology, University of Zagreb, and Institute of Organic Technology, Zagreb

Polymerizations of vinyl acetate in suspension with the same ratio of monomer/water were carried out. The dispersing agent was poly(vinyl alcohol). The ratio of all the components in the reaction mixture was kept constant, however, various types of usual organic and inorganic initiators were used. The influence of the

intensity of mixing was examined, as well as the type of initiator in view of the course of polymerization and of the dimensions and of intrinsic viscosity of poly(vinyl acetate). It was observed that the intrinsic viscosity was lower with increased intensity of mixing. The same holds for the dimensions of beads, i.e. the greater stirring speed results in the formation of smaller beads. The type of initiator used influences also the dimensions of poly(vinyl acetate) beads, as revealed by the shift of the maximum of the particle size distribution curves. In the same manner the intrinsic viscosity changes with the type of initiator used.

S-14. THE INFLUENCE OF PARTICLE SIZE ON SOME POLYMERIZATION PARAMETERS

I. ANŽUR, U. OSREDKAR and I. VIZOVIŠEK

Boris Kidrič Institute of Chemistry and Department of Chemistry, University of Ljubljana, Ljubljana

The correlation between particle size dispersion, heat of polymerization and conversion was studied for the polymeric system of butyl acrylate (styrene) acrylic acid, synthesized with mixtures of anionic and nonionic emulsifiers, and potassium peroxodisulphate as the initiator. Experimental work was done using industrial chemicals on a kilogram scale and the process of polymerization was led in a manner similar to industrial processes. The absolute value of polymerization heat was determined by a differential scanning calorimeter. The conversion was determined by measuring the concentration of the unreacted monomers by gas chromatography. We found that for the studied polymeric system the correlation between the particle size dispersion and polymerization heat is inverse, while the correlation between the particle size and concentration of unreacted monomer is proportional. The amount of the unreacted butyl acrylate, after the polymerization was concluded, in the dispersion of 0.527 μm particle size was by a factor of 10 larger than in the dispersion of 0.223 μm particle size.

S-15. COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE AND VINYL-ACETATE IN AQUEOUS NaSCN SOLUTION

N. JOŠESKA and GJ. PETROV

Faculty of Technology, Skopje

Free-radical copolymerization of acrylonitrile and vinyl acetate in aqueous NaSCN solutions was studied. Some additives in the reaction system are used in order to increase the solubility of the monomers. The kinetics of the copolymerization were followed and copolymerization coefficients r_1 and r_2 and other kinetic quantities were determined. The copolymer composition was determined by elemental analysis. An increase of the solubility of the monomers and reactivity of the reaction mixtures in presence of the additives was found. The studied systems offer a possibility for preparation of copolymers with a wide variation of compositions.

S-16. COPOLYMERIZATION OF ACRYLIC AND METHACRYLIC ACID WITH SOME ESTERS

B. LADINSKI and S. ČOSEVA

Faculty of Technology, UCMTN, University „Kiril i Metodij“, Skopje

The purpose of this work was to investigate the conditions of the copolymerization of acrylic and methacrylic acid with some esters. The copolymerization was carried out in solution with different ratios of comonomers in the mixture. The influence of temperature, the initiators and its quantity and the solvents used was investigated, in connection with the composition of copolymers, reaction time and yield. The results give opportunity to choose the system solvent-initiator-temperature-reaction time, for obtaining copolymers with defined characteristics

S-17. RELATIVE REACTIVITY OF CT COMPLEX MONOMERS AND FREE MONOMERS IN THE COPOLYMERIZATION OF PHENYLVINYL ALKYL ETHERS (I) AND THIOETHERS (II) WITH MAn

V. KUREŠEVIĆ, R. VUKOVIĆ and D. FLEŠ

Research and Development, INA, Zagreb

The equilibrium constants of complexes I and II with MAn are determined by means of the NMR technique. The rates of copolymerization of I (R=Et) and II (R=Et) with MAn in benzene in the presence of AIBN as initiator were calculated from the change of copolymerization rate with monomer feed at constant total monomer concentration. From the equation $R_p = R_p(f) + R_p(CT)$ under the steady-state conditions the relative reactivity of free monomers and CT complex monomers were calculated. It was found that in the copolymerization of I (R=Et) and II (R=Et) with MAn the rate of formation of electron acceptor radicals is slower than the rate of formation of electron donor radicals. It was further found that the participation of CT complex comonomers in the systems increases with the increase of the total monomer concentration in the monomer feed.

S-18. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPOLYMERS OF 4-VINYLPYRIDINE AND SOME ACRYLIC ESTERS

M. S. JAČOVIĆ and LJ. KORUGIĆ

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

Two series of copolymers of 4-vinylpyridine with methylmethacrylate and butylmethacrylate were prepared by high conversion polymerization in bulk, at 60°C, using azobisisobutyronitrile as initiator. The weight fraction of 4-vinylpyridine in the monomers mixture was 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8. For each monomers ratio syntheses were carried out without chain transfer agent and with 0.5 and 1% of *tert*-butylmercaptane respectively. The copolymers were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, dilute solution viscometry, membrane osmometry and dilatometry. The solubility of 4-vinylpyridine copolymers, appearing as a consequence of their salt formation with acids, was studied as function of copolymer composition and molecular weight, and solution pH value, using the turbidimetric and potentiometric titration methods. The ability of these copolymers to coordinate with zinc and copper (II) ions from common water solution at determined pH value was demonstrated. A further study of electrodeposition of copolymers of 4-vinylpyridine with methylmethacrylate and butylmethacrylate is actually going on.

S-19. CHEMICAL MODIFICATION OF POLYACRYLONITRILE FIBRE WITH POLYVALENT ALCOHOLS

V. RIZOVSKA, I. OGNENOVA, J. JANČULEVA and V. ALEKSOVA

OHIS RZ IKIM — Institute, Skopje

The polyacrylonitrile fibre modification is chemically carried out in acid medium with polyvalent alcohols and a fibre with permanent electrostatic properties is obtained. Characteristic groups are introduced into the macromolecules (most probably hydroxyl, ester) which improve the hydrophilic nature as well as the bleaching properties and the softness of the fibre, but in spite of the above the physicochemical properties remain unchanged. The chemical changes were observed by IR spectroscopy with the purpose to find out where and which types of characteristic groups occur within the macromolecular structure, which contribute to the improvement of the electrostatic properties of the fibre. The chemical changes of the modified polyacrylonitrile fibre were also observed by pyrolytic gas chromatography.

S-20. THE EFFECT OF RADIATION CROSSLINKING OF POLYETHYLENE ON THE GRAFTING OF STYRENE ONTO POLYETHYLENE

F. RANOGAJEC, DŽ. KORENIKA and I. DVORNIK

Ruder Bošković Institute, Zagreb

One of the methods for grafting monomers onto polymers is preirradiation of the base polymer in vacuum. Free radicals induced by ionizing radiation in a polymer in vacuum remain trapped for a fairly long time and in contact with appropriate monomer initiate the graft copolymerization reaction. If the preirradiation dose increases, the concentration of free radicals in the irradiated polymer increases, too. A part of free radicals will recombine, leading to crosslinking of the base polymer. The effect of crosslinking on graft copolymerization reaction will be discussed. Moderate crosslinking enhances the graft copolymerization reaction. This could be explained by the decreasing of equilibrium monomer concentration inside of a crosslinked polymer, which means higher viscosity of reaction medium and lower rate of termination reaction in graft copolymerization, i.e. higher grafting rate. A very high degree of crosslinking can stop the grafting reaction. Addition of solvents affects the crosslinking and graft copolymerization reaction.

S-21. CROSSLINKING OF ACRYLIC COPOLYMERS WITH BUTYLATED MELAMINE FORMALDEHYDE RESINS

D. POPOVIĆ and S. PRENDŽOV

Faculty of Technology, Skopje

By copolymerization in solution of butylacrylate, methylmethacrylate, acrylic acid and hydroxyethyl methacrylate a copolymer is prepared, which is crosslinked with butylated melamine formaldehyde resin. The glass transition temperatures and mechanical properties of these products were studied, as a function of weight fraction of the given monomers and as a function of the ratio of the copolymer and the butylated melamine formaldehyde resin.

S-22. THE INFLUENCE OF REACTION CONDITIONS ON THE QUALITY OF EPOXY RESINS**M. SAMARDŽIJA and L.J. TEODOSIJEVIĆ***Higher Technical School, Zrenjanin*

The process of synthesis of epoxy resins can be carried out in many ways giving products of different quality differing from each other by the shape of the molecular weight distribution. The shape however affects a range of end use properties such as viscosity etc. During the investigation of the effect of reaction conditions on the distribution of molecular weights, reaction temperature, molar ratio of starting components and the order of addition of components were varied. The synthesis was conducted in one or two stages in presence of a solvent or in water (in emulsion). From the data obtained, optimal reaction conditions of synthesis of epoxy resins were determined.

SECTION II. CHARACTERIZATION OF MACROMOLECULES

SECTION LECTURE

THE CHARACTERIZATION OF POLYMERS BY MEANS OF PHYSICAL-CHEMICAL METHODS

ANTON ŠEBENIK

Boris Kidrič Institute of Chemistry, Ljubljana

Physical-chemical methods (e.g. high performance liquid chromatography, differential scanning calorimetry, IR and NMR spectroscopy) enable the characterization even of insoluble and infusible polymers which can not be characterized by means of classical methods.

The physical-chemical methods used for characterization of polymers can be classified as: methods for separation of different compounds, methods for measuring thermal effects and methods for determination of the structure of the polymers.

Liquid and gas chromatography enable the separation and definition of soluble or volatile compounds which are different in size and/or number of functional groups. For the characterization of polymers with different functional groups the high performance adsorption chromatography is also used.

The determination of both thermodynamic and kinetic parameters of the chemical reactions and the measuring of the accompanying thermal effects is becoming quite popular. Also, in the study of various polymerization reactions the DSC calorimetry is a very useful method.

The study of the sequence distribution in copolymers and the study of stereochemistry of the repeating units in the vinyl and diene polymers is possible by measuring the chemical shifts of different carbon atoms by ^{13}C NMR spectroscopy. The differences of chemical shifts are usually small and the analysis can be further complicated by spin — spin coupling. The methods of measuring the relaxation time and NOE are useful in the study of polymer structures. In simultaneous parallel and continuous reactions, the characterization of polymers by only one method is difficult and the combination of more methods can be very useful.

The application of some methods of characterization of polyurethanes, phenol, epoxy and melamine resins and some copolymerization processes will be discussed.

SECTION LECTURE

CHARACTERIZATION OF POLYMERS BY SPIN PROBE METHOD

ZORICA VEKSLI

Ruder Bošković Institute, Zagreb

The applications of the spin probe method on different synthetic polymer problems in physics and chemistry are increasing. This method associated with other techniques for the estimation of molecular motions contributes to the understanding of the complex mechanical and thermodynamical properties of polymeric materials. In this paper we describe the basics of electron spin resonance (ESR), characteristics of the spin probe and criteria for the estimation of the character of molecular motions from the ESR spectra measured at different temperatures and solvent concentration of well-defined systems. The application of the method is illustrated with the solid state and concentrated polymer solutions, and heterogeneous polymeric systems with a special comment on the interface interaction.

K-1. THE EFFECT OF MORPHOLOGY ON PROPERTIES OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE

Z. PETROVIĆ, V. DIVJAKOVIĆ and J. BUDINSKI

Institute of Petrochemistry, Faculty of Technology, and Institute of Physics, Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

Two types of isotactic polypropylene of different molecular weights were crystallized under various regimes of cooling. The crystallization kinetics, size and form of spherulites, and the degree of crystallinity were followed by DSC, optical microscopy, and X-ray diffraction. The crystallization process and morphology were modified by addition of polyethylene. The results show a clear influence of the morphology on mechanical properties.

K-2. DETERMINATION OF THE X-RAY DIFFRACTION CURVES OF AMORPHOUS PHASES IN POLYPHASE POLYMER SYSTEMS

I. ŠMIT and A. BEZJAK

Ruder Bošković Institute, Laboratory of Polymers, and Faculty of Pharmacy and Biochemistry, Department of Chemistry, Zagreb

In order to complete the structural characterization of polymer polyphase systems, the method for determination of X-ray diffraction curves of amorphous phases was developed. This method was applied on the structural characterization of polyethylene-styrene graft copolymers obtained by direct (I) and indirect methods (II). By a correlation of diffraction curves of polystyrene and crystalline and amorphous phases of polyethylene with X-ray patterns of copolymers the correct shapes of diffraction curves were determined. The obtained curves $\varphi_A'(x)$ and $\varphi_{PS}(x)$ differ slightly from the original diffractograms of amorphous PE and PS. Differences of changes in the curves of copolymers I and II were also present.

K-3. DIELECTRIC RELAXATION PROPERTIES OF EPOXY RESINS

Z. PETROVIĆ and DŽ. MEŠIĆ

Institute of Petrochemistry, Faculty of Technology, Novi Sad, and Energoinvest-IRCE, Sarajevo

Six bisphenol type epoxy resins with different molecular weights were synthesized. The resins were cured with phthalic anhydride into products of a different degree of crosslinking.

Measurements of the loss angle and permittivity vs. temperature (at constant frequency) showed transitions in the region from 60° for the uncrosslinked polymer (phenoxy resin) up to 140°C (for the resin with the highest degree of crosslinking). transitions were assigned to dipole-segmental motions i.e. to the glass transitions. Above these temperatures an increase in $\tan\delta$ was observed probably due to increased conductivity caused by greater mobility of ionic impurities. As might be expected, the permittivity rose above T_g due to the decrease in viscosity and feasibility of orientation of dipoles in the direction of the electric field. With the increased degree of crosslinking rose regularly not only the temperature of the alpha-transition but also the peak height. The former, with suitable calibration, could be used to estimate the degree of crosslinking.

K-4. DETERMINATION OF THIXOTROPIC PROPERTIES OF MACROMOLECULAR GELS BY CONTINUOUS HYSTERESIS LOOP METHOD

P. DOKIĆ, LJ. ĐAKOVIĆ and V. SOVLJ

Institute of Microbiological Processes and Applied Chemistry, Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

Thixotropic properties of starch gels (up to 8%) and gelatine gels (up to 3%) were determined by the hysteresis loop method, changing shear rates continuously. The measurements were carried out with a rotational viscometer of the Couette type, increasing shear rates up to 2500 s^{-1} . Continuous increase and decrease of the rotor speed was achieved by different programs. The revolution number acceleration was in the interval of 50 to 400 rev/min^2 . It was concluded that the hysteresis loop area is directly proportional to the revolution acceleration. This should be of practical interest for the evaluation of limiting parameters and characterization of the thixotropic behaviour of macromolecular systems.

K-5. „MACKLOW SMITH“—AN APPARATUS SUITABLE FOR FLOW CONTROL OF POLYVINYL CHLORIDE AND POLYVINYL ACETATE RESINS

S. GOLUBOVSKA and C. KRŽALEVSKA

OHIS, RZ IKIM, Control and Testing of Materials, Skopje

The aim of the work was to follow: 1) The flow of pure polyvinyl chloride and polyvinyl acetate based resins with up to 14 per cent of vinyl acetate residues, which have superior mechanical properties and good shock resistance, and 2) The flow of resins for gramophone record manufacture with various additives (stabilizers, sliding agents, dyes etc.). Varying the working conditions and the resin formulation, the flow was followed on a Macklow Smith laboratory extrusion rheometer at temperatures suitable for casting. The results are presented in tabular and graphical forms.

K-6. RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF EPOXY RESINS

Z. PETROVIĆ and DŽ. MEŠIĆ

Institute of Petrochemistry, Faculty of Technology, Novi Sad, and Energoinvest-IRCE, Sarajevo

A series of epoxy resins of increasing molecular weights was synthesized and characterized using IR spectroscopy vapour pressure osmometry and gel permeation chromatography. The shear rate — shear stress relationship in the temperature range from 90° up to 140°C was studied. It was found that epoxy resins of the bisphenol type behave as Newtonian liquids in the range of shear rates from 0 up to 1200 s^{-1} . Low activation energies (up to 6000 cal/mol) of the viscous flow were found. The increase in \bar{M}_w of resins caused an increase of the activation energy. A calibration curve relating \bar{M}_w to the viscosity of a resin at 100° and 120°C was made.

K-7. VISCOELASTIC PROPERTIES OF PIGMENTED POLYMERIC MODEL SYSTEMS

Š. SKLEDAR

Institute of Chemistry „Boris Kidrič“, Ljubljana

The viscoelastic behaviour of polymeric model systems, pigmented with titanium dioxide and extender pigments, was investigated by means of a low-frequency torsional pendulum technique as a function of pigment volume fraction. The elastic and nonelastic components of the complex shear modulus, the logarithmic decrement of mechanical damping as well as the loss tangent of the investigated polymeric systems are evaluated. The results show that not only the glass temperature, T_g , of the polymeric systems, but also the width and the position of the transition region as well as the energy and entropy elasticity are decisive for their applicability in industrial practice in a definite temperature interval. The results obtained are discussed in view of some theoretical considerations.

K-8. CHARACTERIZATION OF POLYMERS CONTAINING ADDITIVES

I. HALLE, S. JURJAŠEVIČ, M. ANDREIS and Z. VEKSLI

INA, Organic Chemical Industry, and Ruder Bošković Institute, Zagreb

Characterization of polymer — additive systems, particularly interface interaction, plays a role not only in the determination of the complex mechanical and physicochemical properties of the polymer material, but these results can also be used for the estimation of the polymer — additive preparation and processing. Industrial polyethylene compounds of low density were characterized by the spin probe method. This method enables to gain better understanding of the polymer — additive interaction on the molecular level. Polyethylene samples contained different amounts of silica or carbon black as additives. EPR spectra of the samples with the homogeneously dispersed spin probe in the temperature interval from -130° to 80°C have shown a change in the molecular motion depending on the additive level. From the spectra the phase transition shifts and polymer — additive interaction were determined. These results were compared with mechanical measurements.

K-9. INTERACTION AT THE POLYMER - FILLER INTERFACE

M. ANDREIS, V. ZIELINSKI, Z. VEKSLI, I. HALLE and S. JURJAŠEVIČ

Ruder Bošković Institute, Zagreb, and INA, Organic Chemical Industry, Zagreb

Interaction at the interface polymer-filler is one of the most important factors in the study of heterogeneous polymeric systems. The result of this interaction is a change of the properties and structure of the boundary layer. An important contribution to the properties of the boundary layer are effects connected with the packing of the macromolecules on the solid surfaces and hence molecular mobility of the polymer chains. In order to gain more information on the molecular motions or interaction at the interface, the spin probe method has been used. This method enables to follow the motion of the chain segments. We have studied homogeneously labelled poly(methyl methacrylate) with titanium dioxide and silica as fillers. Polymer adsorption on the oxide surfaces was performed from thermodynamically good and poor solvents, and the solvent was successively eva-

porated. From the temperature shift of the glass transition and the broadening of the glass transition interval, as determined from the rotational correlation times and the separation of the outer hyperfine extrema of ESR spectra, the interaction polymer-filler was estimated. It was shown that the interaction is determined by the polymer-filler pair, filler quantity, and the solvent.

K-10. PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF EMULSION POLY(VINYL CHLORIDE) PARTICLES AND STABILITY OF CONCENTRATED POLYMER DISPERSIONS IN PLASTICIZER

D. HACE, V. KOVAČEVIĆ and I. GMAJNIĆ

Faculty of Technology, University of Zagreb, Zagreb, and RO „VIS“, Varaždin

Physico-chemical properties of particles of different morphological types of emulsion PVC which have an important influence on the stability of concentrated dispersions of polymer powder in polar and nonpolar plasticizer have been determined. By rheological measurements the character alternations of non-Newtonian flow have been observed as well as changes of dispersion thixotropy during isothermal ageing at normal temperature. The stability of concentrated dispersions of PVC emulsion depends on the morphological structure and porous properties of PVC powder particles. By ageing system the diffusion of plasticizer and swelling and breakdown of secondary particles occur. Depending on the dispersion structure of PVC powder on the type and quantity of emulgator, the breakdown of secondary particles causes a change of rheological parameters in the region of first and second Newtonian viscosity. Opposite to nonpolar and non-solvent paraffin oil in polar thermodynamically poor solvent di-(2-ethylhexyl)phtalate, the breakdown of secondary agglomerates essentially influences the system stability only in the first phase of ageing; later the swelling and solvation process of PVC particles have a significant influence. The change of the thixotropy of the system in the region of structure breakdown has the same significance as the first Newtonian viscosity alteration or as the change of yield point in the system of initial plastic viscous flow.

K-11. POSSIBILITY OF APPLYING POLYETHYLENE GLYCOLS AS VISCOSITY REGULATORS AND AS STABILITY OF PVC PLASTISOLS

D. HACE, I. GMAJNIĆ and Z. ŠPEHAR

Faculty of Technology, University of Zagreb, Zagreb, RO „VIS“, Varaždin, and Chemical Industry „Chromos-Katran-Kutrilin“, Zagreb

One of the possibilities of regulating and altering the structurally rheological and processing properties of PVC plastisols is the addition of surface active substances from the group of relatively simple and complex glycol ethers. In this way it is possible to prepare low-viscosity and stable concentrated dispersions of emulsion-type PVC at normal temperature. The practical application of this possibility in many cases does not give satisfactory results because of the insufficient knowledge of the mechanism and the effect of the agent on the structure and stability of the PVC-plasticizer system. The effect of various amounts of additives from the polyethylene glycol group on the flow characteristics has been investigated as well as its influence on viscosity and rheological parameters of concentrated dispersion structure of different morphological types of PVC powder in standard di-(2-ethylhexyl)phtalate during isothermal ageing. By adding polyethylene glycol it is possible

to decrease the deviation from Newtonian flow, to lower the viscosity and structuring of PVC plastisols with simultaneous accelerating the effects of ageing in systems at normal temperature. The efficiency of investigated viscosity regulators and The efficiency of investigate viscosity regulators and the optimal additive amount depend on the porous structure and the morphology of secondary agglomerates and on the type and quality of present emulsifiers in the PVC powder. The noticed phenomena can be explained by the influence of polyethylene glycol on the change of surface energy on the liquid/solid interfaces and rapidity of the secondary particles breakdown. In conclusion, from the results of rheological measurements the optimization of using polyethylene glycols as regulators of viscosity and stability of PVC plastisols may be explained.

K-12. COMPATIBILITY OF POLY(STYRENE-CO-ORTHO(PARA)HALOGENATED STYRENE) WITH POLY(2,6-DIMETHYL-1,4-PHENYLENE OXIDE)

R. VUKOVIĆ, F. E. KARASZ*, W. J. MACKNIGHT* and P. ALEXANDROVICH*
*Research and Development INA, Zagreb and *Polymer Science and Engineering Faculty, University of Massachusetts, Amherst, USA*

The compatibility of random copolymers of styrene — orthochlorostyrene (SOCl), styrene-orthofluorostyrene (SOF), styrene-parachlorostyrene (SPCl) and styrene-parafuorostyrene (SPF) with poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) has been studied by differential scanning calorimetry (DSC). Blends prepared by compression molding of coprecipitated powders display either one or two glass transitions, dependent on the composition of the copolymer component of the blend. SOCl copolymers with less than 78% of orthochlorostyrene and SOF copolymers with less than 90% of orthofluorostyrene are compatible with PPO. At some time SPCl copolymers containing up to 77% of parachlorostyrene and SPF copolymers containing up to 56% of parafuorostyrene are compatible with PPO, using the customary criteria of single calorimetric glass transition and optical clarity. All compatible blends undergo phase separation upon annealing at elevated temperatures.

K-13. PARTIAL MISCIBILITY IN THE SYSTEM POLY(PARAFLUOROSTYRENE-CO-ORTHOFLUOROSTYRENE) POLY(2,6-DIMETHYL-1,4-PHENYLENE OXIDE)

R. VUKOVIĆ, F. E. KARASZ* and W. J. MACKNIGHT*
*Research and Development INA, Zagreb and *Polymer Science and Engineering Faculty, University of Massachusetts, Amherst, USA*

The influence of the copolymer composition in the system poly(parafuorostyrene-co-orthofluorostyrene) (PO) and poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) were studied. Both homopolymers poly(parafuorostyrene) (PpFS) and poly(orthofluorostyrene) (PoFS) are found to be incompatible with PPO; such blends exhibit two glass transitions at the temperature characteristic of the pure component phase. PO copolymers of parafuorostyrene content from 10 to 38% are miscible with PPO in all proportions using criteria of optical clarity and single calorimetric glass transition. This miscibility gap is temperature dependent. In fact, homogeneous PO-PPO blends become heterogeneous when annealed at elevated temperatures. This behaviour indicates the existence of a lower critical solution temperature (LCST) for these mixtures. The phase separation is found to be reversible by annealing below the LCST.

K-14. KINETIC ASPECTS OF POLYSTYRENE DISSOLUTION**H. J. MENCER** and **B. KUNST***Institute of Physical Chemistry, Faculty of Technology, University of Zagreb, Zagreb*

A dissolution process of a typical polystyrene sample in two solvent pairs with different kinetic properties has been examined. Firstly, a swelling process of the solid polymer sample has been investigated using a volumetric method. The dissolution of swollen gel was subsequently carried out in a fractionating column. Thermodynamic and kinetic aspects of the polymer dissolution process are equally important, although thermodynamic parameters are more often determined and better explained theoretically. The results presented in this contribution show various effects of different solvent pairs on the thermodynamic and kinetic parameters of the process.

K-15. CHARACTERIZATION AND COMPARISON OF PROPERTIES OF A SERIES OF POLYVINYLALCOHOLS**V. LAZAREVSKA, J. JANČULEVA, V. ALEKSOVA, D. TRPČEVSKA, and N. JOŠESKA***OmIS, RZ IKIM, Group for Physical-Chemical Characterizations, Skopje*

Having in mind the necessity to choose the best polyvinylalcohol for production purposes a characterization of six samples of polyvinylalcohol originating from two different producers has been undertaken. One of them, which has already been proved as satisfactory, was used as a standard for comparison. The other five samples are from another firm and they were tested and compared with the standard. Different methods were used for characterization such as IR spectroscopy, gas chromatography, capillary viscometry and light scattering. The assignment of IR spectra showed that all six samples were identical and corresponded to the spectrum of a highly hydrolysed polyvinylalcohol. The results of pyrolytic gas chromatography tests have shown the differences between the standard and other samples as well as the difference in quantitative relation of peaks of the samples from the same origin. The viscosimetric measurements of molecular weights showed that the standard sample had the smallest molecular weight and that the other samples were different among themselves and from the standard one. Molecular weight determination by light scattering has proved the difference between samples and showed also the difference in the polydispersity of the samples. The investigations have stressed the necessity of systematic characterization of all raw materials used in production processes.

K-16. SOME PROPERTIES OF CELLULOSE ACETATE SOLUTIONS**B. KOVAČIČEK** and **B. KUNST***Institute of Physical Chemistry, Faculty of Technology, University of Zagreb, Zagreb*

Cellulose acetate solutions play an important role in the preparation of reverse osmosis membranes. Moderately concentrated and dilute cellulose acetate solutions in a binary solvent pair, acetone — formamide, have been examined in relation to the solvent composition. Light-scattering and viscometric techniques were used for the moderately concentrated and dilute solutions, respectively. The results obtained so far show an anomalous behaviour of solutions containing a low formamide fraction. This is manifested in the anisotropic Rayleigh ratio values, $R_{\text{anis}}(90)$, as well as in the values of the limiting viscosity number.

K-17. SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLY [DI(DIMETHYL PHENYL) ITACONATES]

J. VELIČKOVIĆ and M. PLAVŠIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Beograd University, Belgrade

The present communication represents a continuation of our investigation of polymeric esters of itaconic acid with aromatic substituents, preceded by a communication on poly(diphenyl itaconate) (Europ. Polymer J., 12 151 (1976)) and poly(ditoluyl itaconate) (IUPAC Symposium, Dublin 1977). According to details described previously, by esterification of itaconic acid with substituted phenols, following monomers were obtained: di(2,4-dimethylphenyl)-(a), di(2,6-dimethylphenyl)-(b) and di(3,5-dimethylphenyl) itaconate (c) submitted to radical polymerization in bulk or solution. After periods of several days at 40° and higher temperatures polymers from monomers (a) and (c) were obtained, while monomer (b) does not form a polymer under described conditions. A detailed investigation revealed only minor differences in solubilities, while molecular weights exceeded values of 10,000 and even 100,000. From a characterization of polymer fractions by light scattering and viscosity, LVN/M_w relations and unperturbed dimensions were calculated. Steric effects of CH_3 - positions on polymer properties are discussed.

K-18. AVERAGE DIMENSIONS OF POLYIONS IN DILUTE POLYELECTROLYTE SOLUTIONS

V. VLACHY and D. DOLAR

Department of Chemistry, University of Ljubljana, Ljubljana

The cell model with cylindrical symmetry has been found to be successful in predicting of the thermodynamic properties of polyelectrolyte solutions. As a basic simplification of this model the polyion is represented as a rigid charged cylinder of infinite length neglecting its actual conformation. Therefore, the applicability of this theory crucially depends on the extent of the polyion expansion in solution. This paper reports on Monte Carlo calculations of the average end-to-end distance of the polyion in dilute polyelectrolyte solutions. Two different models have been examined: *i*) five choice selfavoiding walk on a cubic lattice, *ii*) more realistic model of polymer chain allowing free rotation around C bonds with restricted covalent angle. Each monomer unit bears an elementary charge and polyion counterion interactions are neglected. The results of computations show that the average dimensions are greatly enlarged due to electrostatic interactions between charges on the polyion. Kuhn *et al.* (Helv. Chim. Acta, 31, 1994 (1948), J. Polymer Sci., 5, 283 (1959)) have estimated on the basis of a similar model that a polyion with a degree of polymerization of 100 is stretched almost to its contour length in the limit of zero concentration. From our calculations, however, it may be concluded that these dimensions are much smaller. Further investigations which also include polyion — counterion interactions, show that the mean square end-to-end distance decreases with increasing polyelectrolyte concentrations.

K-19. THE INFLUENCE OF THE DEGREE OF POLYMERIZATION ON pK OF POLYACIDS

D. BRATKO and D. DOLAR

Faculty of Natural Sciences and Technology, University of Ljubljana, Ljubljana

The potentiometric titration of a polyacid can be described by the equation $pH = pK + \log(\alpha/1-\alpha)$, where α is the degree of ionization and K is the ionization constant, which is rather dependent on the degree of polymerization within the oligomer-polymer transition range. At higher degrees of polymerization, where this dependence becomes less important, the line charge or the rodlike model are often applied for a theoretical treatment of polyelectrolyte solutions. These models represent polyions as charged lines or rods with infinite length and are therefore inappropriate for a study of the influence of the degree of polymerization. In this work the cell model of linear polyelectrolytes with finite length is proposed for the examination of the degree of polymerization dependence of pK of polyacids. According to this model polyions are represented as cigar-shaped charged bodies placed in centers of ellipsoidal cells. The electrostatic potential on polyions, connected with pK , is determined by the solution of the Poisson-Boltzmann equation, obtained with a finite difference method. The numerical results are compared with the results of potentiometric titrations of poly(α -L-glutamic acid), available in literature.

K-20. INVESTIGATION OF SUPERMOLECULAR STRUCTURES OF PVC IN ORGANIC SOLVENTS BY ELECTRIC LIGHT SCATTERING

A. ANDONOVSKI

Faculty of Physics, University „Kiril i Metodij“, Skopje

Examinations of the intensity of light scattered by solutions of EPVC-800 (in tetrahydrofurane, methyl ethyl ketone and some other organic solvents) are done by application of pulsed electric fields. The experimental curves of the electro-optical effect dependence of the frequency and the strength of the applied electric field are obtained with a sinusoidal, reversal and constant fields. These geometric and electrical properties of the supermolecular structures are obtained by use of the light scattering theory in a system of ellipsoidal particles in an electric field. The experiments show that supermolecular structures are solutions and behave as compact particles in the weak electric field. In very strong electric fields the particles are deformed.

K-21. BEHAVIOUR OF DEXTRAN IN DILUTE SOLUTIONS

K. ĐORĐEVIĆ, LJ. ILIĆ and S. JOVANOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade and Factory of Pharmaceutical and Chemical Products „Zdravlje“, Leskovac

Using the light scattering method the weight average molecular weights of eight samples of dextran in water solutions at 298 K were obtained. The limiting viscosity number and the constant k from the Schulz-Blaschke relation at 298 K for these samples were determined in four solvents: water, formamide, 4M ZnCl₂ and EWNN. The dependence of the limiting viscosity number on molecular weight of dextran in each solvent was established and parameters of the Mark-Howink relation were determined. Unperturbed dimensions of dextran were calculated from limiting viscosity numbers in each solvent, using various extrapolation methods. The effect of branching of dextran on its behaviour in solution was discussed.

K-22. LIQUID CHROMATOGRAPHY CHARACTERIZATION OF POLY-CONDENSATION RESINS

O. BORIĆ, A. MAGUD, D. KOVAČEVIĆ and B. STARČEVIĆ

Centre of Research and Development, Chemical Industries Chromos, Zagreb

Liquid chromatography (LC) was used for oligomer separations of phenol-formaldehyde, polyester, alkyd and epoxy resins, for determination of molecular weights and molecular weight distributions and was found to be a very convenient method. As well we have done oligomer separations and fingerprint chromatograms as examples of the LC possibilities for identification, characterization and control of synthetic pathways of polymers. In this work liquid chromatography was used as: 1) gel permeation chromatography (GPC), 2) adsorption chromatography (Porasil) and 3) partition chromatography (C_{18}).

K-23. SOME PROBLEMS OF GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY IN POLAR SOLVENTS

H. J. MENCER

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Technology, University of Zagreb

Polydispersity of polymer samples has been recently characterized by gel permeation chromatography. One of the unsolved problems in the GPC method is the applicability of the universal calibration, i.e., the relation between elution volume and molecular weight of the sample. A shift of the hydrodynamic volume — elution volume curve from its proper location has been observed for some polymer — solvent — gel systems. Such a deviation is explained by a presence of a second separation mechanism in the GPC column, resulting from interaction between the components of the system. This mechanism is superimposed on the main mechanism of steric exclusion. In this work, a GPC separation with several systems differing in nature was investigated. It was shown that the presence or absence of the secondary mechanism depends on the polarities of the eluent and polymer as well as on the polymer — solvent (eluent) interactions.

K-24. THE POSSIBILITIES OF GEL-FILTRATION APPLICATION FOR THE DETERMINATION OF MOLECULAR MASSES OF GLOBULAR PROTEINS

R. HALAŠI, I. ADAMOV and C. VORGIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

The gel-filtration is a rapid and a successful method for the determination of molecular masses of biomolecules with macromolecular characteristics. In this work the possibility of a rapid determination of the molecular masses of protein fractions isolated from the *Malva verticillata* var. *crisper*. has been investigated. The isolated protein fractions were passed through a Sephadex column and on the basis of their elution volumes, the molecular masses were calculated. The column was calibrated previously. By passing of a protein of known molecular mass through the column, their elution volumes were obtained.

K-25. SHIFTS OF PHENYL SIGNALS FROM STYRENE-ACRYLONITRILE COPOLYMERS OF DIFFERENT COMPOSITIONS IN NMR SPECTRA

V. GNJATOVIĆ

INA — Institute of Research and Development, Zagreb

It is known that the ortho proton from phenyl in SAN copolymers is shifted to higher frequencies because it is in a diamagnetic field resulting from the circling of the π -electron in the ring. When styrene sequences in SAN copolymers become longer, a kind of solenoid is formed, which strengthens this effect. In SAN copolymers of different composition, dissolved in N,N-dimethyl formamide, when the content of acrylonitrile in the copolymer is increased, in addition to a stepwise shift towards a weaker magnetic field, a separate signal on the left-hand side of the main peak is also observed (in the weaker magnetic field). This new peak becomes dominant when AN is increased in SAN. In a copolymer with 85% AN the main peak, observed in polystyrene at 7.10 ppm nearly completely disappears, and the signal is located in a new peak at 7.38 ppm. With an increase of AN in SAN all peaks are shifted to lower frequencies. All shifts of the NMR signal with a change of composition of SAN copolymers are so regular that these can be used as information of the composition of random SAN copolymers. Plots of shifts of the NMR phenyl signal in dependence the composition of random SAN dissolved in N,N-dimethyl formamide are presented.

K-26. ELECTRIC CONDUCTIVITY OF BENZENOID POLYMERS. GRAPH-THEORETICAL APPROACH

A. GRAOVAC, M. RANDIĆ* and N. TRINAJSTIĆ

*Ruder Bošković Institute, Zagreb, and * Energy and Mineral Resources Research Institute, Iowa State University, Ames, Iowa, USA*

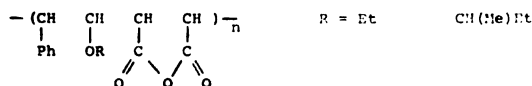
The structure of the monomer is an important factor in conductivity of polymers. The topological part of such a dependence was studied. For benzenoid polymers a simple procedure for selecting those with zero energy gap was developed. The energy gap of remaining benzenoid polymers could be easily estimated as well. The results obtained are of qualitative nature and are valid in the framework of simple Hückel MO theory.

K-27. STUDY OF PHASE TRANSITIONS AND RELAXATION OF ALTERNATING FUNCTIONAL COPOLYMERS IN THE PRESENCE OF SOLVENTS BY SPIN PROBE METHOD

Z. VEKSLI, D. FLEŠ and R. VUKOVIĆ

Ruder Bošković Institute, Zagreb and Research and Development Institute, INA, Zagreb

Alternating copolymers represent a special class of regular polymers of great industrial and scientific importance. Copolymers of phenylvinyl-alkyl-ethers-co maleic anhydride (type I) were prepared by free radical copolymerization of phenylvinyl alkyl ethers and maleic anhydride under the condition of charge transfer complex monomer copolymerization



The stiffness of the chain was varied by changing the substituent on the principal polymer chain hence the relaxation of the chain and phase transition, i.e. glass transition (T_g). ESR spectra of labeled copolymers were measured in order to examine an influence of the solvent on T_g (a) on the substituent in the principal polymer chain, (b) on the nature of polymer-solvent interaction and (c) on the solvent composition. Copolymer was labeled with two different spin probes 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl and 2,2,6,6-tetramethyl-4-aminopiperidine-1-oxyl. A detailed and comparative analysis of the results has shown to what extent certain molecular motions are modified by the spin probe motion or by the chain segments. The ESR measurements of glass transition were compared with the DSC results.

K-28. INVESTIGATION OF MOLECULAR MOTION OF THE CROSSLINKED POLYMER — SOLVENT SYSTEM BY SPIN PROBE METHOD AND ^{13}C NMR

M. ANDREIS, Z. VEKSLI AND Z. MEIĆ

Ruder Bošković Institute, Zagreb

Linear and crosslinked poly(methyl methacrylate) (crosslinking from 1—8%) were prepared by emulsion polymerization. Spin label was covalently attached to the samples through an amide linkage. The interaction between polymer and solvent was studied by EPR spectroscopy in pairs poly(methyl methacrylate)-chloroform and poly(methyl methacrylate)-benzene. At the lower solvent concentrations (up to 15%) no difference in correlation times has been noticed, regardless of the crosslinking. By increasing solvent concentration a phase transition occurs in the range from about 15—40% solvent concentration depending on the degree of crosslinking and the nature of solvent. As we approached the glass transition a bimodal distribution of molecular motions has been noticed. The broadening of the phase transition interval, and distribution of motions depend on the degree of crosslinking and the nature of polymer — solvent pair. An influence of crosslinking on the complex motions close to the glass transition is discussed. Polymer solutions, containing only cca. 25% polymers, i.e. in the range above the phase transition, were studied also by ^{13}C NMR spectroscopy. Line widths of C-atoms of the principal chain confirm (1) that the segmental molecular motions are restricted by the increased degree of crosslinking and (2) that for the same degree of crosslinking line broadening depends on the nature of solvent.

K-29. LIGHT SCATTERING AND ULTRACENTRIFUGAL INVESTIGATIONS OF DEPOLYMERIZATION PROCESS OF GROUP A MENINGOCOCCAL POLYSACCHARIDE

J. J. PETRES and M. FLEŠ

Institute of Immunology, Zagreb

The depolymerization process of Group A meningococcal polysaccharide which occurs in course of time unless the polysaccharide is stored at -20°C or lower was studied by light scattering and ultracentrifugal methods. The polysaccharide was isolated from *N. meningitidis*, Group A, cultivated by a submerged pro-

cedure. The weight average molecular weight M_w of the polysaccharide determined by light scattering amounted to $\sim 4 \times 10^5$ daltons. Ultracentrifugal experiments performed by the method of sedimentation velocity revealed the presence of the components in the polysaccharide, the light component (5S) and the heavy one (20S). Dissolved or freeze-dried samples of the polysaccharide were kept at $+4^\circ$ and $+36^\circ\text{C}$ or at room temperature and a change of the molecular weight of the polysaccharide was examined at various time intervals. A decrease of M_w values as well as a change of the ultracentrifugal pattern were observed. It was found, however, that the addition of lactose to freeze-dried polysaccharide slows down the depolymerization process.

K-30. BREAKING OF S—S BONDS IN DISULPHIDE POLYMERS BY THE SULPHIDE ION IN PRESENCE OF SODIUM SULPHITE

V. J. REKALIĆ, S. D. RADOSAVLJEVIĆ, M. E. TENC-POPOVIĆ, I. LESKOŠEK
and **J. ZOZUK**

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Contrary to statements found in literature, the present investigation shows that disulphide polymers, obtained from bis-2-chloroethyl formal, can be depolymerized, i.e. the S—S bond is heterolytically split by the reaction of the sulphide ion in presence of sodium sulphite. The possibility of depolymerization with the $\text{Na}_2\text{S} : \text{Na}_2\text{SO}_3$ ratios of 0.25 : 0.5, 0.5 : 0.5, and several ratios from 0.1 : 1 to 1 : 1 was examined. It was also found that the depolymerization proceeds with a mixture of SH and S^{2-} ions in presence of sulphite. In all the quoted cases liquid polysulphide polymers are obtained with average molecular weights ranging from 380 to 6680, depending on the amount of sodium sulphide taken.

K-31. THERMAL AND PHOTODEGRADATION OF POLYSTYRENE

V. KOVAČEVIĆ, M. BRAVAR and D. HACE

Faculty of Technology, University of Zagreb, and Institute of Organic Chemical Technology, Zagreb

After ageing polystyrene by heat and long-wave UV irradiation in the presence of oxygen, changes in chemical structure and molecular weight distribution occur. Conforming to the type of polystyrene ageing the changes in chemical structure as well as the characteristics of fractions obtained by extraction of aged samples using different solvent-nonsolvent systems were determined. The possibility of polystyrene sensibilization to photodegradation after pretreatment of polymer samples by heat and short-wave UV irradiation was examined. The obtained lower molecular weight fractions were found to be different from the higher molecular weight fractions in view of their chemical structure and colour properties. The comparison of the results obtained after the characterization of the products of thermal and UV degradations regarding the possibility of the formation of various oxidated structures is given.

K-32. SPECTROMETRIC INVESTIGATION OF THERMAL DEGRADATION OF PVC IN THE PRESENCE OF DI-(2-ETHYLHEXYL) PHTHALATE

T. KOVAČIĆ and U. ROJE

Laboratory of Petrochemistry and Polymers, Faculty of Chemical Technology, Split

To follow the thermal degradation of PVC and to establish the influence of the di-(2-ethylhexyl) phthalate part on the reaction of intra- and intermolecular condensation of polyene, oxidation, and polymeric chain scission we used the spectroscopy method for determining the contents of the conjugated polyene sequences. The adsorption spectra of the degraded samples solutions in the 400—470 nm range have been determined. It was found that along with the dehydrochlorination process also conjugated polyene sequences are formed with increase of polymer discolouration. The concentration of polyenes increases and the average polyenic sequence length decreases relatively with the increase of the dehydrochlorination conversion. In certain conversions of polymer degradation the content of polyene is the highest in nitrogen and the lowest in oxygen atmosphere. The formation of polyenes is limited by the intermolecular cyclization reaction, Diels-Alder condensation and oxidation reaction, with greater frequency on longer polyene sequence lengths and under the oxidation conditions. The catalytic influence of the degradation products of plasticizers on the thermal degradation of PVC is manifested in the increase of dehydrochlorination conversion, polyene content, and the intensification of the crosslinking reactions. The intensive degradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate under the oxidation conditions and the catalytic influence of the degradation products of plasticizers cover up the bleaching reaction.

K-33. PHOTODEGRADATION OF POLYURETHANES

V. REK and M. BRAVAR

Faculty of Technology, University of Zagreb, Zagreb

The influence of ultraviolet irradiation on the course of degradation reactions of polyurethane, in the presence of oxygen has been studied. The investigations were performed using solutions of polyurethanes and films of a solid polymer. The transformations of polyurethanes was followed spectrophotometrically. The extent of degradation was followed by measuring the viscosity changes of the exposed solutions. It was found that irradiation of polyurethane solution in air leads to degradation of the polymer. The destructive processes take place with the breaking of the —N—C and —C—O— bonds of the urethane groups. Under sufficient irradiation dose amine and carbonyl groups appear.

K-34. THE EFFECT OF PARAFFIN, NAPHTHENIC AND AROMATIC OILS ON AGEING OF AN ETHYLENE-PROPYLENE TERPOLYMER

S. DIMITRIJEVIĆ and G. DURAKOVIĆ

Institute of Petrochemistry, Faculty of Technology, Novi Sad and „REKORD“, Rakovica

Three standard compounds based on ethylene-propylene terpolymers, differing only in the type of processing oil, were prepared. Rheological properties and mechanical properties of these compounds were investigated. To estimate the qualitative

behaviour of the tested compounds in service, these were subjected to accelerated ageing under high and low temperatures, in presence of air, oxygen and ozone. Standard methods were used for that purpose. The results of investigation clearly demonstrate the direct effect of the processing oil used on the properties of finished products.

K-35. QUANTITATIVE DETERMINATION OF EPOXY RESINS

R. HALAŠI, T. HALAŠI and D. KRSTIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Novi Sad, University, Novi Sad

Our methods of quantitative determination of epoxy resins are based on the determination of the α -epoxide functional group. The volumetric method of determination is carried out with HCl-dioxane reagent. The sample weights are between 1.0 to 2.0 g. The quantitative determination of epoxy resins were successfully carried out by means of UV spectroscopy in dioxane at $\lambda_{\max}=275$ nm. The IR spectroscopic determination was used for estimation of the degree of cross-linkage following the change of the 915 cm^{-1} band.

K-36. DETERMINATION OF DENSITY OF PLASTICS BY THE VOLUMETRIC TITRATION METHOD

O. GAL and P. PREMOVIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade — Vinča

A simple method for determination of densities of solid plastics is described. The method is based on the attainment of a neutral buoyancy of a specimen immersed in a liquid two-component system. The equilibrium is attained by volumetric titration with the heavier component. Densities are obtained from calibration graphs. Density differences of 0.0001 g/cm^3 can be determined.

SECTION III. POLYMER PROCESSING

SECTION LECTURE

POSSIBILITIES AND NEEDS FOR INVESTIGATING THE PROCESSING OF POLYMERS IN YUGOSLAVIA

IGOR ČATIĆ

Faculty of Mechanical Engineering and Shipbuilding, Department of Technology, Scientific Field Polymer Processing, Zagreb

Own investigations are nowadays in Yugoslavia an acknowledged social aim. But the way in which this aim is carried out differs from one field to another considerably. In the field of synthesis, manufacturing and testing of polymers, for instance, there exist numerous investigating teams, practically in every part of the country. Some of these teams have achieved the scientific level, which means that their work has been acknowledged by the international scientific public. Contrary to this, the investigatory work in the field of application and processing of polymers is practically totally neglected. If it does exist, it is more a result of an individual initiative, than of a planned action.

The plans of the Yugoslav petrochemical industry and manufacturing of polymers are very ambitious, and regardless of how many intended capacities will be completed till 1980, these plans will most likely exceed the possibilities of the Yugoslav processing. As a result, the manufacturers will be compelled to exportation.

This unfavourable condition of processing is connected with two problems: firstly, the staff with inadequate knowledge and secondly, insufficient manufacturing of our own equipment.

At this moment, there is only one manufacturer of injection moulding machines in Yugoslavia. He has achieved good results in the last few years, but is still undergoing the phase of adapting his own programme to the real situation on the world market. Since he is also short of staff, it is natural that his main preoccupation is with creating new constructions and that he, at the moment, can not join sufficiently the investigations in the field of processing of common interest. Soon the licensed manufacturing of extrusion lines will start, and there are reasons to suppose that only in a couple of years these manufacturers will be able to contribute to the investigations and development of polymer processing.

The biggest problem of all represents the technical staff employed in processing working organizations. Their education has not qualified them for the work they have to do. This is most obvious in what these workers *do not do whereas they are supposed to do it*, than in what they do. If to all this be added: the insufficient exploitation of capacities, the inadequate management of processing plants, which, by world standards are big, but are managed in a more craftsman technique, and thirdly, the difficulties in obtaining of equipment and raw materials, especially for engineering polymers, it is clear why the processing is not efficient enough. Here should also the fact be mentioned, that the manufacturers have not fulfilled their task regarding technical services. Also the business associations in their programmes have not included the research and development work.

The general tendency in the world is very obvious. The polymer manufacturers will have to cut short the expenses for technical services, so that the processors and the users themselves will have to invest much more into the development of processing and application. The Yugoslav manufacturers of equipment will

only in a few years be able to contribute to the development of processing. At the moment, the only possibility is that the faculties take over a certain part of tasks, especially those of general significance. The Faculty for Mechanical Engineering and Shipbuilding has comprehended the need for such a contribution and has founded, in the year 1974, the Direction and Scientific Field „Polymer Processing“. Following long preparations, the Laboratory for Polymer Processing will start at the beginning of 1979. The field „Application and Processing of Polymers“ has been in the last few years, in collaboration with the post-graduate study „Macromolecular Science“, investigated in very limited circumstances. Some of these efforts will be seen through papers, prepared for this Symposium by teachers, assistants and students of the Direction and the Scientific Field. From the themes of the papers some conclusions are to be drawn. The accent of the work lies on injection moulding, extrusion, manufacturing of moulds, mixing elastomeric mixtures and finally, the exploitableness of capacities, which is of interest primarily to the assistants, as direct leaders of work. Also for the first time there is a master thesis concerning the field of processing.

In future, more attention will be paid to these themes, only they will be expanded to some other fields, especially those connected with planning, design, manufacturing and exploitation of moulds for polymer processing. There are, at this moment, two aims in planned investigation. The first is to educate the specialists needed in industry, through research work and through fastest transfer of technological knowledge. Objectively, the conditions for investing of new technologies are minimal, but the adaptation of existing knowledge to our conditions is a socially justifiable aim and of greatest importance for this branch of industry.

MAGNETIC RECORDING TAPE — A PRODUCT OF METAL AND POLYMER

SECTION LECTURE

MILAN VELIĆ

BASF, Magnetic Tape Development Laboratory, Ludwigshafen, F. R. Germany

Magnetic recording tape (audio, video, computer) consists essentially of a flexible nonmagnetic film base and a magnetic layer thereon. The film base determines mechanical properties, the magnetic layer electromagnetic properties of a magnetic tape.

Polyester film of polyethylene terephthalate is essentially used as base. It has very good strength properties and is very stable with respect to solvents, temperature, humidity, stretch, abrasion etc. One of the main properties of the film is also the smoothness of its surface, which determines the quality of a tape. The mechanical properties of a film are improved by its biaxial stretching in the process of production.

A magnetic layer consists of magnetizable particles and plastic binder. The magnetizable particles can be ferro- or ferrimagnetic particles such as, for example Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ or chromium dioxide (CrO_2). The electromagnetic properties of the tape depend on the form and size of the magnetizable particles. The purpose of the binder is to hold the magnetic particles and magnetic layer/film base together. The binder is designed to have good elastic properties and is stable with respect to temperature, humidity, stretch, abrasion etc.

The magnetic recording tape may be manufactured by sequentially applying to the film base uniform thin coating of dispersions of magnetizable particles

and nonmagnetizable binder in a volatile vehicle. In order to attain the intimate tape-to-magnetic head contact necessary for good tape response, the surface of the dried coating should have a high degree of surface smoothness. The wide coated film rolls are afterwards cut into a variety of widths and lengths.

In magnetic tape coating, the uniformity of magnetic layer is extremely important to obtain a consistent output from the tape. A non-uniform magnetic layer whether used for audio recording, video recording or other magnetic recording purposes, results in a loss of recorded informations (dropout) on the magnetic layer.

P-1. COMPOUNDING AND SEEKING THE BEST RUBBER COMPOUNDS BY COMPUTER

Z. ŠUŠTERIĆ, Z. KONJAR and M. DABO

Research and Development Institute, SAVA — Kranj and Department for Information Systems, SAVA — Kranj

The investigation represents an empirical computer simulation of composing the rubber compounds and seeking the best one. The Box — Hunter statistical experimental design is used for planning the experiments. For compound optimization a nonlinear programme is defined and the Harrington — Derringer „Desirability Function“ is used as an objective function. This function is a geometrical mean of dimensionless transforms of the product properties, based on Harrington's subjective product quality scale. The optimum compound is the one, for which the „Desirability Function“ has a highest value, i.e. the one having the best compromise of all significant properties.

P-2. CURE TIME OPTIMIZATION WITH THE PROPERTY VARIATION COEFFICIENT METHOD

I. ČATIĆ, A. RESCHNER* and V. MAJCE

Faculty of Mechanical Engineering and Shipbuilding, Department of Technology, Scientific field „Processing of Polymers“, Zagreb, and Elka, Zagreb*

The influences of the curing and acceleration system were studied through the vulcanised part properties. There were tested compression set, and abrasion „oil“ resistances. The main reason was to choose the most suitable elastomeric compound. Optimal curing time, and the influences of the mass and the shape of the „green“ stock were also tested. All experiments were made with factorial experimental designs. The original method of the comparison of mean values was evaluated, and by the introducing the property equivalents sum, optimal factor levels could be easily found. The above process with the sum of property equivalents has the title: „Property Variation Coefficients Method“. Each of the Property Variation coefficients is defined by the expression:

$$K_i = 1 + (x_{\max} - x_i) / \bar{x}_{\max}$$

where \bar{x} is the mean value. This computation of coefficients enables subsequent simple numerical operations on them. Introduction of the property variation coefficients enables subsequent simpler optimising of the required subject, and it is essentially based on the Barth's Method (1). Cure time, found with this method, in this particular case, was 10 minutes. Accuracy and validity of this method were retested with the other method explained in Turina's report (2). The calculated

cure time with the latter method was 9.98 minutes, and it is possible to conclude that the of Property Variation Coefficients Method enables accurate analytical optimising of the influences of the variable factors upon final value. In the value. In the future it is of great interest to retest this method in the greater number of experiments. Then it will be possible to bring up definite judgement about it's common applicability.

- (1) H. J. Barth *Kunststoffe* **66** (1976) 8, 452/62.
- (2) S. Turina, *Analytical Chemistry* **46** (1974) 8, 991.

P-3. INFLUENCE OF THE COMPOUND RECIPE AND THE PROCESSING PARAMETERS ON THE TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF SOME SYNTHETIC-RUBBER BASED TECHNICAL PRODUCT

J. INDOF¹, A. RESCHER², Z. SMOLČIĆ-ZERDIK¹, M. ŠERCER³, and T. ŠIMUNIĆ⁴

Faculty of Mechanical Engineering and Shipbuilding, Zagreb¹, ELKA, Zagreb², Society of Plastics and Rubber Engineers³, and VARTEKS, Varaždin⁴

For the production purposes of the synthetic-rubber based technical products it was necessary to find compound recipes and to study, through tests, influence of the cure time, and temperature during vulcanization, on the sliding friction coefficient, and abrasion resistance properties. Influences of two various compounds (80 and 40 Shore A=factor A), two temperatures (433 and 443 K=factor B), and two different levels of cure time (5 and 7 min=factor C) were tested, through factorial experimental design 2³ on the sliding friction coefficient and abrasion resistance. Sliding friction coefficients were measured with the laboratory tester constructed and made by the Laboratory for testing of polymers at the Faculty of mechanical engineering and shipbuilding. Abrasions were measured with abrasion tester and auxiliary equipment. Results are given in the Table 1.

Table 1. Test results

COMPOUND	T, K	t, min	Sliding friction coefficient	Abrasion	mm ³ dm ²
A ₁	433	5	0,91	6,239	
	433	7	0,90	6,636	
	443	5	0,88	6,509	
	443	7	0,87	6,579	
A ₂	433	5	0,96	4,065	
	433	7	0,87	5,730	
	443	5	0,95	3,764	
	443	7	0,92	5,021	

Through mathematical analysis of the test results it can be concluded: Cure state of the vulcanized part has significant influence upon the sliding friction coefficient. With the higher cure temperature and/or longer vulcanizing time the cure state is higher, therefore sliding friction coefficient significantly decreased, particularly so with a harder compound. The influence of the compound recipe upon abrasion value is far stronger than are the processing parameters if cure optimum has been reached. Abrasion is stronger with a harder compound. Through the range of the temperatures and cure times studied, the influence of the processing parameters is more significant with a softer compound than with a harder one. This can be explained by the variability in compound ingredients and cure state which is strongly dependable on the temperature and the cure time.

P-4. ELECTRICAL RESISTANCE AS A MEASURE OF RUBBER QUALITY

M. NIKOLIĆ and T. SZABO

SOUR „BOROVO“ — Institute of Research and Development, Borovo

The electrical conductivity of elastomers can be increased by addition of carbon black. Further increasing of electrical conductivity is possible by incorporating of small portions of special types of conductive carbon blacks. Therefore, the specific resistance value of a rubber compound is affected by the distribution of carbon black particles through the polymer. On the other hand the alteration in the structure rubber/filler system in the vulcanization process, brings about changes in resistivity. On account of that, the measurement of resistivity is of interest for the determination of the degree of dispersion of carbon black in the polymer in the processing as well as the rubber properties in the vulcanization process.

P-5. RUBBER — METAL BONDING AND APPLICATION OF VARIOUS ADHESIVES

J. PETROVIĆ, R. S. POPOVIĆ, and R. G. POPOVIĆ

Miloje Zakić Industries, Department of Development, Kruševac

A discussion of factors influencing the bonding strength of rubber with other solids, such as metals, is discussed. Own experiences with two-component adhesives Chemosil 211 and Chemosil 220 are given.

P-6. TECHNICAL-ECONOMIC ANALYSIS OF COMPRESSION AND INJECTION PRESSES AS APPLIED TO MOULDING IN RUBBER MANUFACTURE

J. PETROVIĆ, R. S. POPOVIĆ and R. G. POPOVIĆ

Miloje Zakić Industries, Department of Development, Kruševac

An analysis of the rubber moulding economics is given. Compression and injection moulding techniques are compared. Economic advantages and disadvantages of each process are discussed.

P-7. IMPROVED ASSEMBLY OF TWO-PART FITS IN THE PRODUCTION OF MOULDS

I. ČATIĆ and B. ZELIĆ

Faculty of Mechanical Engineering and Shipbuilding Department of Technology, Scientific Field „Polymer Processing“, Zagreb

The production of moulds is according to rules of a single or small series production. Therefore the investigation of the potential influence of the Đurašević assembling theory on the increase of the precision of assembled fits was necessary. The paper deals with the description of the investigation, based on existing assembly methods, with regularities of the general assembling theory and with a pool. On a poster the method of random and programmed assembly for two cases, the first with 8 and the second with 50 fits will be demonstrated. It was possible to achieve significantly more precise assembled fits with essentially less assembly fit classes, strating with the same parts. For achieving more precision in the building of moulds no special features are necessary, only a technical reorganization of the manufacturing process is needed. This is indeed more difficult to accomplish, than the acquisition of new equipment.

P-8. HEAT BALANCE OF MOULD FOR INJECTION MOULDING OF THERMOSETS

I. ČATIĆ and N. KODŽOMAN*

Faculty of Mechanical Engineering and Shipbuilding, Department of Technology, Scientific field „Processing of Polymers“, Zagreb

The heat balance of moulds for thermosets is defined, based on the one of the thermoplastics. All is checked by the experiments in real conditions. The equation of heat balance is:

$$q_D + q_G + q_O = 0$$

where: q_D — heat brought to mould by thermosets, q_G — heat accepted from heaters, q_O — heat exchanged by the environment. Further calculation of heat exchange during the injection moulding of thermosets is similar to this of thermoplastics, but with great differences in the level of processing conditions. In the same time more detailed is considered the heat delivered by thermosets to the system during the process:

$$q_D = q_D (\text{brought}) + q_D (\text{friction}) + q_D (\text{exot. react.})$$

The first, not so precise data, show that the losses through the heat exchange with the environment are very significant. The losses are compensated mostly from mould heaters, and less from heat brought by thermosets.

P-9. THE INFLUENCE OF THE EXTRUSION PARAMETERS ON THE APPEARANCE OF THE EXTRUDED PART

I. ČATIĆ, A. RESCHNER*, and T. ŠIMUNIĆ**

Faculty of Mechanical Engineering and Shipbuilding, Department of Technology, Scientific Field, Processing of Polymers, Zagreb and ELKA, Zagreb*

There are more, and higher, requirements lately upon the quality of electric cable polymeric jackets, and those to lower the production costs. Therefore, extrusion parameters were optimised and their influence upon the extrudate was measured. Measurements were made with the laboratory extruder Brabender ($\phi 20$, L/D 20:1), according to ASTM D 2230 specification and with Garvey die No 1. Four temperature levels were chosen, as well as four screw revolution levels. One of the acrylonitrile elastomeric compounds was tested.

With the statistical analysis, optimum extrusion parameters were found, and these could be used in processing with great accuracy. It is possible to use the same method for various synthetic rubber based compounds, too.

** Now „Varteks“, Varaždin

P-10. MATERIAL SELECTION FOR THE PRODUCTION OF STANDARD MOULD PARTS FOR THE INJECTION MOULDING OF THERMOPLASTICS

I. ČATIĆ, D. TOLJANIĆ* and Đ. KOVAČEVIĆ**

Faculty of Mechanical Engineering and Shipbuilding, Department of Technology, Scientific Field „Polymer Processing“, Zagreb, Department of Materials, Zagreb*

Recently the collection and storage of data regarding material properties in so called „data banks“ increased significantly. Thus conditions for an optimal material selection for certain purposes are generated. The Department of Materials

of the Faculty of Mechanical Engineering and Shipbuilding in Zagreb started with the organization of such a „data bank“. This Department and the Polymer Processing Field of the Department of Technology of the same Faculty are cooperating in preparatory works to organize the possibility to make an optimal material selection in the production of moulds for polymer processing by the use of a computer. Firstly, materials for the production of standard mould bases for the injection moulding of thermoplastics were treated. A comparative analysis of materials for 24 components of standard mould bases used by Yugoslav and foreign manufacturers was performed; based on this analysis a program for the Time Sharing System HP 2000 of the Multimedial Center Zagreb was worked out. The user of the program gets firstly the answer on the question which material may be employed for one of the 24 mould components. In the second step data regarding the chemical composition, mechanical properties and the heat treatment of the selected material may be obtained. By now a systematization of all materials for standard mould base component is worked out. The next step will be the definition of conditions needed for an optimal material selection for a given part of the mould.

** Now Metalurški kombinat, Željezara, Sisak

P-11. ALGORITHM FOR THE HEAT EXCHANGE CALCULATION IN MOULDS FOR INJECTION MOULDING OF THERMOPLASTICS

I. ČATIĆ and Ž. KONJEVIĆ

Faculty of Mechanical Engineering and Shipbuilding, Department of Technology, Scientific Field „Polymer Processing“, Zagreb

Recently, the heat exchange in moulds for injection moulding of polymers generally, and for thermoplastics particularly, has attracted special attention. The algorithm for the heat exchange calculation will be presented on a poster. The algorithm is intended for a big computer and includes following data of calculations:

- input data,
- calculation of characteristic temperatures of the temperature field,
- heat balance, a) heat exchange with environment, b) heat input by the thermoplastics, c) heat exchange with the heat exchange medium,
- calculation of the size of the heat exchange channels,
- determination of thermal characteristics of the heat exchange device and of the pump duty.

Based on this algorithm a program for a large computer was composed. This program will be shown to visitors on request.

P-12. DETERMINATION OF THE STRUCTURE OF THE THERMOPLASTICS INJECTION MOULDING CYCLE BY THE RATIO DELAY STUDY METHOD

I. ČATIĆ, I. BELAMARIĆ*, M. CAR** and J. BOSANAC***

Faculty of Mechanical Engineering and Shipbuilding, Department of Technology, Scientific Field „Polymer Processing“, Zagreb, Tvornica olovaka, Zagreb, Department of Organization**, Faculty of Mechanical Engineering and Shipbuilding, Zagreb*

In a thermoplastics processing workshop the share of technological time in the injection moulding cycle was determined by the Ratio Delay Study Method (RDSM). 14 of the total of 40 injection moulding machines in the workshop were

selected for the study. They were situated in a line. All measurements were done according to the RDSM rules. The following times, as elements of productive time were analysed: preparatory-finishing, technological and auxiliary. The technological time was split in: mould closing, approaching of the nozzle, injection and maintaining pressure, plastification, nozzle, return additional moulding cooling time, mould opening and machine ejection of the moulding from the cavity. Based on 12,581 observations we arrived to the following conclusions: Theoretically, the additional moulding cooling time may be equal to zero. In all investigations the share of this time amounted to even more than 60%; thus it could be concluded that the additional cooling time was too long that the moulding was cooled with a too short maintaining pressure. By an additional theoretical analysis it was concluded that the cycle in one working place was too long for 12 seconds, while in the other overtime amounted to 15 seconds. Similar experiences are registered in other countries also, indicating that theory and practice are not linked to each other, since it is today possible to determine the required cooling time for mouldings with great precision. A detailed analysis of the other times indicated that significant improvements are possible, for example by the optimalization of maintaining pressure, time of the regulation of the plastification process etc. By applying the RDSM a number of faults in operating plants may be discovered. This method should be applied separately for every workshop, because even the same production may differ significantly from plant to plant.

*** Now: INA-Petrokemija, Kutina

P-13. DETERMINATION OF SHARE OF LOSSES IN INJECTION MOULDING OF THERMOPLASTICS BY THE RATIO DELAY STUDY METHOD

I. ČATIĆ, I. BELAMARIĆ*, M. CAR** and K. PINTAR

Faculty of Mechanical Engineering and Shipbuilding, Department of Technology, Scientific Field „Polymer Processing“, Zagreb, Tvornica olovaka, Zagreb, and Department of Organization**, Faculty of Mechanical Engineering and Shpbuilding, Zagreb*

Every manufacturer is interested in cost reduction, especially of costs due to losses. In an injection moulding workshop with approximately 40 injection moulding machines the structure of losses was investigated by the Ratio Delay Study Method (RDSM). The study was carried on for one month and 11,232 observations were made. The structure of the observed losses was as follows:

— unplanned losses	21.24%
— planned losses	9.25%
— injection moulding machine damage	4.25%
— mould damage	25.53%
— system losses (breaks)	17.79%
— others	21.93%
	Total 100.00%

The above structure shows that the productive time could be essentially increased by better mould maintenance and reducing the time for their installation. In the contrary, injection moulding machines are very reliable. Some economy could be achieved by working without breaks (system losses) and reducing sick-leaves, official and private obligations and by increased discipline.

P-14. DETERMINATION OF SHARE OF LOSSES IN THERMOPLASTICS INJECTION MOULDING BY THE MARKOV PROCESS

I. ČATIĆ, I. BELAMARIĆ*, N. ŠAKIĆ** and S. SERDAREVIĆ

Faculty of Mechanical Engineering and Shipbuilding, Department of Technology, Scientific Field „Polymer Processing“, Zagreb, Tvornica olovaka, Zagreb, and Department of Organization**, Faculty of Mechanical Engineering and Shipbuilding, Zagreb*

The share of losses in the total available time of production units was determined by the Markov Process. Data required for the matrix composition were derived by a recorder. The recorder registered seven various activities. Readings were taken every 10 minutes and the share of particular loss groups was calculated. The loss groups were defined in the summary „Determination of the structure of the Thermoplastics Injection Moulding Cycle by the Ratio Delay Study Method“. In the present work we tested the Markov Process for the loss study, since by this method results should be obtainable in a shorter time than by the RDSM. Results are showing a good coincidence of both methods. Since all results were compared with those registered by a continuous recorder, the additional value of both methods was confirmed also. Nevertheless, a more detailed study of the applicability of the Markov process not only for one plastics processing technique but for all other material processing will be necessary.

P-15. APPLICATION OF PVC OBTAINED IN BULK AND IN SUSPENSION WITH LOW K-VALUES IN FORMULATING VINYL-ASBESTOS TILES

B. JORDANOVA and C. KRŽALOVSKA

Department of Research and Control of Materials, OHIS, Skopje

The subject of our investigation was the use of PVC obtained in bulk and in suspension as a partial substitute for copolymers, and their influence on physical and mechanical properties of vinyl-asbestos floor tiles. Two samples of PVC were taken for investigation: MO 560 and SO 581. The ratio of copolymers and PVC was varied and physical and mechanical properties, such as hardness, dimensional stability and abrasion investigated. The results obtained indicate which of the two types of PVC could be used, and in which ratio to the copolymer, to obtain satisfactory physical and mechanical properties.

P-16 . MODIFICATION OF RIGID POLYVINYL CHLORIDE PROCESSING CHARACTERISTICS

V. MITROVIĆ, M. RAVLIĆ, M. KULIĆ* and Z. HELL

*JUGOVINIL, Plastics and Chemical Products Factory, K. Sućurac and *DINA, Petrochemical Complex in Development, Rijeka*

Ever increasing use of processing aids in providing easier processing and higher output of rigid polyvinyl chloride requires a more detailed study and development of laboratory methods in predicting processability. In this case the application of the planned experiments method increases research efficiency. By the method of factorial experiment of the second order, actions and interactions

of processing aid (e.g. poly-alpha-methylstyrene) as well as of external and internal lubricants on responses of interest have been examined. The experiments have been carried out on a Brabender Plasticorder, and results reported here have been presented as parameters which predetermine improvements in processing. The analysis of regression functions confirmed previously available experimental results. For example, higher level of processing aid and internal lubricant reduces the fusion time of the compound, while the external lubricant has the opposite effect. However, the influence of external lubricant is obviously more effective than the influence of processing aid. The most outstanding mutual influence is between both types of lubricants. By using an optimal combination of processing aid and both types of lubricants the fusion time as well as other important parameters can be selected and controlled. Study of appropriate relations in using processing aids contributes not only to obtain important data on rheological and heat properties of rigid polyvinyl chloride compounds aiming to predetermine their processing characteristics, but also to regulate possibly these properties even during formulation development.

P-17. INFLUENCE OF ADHERENTS TO PVC-PLASTISOLES FOR SYNTHETIC BASES

G. KALINIKOVA, G. DIKA and V. JANEKU

OHIS, Organic Chemical Industry, Skopje

Considering the fact that PVC layers - plastisoles do not have a satisfactory connecting strength with tissues made of synthetic fibres such as polyamide, polyacrylonitrile and polyester, it is necessary to add an agent to achieve a better connection. Only in this way is the needed solid connection between PVC and the tissue obtained. The experimental part includes examination of factors affecting the strength of the connection, such as quantity of adherent, connection layer, choice of stabilizer and of the tissue (polyesters or polyamides).

P-18. MODIFICATION OF LOW DENSITY POLYETHYLENE WITH ELASTOMERS

B. VAJSMAN, E. FELBINGER and Z. JANOVIĆ

INA, Institute of Research and Development, Zagreb

The influence of type and quantity of the added elastomer on the mechanical and rheological properties of low density polyethylene was investigated. The elastomer component was a copolymer of ethylene and propylene (EPDM), and a thermoplastic rubber on the basis of butadiene and styrene. The process of mixing was done in the melt, in the plastograph at 180°C during 10 minutes. The increase of the values of elongation, environmental stress cracking and impact strength for thus modified polyethylene was found in comparison with the corresponding values for the low density polyethylene used. The effect of MFI-values of each component on the mechanical and rheological properties of modified polyethylene was investigated, considering the compatibility of the components used.

P-19. BIODEGRADABLE FILLERS IN LOW DENSITY POLYETHYLENE**M. MLINAC** and I. MUNJKO*INA-OKI, Zagreb*

The communication deals with examination of fourty types of low density polyethylene filled with biodegradable fillers. The examination of degration was made under laboratory conditions in humus, algae and fungi cultures. The analysis included mechanical properties, weight loss, melt flow rate and intrinsic viscosity. The results show considerable differences in the degradation rate in relation to biodegradable fillers and type of media.

P-20. POSSIBILITIES OF REGENERATION AND USE OF DIRTY PE WASTE SHEETS

V. MUSIL and B. PREGRAD

High School of Economy and Commerce, Department of Technology, Maribor

From a larger research program one example is summarized, which gives the survey of basic operations in the technological process of regeneration of dirty PE waste sheets as secondary raw materials. The comparative advantages of the use of agglomerate or regranulate are shown and the results of the mechanical and thermal characteristics are disscused.

P-21. A METHOD FOR DETERMINATION OF THE INFLUENCE OF ADJUSTABLE PLANT PARAMETERS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE BLOWN FILMS

I. ČATIĆ, I. ŠIROVIĆ*, N. CVJETIČANIN**, D. PETROVIĆ***

Faculty of Mechanical Engineering and Shipbuilding, Department of Technology, Scientific field „Processing of Polymers“, Zagreb, and INA-OKI, OOUR Zagrebplast, Zagreb*

Experiments were made to determine the influence of adjustable plant parameters on the mechanical properties of polyethylene blown films: tensile strength and elongation at break. Experiments were performed on 1-50-24.2 and 1-38-21.6 extruders with LDPE (OKITEN F-21-1) with a melt flow index (MFI) of 2-2.4 g/10 min with densities ranging from 0.9190 to 0.9195 g/cm³. Based on published data and a inquiry of ten specialists, a list of potentially influential adjustable plant parameters was compiled. Four series of experiments were performed, as follows:

1. a fractioned $\frac{1}{8} 2^6$ experiment plan with the following parameters:
heater temperature, screw rpm, blow ratio, take-off rate, cooling air quantity, MFI, to determine the four most important parameters;
2. a complete quantitative factorial 2^4 experiment plan with parameters determined to be the most important by the experiment plan $\frac{1}{8} 2^6$: heater temperature, screw rpm, blow ratio, MFI;

3. a complete quantitative factorial 2³ experiment plan with the following parameters: take-off rate, blow ratio, cooling air quantity;
4. a complete quantitative factorial 2⁵ experiment plan with the following parameters: heater temperature, screw rpm, blow ratio, take-off rate, frost line height.

Experimental results were subjected to variation analysis, by which not only the individual influences but also the interactions of the tested parameters and the magnitude of experimental errors were detected.

** Now: „Rade Končar“, Zagreb, *** Now: „Krušik“ Valjevo.

P-22. THE INFLUENCE OF ADJUSTABLE PLANT PARAMETERS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF BLOWN POLYETHYLENE FILM

I. ŠIROVIĆ

INA-OKI, OOUR Zagrebplast, Zagreb

The influence of adjustable plant parameters on the tensile strength and elongation at break of blown PE films was analyzed. The following parameters were determined to be influential: heater temperature, screw rpm, blow ratio, take-off rate, cooling air quantity, cooling air temperature, frost line height, the interaction of the above-mentioned parameters.

- 1) By increasing the heater temperature, the tensile strength decreases and the elongation at break increases. This is due to a more intensive relaxation because at higher melt temperatures the relaxation time is longer.
- 2) By increasing the screw rpm, the extrusion line output increases and the melt carries increased heat when leaving the mold. By increasing the screw rpm, a more intensive relaxation occurs resulting in a tensile strength decrease and an increase of the elongation at break.
- 3) By increasing the blow ratio, a more intensive stretching of the PE blown film occurs, leading to a stronger molecular orientation and to a tensile strength increase, as well as a decrease of the elongation at break.
- 4) The take-off rate increase has the same effect as the blow ratio increase.
- 5) By increasing the cooling air rate after achieving the solidification point, i.e., the predetermined height of the frost line, the film is cooled down more rapidly to the environmental temperature and relaxation is reduced. The same occurs when the cooling air temperature is varied, a lower cooling air temperature favors the cooling rate.
- 6) The relaxation is stronger when the height of the frost line is increased, resulting in a tensile strength decrease and an elongation at break increase.
- 7) A number of significant interactions of the influential factors were found which have not yet published in the available literature. The influence of these interactions is fundamentally explained by the characteristic mechanism of individual adjustable parameters.

P-23. THE INFLUENCE OF PHYSICAL MODIFICATION OF POLY-PROPYLENE FIBRES ON THE PROPERTIES AND BEHAVIOUR DURING MANUFACTURING

M. D. NIKOLIĆ and S. I. MATIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Textile Department, Belgrade

The influence of cross-sectional shape alteration through strain degree on the behaviour during manufacturing and usage of polypropylene fibres was examined. An investigation of geometrical and mechanical properties in the course of mechanical manufacturing of forming of needled nonwovens was carried out, in order to establish a relationship with parameters of cross-section.

P-24. THE INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT ON THE WATER ABSORPTION AND WRINKLE-RECOVERY OF WOOL

S. MATIĆ, V. MIJOVIĆ and M. NIKOLIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Department of Textile Technology, Belgrade

The wrinkle-recovery of wool can be greatly improved by heating wool at constant temperature and humidity and then slowly cooling it, which means that heat annealing takes place. The improved wrinkle-recovery of wool depends on the severity of the heating treatment, and also the effect of wetting in water is in connection with the heating process. The purpose of this investigation was to draw attention to the changes in water absorption, after the wool samples are subjected to heat annealing, and to relate these changes in sorption behaviour to wrinkling properties of wool knitted fabrics. The fabrics used were wool plain-knitted fabrics made from several types of Yugoslav wools in the range of 24—36 μm diameter. Wrinkle-recovery measurements of annealed and annealed-wet-pressed samples were made on knitted fabrics of all types of presented wools.

P-25. INVESTIGATION OF THE CARBONIZATION PROCESS OF DOMESTIC CELLULOSE FELT

V. LOLIĆ*, M. POLOVINA, LJ. RADOVIĆ, LJ. ĐURIČIĆ, and S. MARINKOVIĆ

**Chemical Industry „Zorka“, Šabac, and Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade — Vinča*

The behaviour of domestic regenerated cellulose raw materials in the carbonization process was investigated, with the aim to develop carbon fibres suitable for high temperature insulators. The influence of the atmosphere on the course of carbonization was studied, as well as the effect of thermal treatment up to 900°C on the char yield and properties of the products.

P-26. INFLUENCE OF ADDITIVES ON THE THERMAL DECOMPOSITION OF CELLULOSE

M. POLOVINA, LJ. RADOVIĆ, LJ. ĐURIČIĆ, V. LOLIĆ* and S. MARINKOVIĆ

*Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade—Vinča, and *Chemical Industry „Zorka“, Šabac*

The influence of Zn, Ca, Al, Fe and NH_3 chlorides on cellulose felt thermal decomposition has been investigated in inert atmosphere, by using TGA and DTA methods. It has been found that the char yield was influenced by the sort

and concentration of additives, and that in some cases an increase of 83% was achieved as compared to pure felt without additives. Furthermore, by adding chlorides, the characteristic critical temperature interval of pure cellulose thermal decomposition has been extended. TGA and DTA results have shown different types of chemical reactions during the thermal decomposition, and could give some information on the mechanism taking place.

P-27. INVESTIGATION OF FLOCCULATION EFFICIENCY OF A FLOCCULANT SYNTHESIZED IN OHIS, ON AN ASBESTOS-CEMENT SUSPENSION

C. KRSTEVA and V. MILEVSKA

OHIS, Research Institute, Skopje

The water soluble polymer-flocculant for flocculation of mineral suspensions is synthesized in the Research Institute of OHIS. Three types of solutions of polymers are prepared: cationic, anionic and nonionic. Extensive research has been carried out in order to investigate their efficiency with many types of mineral suspensions. The results of the research of flocculation efficiency of the anionic polymer asbestos-cement suspension will be presented in this communication. The suspension for examination has been received from SONO, Tuzla.

P-28. PRODUCTION OF PRINTING FORMS BASED ON POLYMER MATERIALS

S. JOVANOVIĆ and N. NASKOVSKI

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade

Application of polymer materials in the printing industry is already well known, especially in the printing form production. Results concerning development and production of the high printing forms, based on „liquid polymers“, are presented.

P-29. IMPREGNATION OF ASBESTOS-CEMENT WITH COPOLYMERS OF STYRENE AND POLYFUNCTIONAL METHACRYLATES

B. HABIČ i V. KOSI

Boris Kidrič Institute of Chemistry, Ljubljana

The laboratory research on impregnation of thin asbestos-cement sheets with mixtures of styrene and methacrylate-type crosslinking agents and the following „in situ“ thermal-catalytic polymerization has shown that in this way the properties of asbestos-cement could be modified approximately to the same extent and at similar conditions as when using methyl methacrylate. This way the expenditures are considerably lowered. The polymerization lasted about 6h, the impregnated asbestos-cement being immersed in concentrated water solution of CaCl_2 at a temperature of 70—90°C. As a polymerization catalyst, $\alpha\alpha'$ -azobis-isobutyronitrile showed better properties than benzoyl-peroxide. Following the mentioned process to about 7—11% uptake of polymer, the properties of asbestos-cement were improved, for instance: flexural strength increased for about 70—80%, resistance against 0.5 N HCl increased 5 times or more, water absorption after

48 hrs decreased 20—30 times. The monomer loss during the improvement process was substantially lowered when using CaCl_2 solution as polymerization bath instead of pure water.

P-30. APPLICATION OF GLASS FILLED THERMOSETS IN PRODUCTION OF DRIVING GEARS FOR MIDVOLTAGE ELECTRICAL APPARATUS

N. CVJETIČANIN

„Rade Končar“, RO Elektrouredaji - Borongaj, Zagreb

High standards in selection of the isolating materials for the manufacturing of the driving rods for the midvoltage circuit breakers mechanisms are required because of good dynamic endurance and good insulating characteristics. The function of the driving gears manufactured by compression moulding is to transfer the drive torque accumulated in the spring-type mechanism of the midvoltage circuit breaker, in order to close or break electrical circuit. According to the requests mentioned above, the glass filled thermoset obtained on the basis of the diallylphthalate with forty per cent of glass phase is selected. The impact endurance of the products has been examined on an improvised Charpy machine adjusted to the form and shape of the rod. Thus, the amounts of the impact strength were measured. In eight per cent of the cases rupture takes place on wider part of the rod, although this point is situated in an area where the dimension of the cross-section is maximal. Inspecting the surface of the rupture, it is possible to notice good, homogeneous structure in the peripheric area and increased unhomogeneity in the middle part. Examination of the identical rod in casted version (epoxy resin) has confirmed the expectation that the rods with homogeneous structure are breaking always in the predictable area of the critical cross-section. This example is showing that it is necessary to pay extra attention to the construction of polymer products. One of the important factors — wall dimensions might, in case of uncorrect selection cause troubles either by lowering the product's quality or in unnecessary loses of material, same as appearance of higher production costs caused by extended processing cycles. The example of the more acceptable construction of the product will be explained.

P-31. SYNTHETIC CONCRETES BASED ON POLYESTER RESINS

M. BRENESEL, M. SAMARDŽIJA and Z. VALL

HINS, Novi Sad

Synthetic concretes play an increasing role in civil engineering owing to their outstanding properties and the ease of fabrication. The properties of polyester concretes depend on the structure of resins as well as on the type, quantity and the grain size of the filler. The communication deals with a consideration of the relation of the structure and properties of the resins and the influence of the resin/filler ratio on the concrete characteristics and technological properties. Synthetic materials for protection and repair of concrete constructions, compounds for binding of prefabricated panels and compounds for the manufacture of wall and floor tiles are also considered. Advantages and disadvantages of the synthetic concretes in comparison with the traditional ones are shown. Their advantage at exploitation in aggressive environments is pointed out.

P-32. INFLUENCE OF THE PRESENCE OF ANTIOXIDANTS ON MECHANICAL PROPERTIES OF GAMMA-IRRADIATED LOW DENSITY POLYETHYLENE

O. GAL¹, LJ. NOVAKOVIĆ² and D. BABIĆ¹

¹„Boris Kidrič“ Institute of Nuclear Sciences, Vinča — Belgrade, and ²Cable Industry „Moša Pijade“, Svetozarevo

Changes of mechanical properties of low density polyethylene containing antioxidants are followed after irradiation by ⁶⁰Co gamma rays. The influence of the nature and the content of these additives on the changes observed is discussed for doses of the 10 Mrad order.

SECTION IV. NATURAL MACROMOLECULES — BIOPOLYMERS

SECTION LECTURE

THE REACTIVITY OF PROTEIN SURFACES: CHEMICAL AND PHYSICO-CHEMICAL REACTIVITY OF PROTEINS AT THE PROTEIN/SOLVENT INTERFACE

VLADIMIR LESKOVAC

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, Novi Sad

The principal biological function of proteins comprises their catalytic power driving almost all biological reactions in a specific manner. The catalytic power of proteins resides in specific areas on their surfaces, but these specific areas are often influenced by a protein molecule as a whole. Thus, the protein molecule as a whole acts as a catalyst, while the catalyzed reactions are taking place on specific areas at the protein/solvent interface.

We have distinguished four types of specific areas on protein surface, of biological importance: (a) the surface of a protein as a whole, (b) the active sites (c) the regulatory sites, and (d) the sites for the association of the oligomeric enzymes and multienzyme complexes. The surface reactivity of a protein molecule as a whole was manifested in the isoenzymic heterogeneity of plant esterases, serving as genetic tool. The active sites of enzymes were characterized by labelling the essential amino acids in the following enzymes: cysteinyl and histidyl residues in malate and alcohol dehydrogenase, methionyl residues in malate dehydrogenase, and tryptophyl residues in invertase and Sorangium proteases. The sites for the association of the self-associating enzyme glutamate dehydrogenase were investigated by a specific ligand, ethidium bromide.

It has been shown that the concept of a whole enzyme molecule acting regulatory upon the catalytic site applies for yeast alcohol dehydrogenase. The topography of the catalytic site of yeast alcohol dehydrogenase was investigated by means of the equilibrium binding of the coenzyme and the substrate, and the state and reactivity of zinc atoms within its active site with the chelator 1,10-phenanthroline. This oligomeric enzyme behaves in catalysis as 'half-the-sites active' enzyme, with only one half of its catalytic sites being active at a time, probably due to the negative co-operativity with respect to substrates. The properties of an enzyme molecule as a whole were manifested in Sorangium proteases, by assessing a conformational change in these enzymes by means of the chemical and physico-chemical methods.

In addition to enzymes, the surface reactivity of much larger and more complex biological structures in subcellular organelles were investigated. The surface reactivity of liver mitochondria and liver microsomes towards bipyridylum ions, substituted nitro-furans and phenothiazines, appears to follow the same general concept outlined above for the enzymes.

B-1. POLYACRYLAMIDE AS A CATALYST CARRIER

Đ. VASIĆ-RAČKI, E. PAJC and I. EŠKINJA

Faculty of Technology, University of Zagreb, Zagreb

Polyacrylamide is prepared, activated with glutardialdehyde, and coated with enzyme alcohol dehydrogenase. It is shown that activity of this enzymatic catalyst depends on properties of the polyacrylamide carrier.

B-2. STUDY OF ENZYME IMMOBILIZATION AND KINETICS OF ENZYMIC REACTION CATALYZED BY IMMOBILIZED GLUCOAMYLASE. II.

M. JANJIĆ, A. GELINEO, V. VANDEL, V. ĐERMANOVIĆ, M. MILOSAVLJEVIĆ

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

The properties of microcrystalline cellulose have been investigated regarding its applicability as a support for the enzyme immobilization. The first part involved the preparation of the metal (Ti, Sn) — support complex and the second — its coupling to the enzyme, i.e. glucoamylase. The kinetics of reaction catalyzed by immobilized glucoamylase has been studied, by comparing to the kinetics of the reaction catalyzed by free enzyme and enzyme entrapped in the polyacrylamide gel, respectively.

B-3. QUANTUM MECHANICAL CHARACTERISTICS OF THE ACTIVE CENTRE OF A REGULATORY BIOPOLYMER AND ITS RELATION TO THE SUBSTRATE

J. G. VASSILIEVA-POPOVA, R. L. PAVLOV, I. K. MECHEV, I. V. ZLATANOV, P. P' CHUKNIYSKI and I. M. MLADENOV

Central Biophysics Laboratory, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria

With respect to the further understanding of the proposed by us resonance theory of the recognition process a quantum mechanical study of the active centre of the lysozyme and D-glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase and their substrates was carried out. The modified by us extended Hückel LCAO-MO method was used for the estimation of the parameters of the molecular diagram. On the basis of the study performed, the resonance in the quantum mechanical parameters between the active centre of the enzyme and its substrate has been discussed. A principle analogy between the active-centre-substrate recognition and receptor-chemical signal recognition has been suggested.

B-4. DETERMINATION OF α -AMYLASE ACTIVITY IN WHEAT SORTS OF VOJVODINA

D. ŠTAJNER, O. GAŠIĆ, and S. VUKELIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, Novi Sad

Alpha-amylase activities of kernels of 15 healthy wheat sorts of Vojvodina were determined, as well as of four samples of infected wheat, the so called „dark-germed wheat“. One method yielded activities ranging from 2.9 to 15.1 (1:5 ratio), while another gave results between 29 and 114 U/l (1:3.8 ratio). Activities of the infected wheats were 2 to 3 times higher.

B-5. FRACTIONATION OF PROTEINS FROM THE WHEAT SORT NOVOSADSKA RANA-1

I. ADAMOV, R. DRAŠKOVIĆ and R. HALAŠI

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

The wheat sort NS Rana-1 is one among the more widespread sorts raised in Vojvodina. The communication deals with the isolation of albumins, globulins, and the wheat prolamin — gliadin from it. For gliadin isolation a modified method

was used. From the wheat fraction of purified proteins, by further separation by gel-filtration on Sephadex, subfractions were obtained. Their interrelations were calculated from the elution curves.

B-6. INFLUENCE OF CALCIUM HARDNESS OF THE UTILIZATION OF STARCH IN ETHYL ALCOHOL PRODUCTION

D. PEJIN and R. RAZMOVSKI

Institute of Microbiological Processes and Applied Chemistry, Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

The ethanol production process without overboiling was examined. It was found that the use of Termamil 60L and Spiritamylase SAN gives very satisfactory results in respect to the utilization degree of corn starch in view of the alcohol yield. The influence of the temporary and permanent hardness of water in the same process was also investigated. A calcium carbonate hardness of 5° to 15°N has no negative influence on the starch utilization in respect to the alcohol yield. A hardness of 20°N decreases the utilization for 4.1% in comparison with a run where distilled water was used. Calcium sulphate hardness has an unfavourable effect. Samples with 5° to 15°N show a decreased utilization of starch. Water of 20°N (CaSO₄) did not show a difference compared to a run with distilled water.

B-7. ENZYMATIC DEGRADATION OF CELLULOSE

LJ. MAJDANAC, J. JAKŠEVAC and J. ĐORĐEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Changes of the structure of linters as a result of the action of the crude cellulase complex of *Trichoderma viride* were investigated. Ten cellulolytic fungi were previously tested for relative cellulolytic activity according to the method of Rautel and Cowling. It has come out that *T. viride* was the most active mold. It was grown in liquid salt medium with lactose, peptone and Tween 80, at 30°C during 7 days. The activity of the C₁ component of the cellulase complex was determined on the Avicel-pH-101 and the activity of the C₂ component of the enzyme complex on the 1% solution of the carboxymethylcellulose. The linters samples were treated with crude cellulase complex for different time intervals at 50°C. Changes of the cellulase treated samples were determined by the infrared absorption spectra and X-ray diffractograms as well as by the degree of polymerization. Reductive sugar, produced as a result of enzymatic activity, was also measured.

B-8. THE CHANGES OF THE WOOD CELL WALL ACCESSIBILITY DURING DIFFERENT TREATMENTS

S. SMILJANSKI, S. STANKOVIĆ and S. ĐURIĆ

Faculty of Technology, Novi Sad, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, and Faculty of Mining and Geology, Belgrade

Different treatments in processings of wood and pulp result in numerous modifications of the cell wall representing a system of lignin-carbohydrate macromolecules with a highly developed microcapillary structure. These modifications

influence physical and chemical properties of the cell wall. In this work dependence of the degree of desincrustation and other modifications of the cell wall, on its accessibility and reactivity in different wood and pulp processings have been investigated. The hard wood and the hard wood dissolving pulps have been examined. The „unaccessible water“, infrared absorption, x-ray diffraction and absorption of water vapour method have been applied. Comparative analysis of the data obtained by applying the above methods enables also finding out relationships between obtained values and the additional changes of the supermolecular cell wall structure that occur under the conditions of the applied techniques. As the „unaccessible water“ in the wood and pulp is determined in the swollen state, additional changes are avoided (this is not the case with the other applied techniques), so that the results of the comparative analysis are of a wider significance.

B-9. INTERACTION OF ALPHA-s CASEIN FROM SHEEP MILK WITH RENNIN

G. TANEV

Institute for Animal Breeding, Sofia-Kostinbrod, Bulgaria

A crude α_s -casein prepared according the procedure of Hipp *et al.* (1952), from Black head Pleven's sheep milk, was purified by ion exchange chromatography on a column (4 × 20) of DEAE Sephadex A-50 with Imidazole-HCl buffer, pH 7.0, containing 3.3 M urea and 1 ml 2-mercaptoethanol per litre. It was used a gradient from 0.1 to 0.4 M NaCl. The purified α_s -casein was hydrolysed with pure rennin prepared according to Tanev *et al.* (1974), a substrate/enzyme ratio 1:50 being used. Aliquots were taken at 0.5, 1, 2, 4, 8, 15, 30, 60, 120, 240 min. and 24 h. The results of PAA electrophoresis showed that after 60 and 120 min. hydrolysis α_s -casein had separated into 3 fractions, and in course of time the faster one changed its intensity. All new fractions have electrophoretic mobility greater than the parent α_s -casein. The supernatant, obtained after precipitation with 2% TCA showed a raising $E_{280\text{ nm}}^{1\text{ cm}}$ nm from 30 to 240 min. hydrolysis. That is in agreement with the results of electrophoretic separations.

B-10. THE INFLUENCE OF BORON AND MOLYBDENUM ON THE COMPOSITION AND THE RELATION OF ALBUMIN FRACTIONS FROM THE SOYBEAN OF STILL SORT

R. HALAŠI, I. ADAMOV and N. LISUL

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

It is known from the literature that microelements have an influence on the protein biosynthesis. The influence of fertilization with various doses of boron and molybdenum on the amounts of albumin and the globulin fractions in soybean seed has been investigated. The albumin and globulin have been extracted in native state and purified. By the method of gel-filtration on Sephadex, above mentioned fractions have been further separated to subfractions. The molecular masses of obtained subfractions have been determined approximately.

B-11. THE EFFECT OF SUBSTRATES ON THE ASSOCIATION EQUILIBRIUM OF D-GLYCERALDEHYDE-3-PHOSPHATE DEHYDROGENASE SUBUNITS

S. LAKATOS and P. ZÁVODSZKY

Enzymology Department, Institute of Biochemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary

The concentration dependence of the number- and weight-average molecular weights of tetrameric D-glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase was determined in high speed sedimentation equilibrium experiments. The apoenzyme dissociates into subunits at 5°C in the 50—500 µg/ml concentration range. The system can be described in terms of a monomer-dimer-tetramer equilibrium. Under 50 µg/ml enzyme concentration the monomer is predominant. — In the presence of all substrates required for the enzymic reaction the active enzyme sediments in the tetrameric form, even at 2—10 µg/ml enzyme concentration, as measured in analytical band centrifugation experiments. The active front carries the total amount of activity introduced into the ultracentrifuge cell. — The saturation of all four coenzyme binding sites with NAD displaces the subunit association equilibrium and only the tetramer can be detected between 50 and 500 µg/ml concentrations as obtained by high speed sedimentation equilibrium experiments. The other substrates — glyceraldehyde-3-phosphate, inorganic phosphate — also cause a slight shift towards association, but this effect is not comparable to that of NAD. The coenzyme promotes the association of subunits, thereby generating the active tetrameric form even at extremely low protein concentration.

B-12. INVESTIGATIONS OF HYDROXYLASE ENZYME SYSTEM IN FUNGI *Dematiaceae* sp. M-202

V. ŠOŠKIĆ, M. KIDRIČ, J. PETROVIĆ* and R. JANKOV

*Faculty of Science, University of Belgrade, and *Institute of Biological Research „Simiša Stanković“, Beograd*

Microorganisms *Dematiaceae* sp. M-202 are known to hydroxylate steroid hormones. When incubated with these fungi, 3,17-diketones of androstane series transform to products having hydroxyl-groups at 6-beta, 7-alpha, 11-beta or 14-alpha positions, suggesting the presence of hydroxylase activities in the fungi. In this work we describe a procedure for isolation and partial purification of *Dematiaceae* hydroxylases, determination of their activities as well as the optimal conditions for their *in vitro* action.

B-13. INTRACTION OF SUBSTITUTED NITRO-FURANES WITH MICE LIVER MICROSOMERS

V. LESKOVAC, M. POPOVIĆ and S. TRIVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, Novi Sad

The interaction of two substituted nitrofurans of pharmacological interest — nitrofurantoin [N-(5-nitro-2-furfuryliden-)-1-aminohydantoin] and nitrofurazone (5-nitro-2-furaldehyde-semicarbazone) — with mice liver microsomes was investigated. Both substances are able to enhance the NADPH- and NADH-dependent oxygen consumption of microsomes, and the activity of NADPH-

-cytochrome *c* reductase of microsomes, *in vitro*. For nitrofurantoin and nitrofurazone, an apparent K_m of 0.73 and 0.08 mM were observed for the enhancement of NADPH-dependent oxygen consumption, respectively; this probably indicates the binding of both substances to the same binding site, but with different affinities. An apparent K_m of 0.78 mM was observed for the enhancement of NADPH-cytochrome *c* activity by nitrofurantoin. For nitrofurantoin, an apparent K_m of 4.5 mM was observed for the enhancement of NADH-dependent oxygen consumption. The extent of reduction of cytochrome b_5 by NADH was identical in the presence and in the absence of nitrofurantoin, in aerobic and anaerobic conditions. The identity of both K_m , for the NADPH-dependent oxygen consumption and the enzyme activity, indicates that the flavoprotein NADPH-cytochrome *c* reductase is the site of interaction of nitrofurantoin with liver microsomes.

B-14. PARAQUAT — A SPECIFIC ACTIVATOR OF SUCCINATE DEHYDROGENASE IN FUNCTIONALLY INTACT MICE LIVER MITOCHONDRIA

V. LESKOVAC, S. TRIVIĆ, M. POPOVIĆ and Z. SCHMIDT

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, Novi Sad

A bipyridilium compound paraquat influences specifically the respiration of functionally intact mice liver mitochondria *in vitro*. The high concentration of paraquat (4 mM) has little influence on mitochondria respiring on α -ketoglutarate+malate, while a similar concentration strongly increases the rate of respiration on succinate. In the above mentioned concentration range (0—4 mM), paraquat has only a slight influence on the respiratory control and the ADP/O-ratio of mitochondria respiring on α -ketoglutarate+malate. On the other hand, the respiration rates in the State 3 of respiration are slightly increased (30%), while the respiration rates in the State 4 are strongly increased (300—400%) in mitochondria respiring on succinate. The ADP/O-ratio on succinate is only slightly effected by paraquat, while the respiration control decreases strongly (from 7 to 1.5) with increasing concentrations of paraquat. The rate of oxygen consumption in the State 4 of respiration on succinate in the presence of paraquat increases non-competitively with respect to succinate. Since the bipyridilium ion does not seem to penetrate the inner mitochondrial membrane, its selective action indicates a specific binding on the outer face of the inner mitochondrial membrane, thus exerting indirectly (allosterically) a strong influence upon the membrane-bound succinate dehydrogenase.

B-15. THE MECHANISM OF HAEMOLYSIS OF PORCINE ERYTHROCYTES BY DIGITONINE

D. PERIČIN and V. LESKOVAC

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, Novi Sad

The mechanism of digitonine-induced haemolysis of porcine erythrocytes was investigated by measuring the kinetics of potassium leakage with an ion-selective electrode. The mechanism of haemolysis was postulated to consist of a reversible binding of digitonine to erythrocyte membrane in an activated complex, followed by a rate-limiting decay of the complex into stable degradation products.

A large free energy of activations is required for the formation of the activated complex ($\Delta G^+ = 76$ kJ/mol), and a negative standard free energy change for the over-all process ($\Delta G^\circ = -28$ to -35 kJ/mol; $0^\circ - 39^\circ$). A transition temperature at 26° is indicated, probably related to the transport of digitonine across the membrane and the 'melting' of specific structures in the membrane.

B-16. CHARACTERIZATION OF SATELLITE DEOXYRIBONUCLEIC ACIDS (DNA) OF SOME HIGHER PLANTS

M. KIDRIČ, J. PETROVIĆ* and M. NEŠKOVIĆ

*Faculty of Science, University of Belgrade and *Institute of Biological Research „Simiša Stanković“, Beograd*

The fact that nuclear and mitochondrial DNAs differ in nucleotide composition from other classes of these biomacromolecules makes it possible to separate them roughly by column chromatography on methylated albumin-kieselguhr. Further investigations including thermal denaturation of DNAs on hydroxyl-apatite columns showed that the proportion and the ratio of main DNA and other classes of DNA depend not only on the tissue, but also on the differentiation stage and conditions of plant material. Determinations of nucleotide compositions of different DNA classes on the basis of their melting points showed that the investigated plants do contain satellite fractions of DNA, and confirmed our earlier data suggesting that the ratio of these satellite fractions and main nuclear and mitochondrial DNA is dependent on the differentiation stage.

B-17. RATIO OF MAIN-NUCLEAR DEOXYRIBONUCLEIC ACID (DNA) TO OTHER CLASSES OF THESE MACROMOLECULES IN THE FUNGI *Dematiaceae sp. M-202* DURING THEIR DEVELOPMENT

M. KIDRIČ, V. ŠOŠKIĆ, J. PETROVIĆ* and R. JANKOV

*Faculty of Science, University of Belgrade and *Institute of Biological Research „Simiša Stanković“, Beograd*

Total deoxyribonucleic acids isolated from microorganisms *Dematiaceae sp. M-202* at different developmental stages have been separated by column chromatography on the basis of differences in their base compositions, i.e. melting points. The results obtained show that the abundance and the ratio of main-nuclear DNA to other DNA classes differ depending on the differentiation stage as well as of the cultivation condition used.

B-18. INFLUENCE OF ETHANOL ON THE ABILITY OF PHENYLALANYL-tRNA SYNTHETASES OF BAKER'S YEAST (*SACCHAROMYCES CEREVISIAE*) TO AMINOACYLATE tRNA

A. BEČAREVIĆ, S. GRUJIĆ, S. KEVREŠAN, J. KANDRAČ and R. KASTORI

Faculty of Technology, Faculty of Science, and Agricultural Faculty, Novi Sad University, Novi Sad

We have already established that the RNA biosynthesis in yeast cells cultivated in the presence of 11.5 vol % of ethanol is disturbed. Other authors have shown that the protein synthesis was affected in the liver and brain cells of rats, treated chronically by ethanol. The mechanism of these disturbances is unknown,

therefore we have studied the ability of enzymes, aminoacyl-tRNA synthetases, involved in the first stage of complex processes of protein biosynthesis, to catalyze aminoacylation of transfer ribonucleic acids (tRNA), i.e. aminoacylate phenylalanyl-tRNA. We have also followed the ability of phenylalanyl-tRNA synthetases from the cells of baker's yeast cultivated under standard conditions (designated as DTN) and the enzyme from cells cultivated in the presence of 11.5 vol % of ethanol (designated as DTE), to catalyze the formation of phenylalanyl-tRNA. Phenylalanyl-tRNA from baker's yeast cells cultivated in DTN and DTE conditions were used as substrates and as well as ^{14}C -labelled phenylalanyl (276 mCi/mM). Michaelis constants were determined as well as the maximum reaction rates. According to the obtained kinetic parameters (K_m and V_{max}) phenylalanyl-tRNA synthetases from DTN and DTE, one may conclude that there is the possibility of ethanol influence on the structural changes both of enzymes and tRNA.

B-19. INFLUENCE OF INDOLEACETIC ACID AND 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID ON THE INCORPORATION OF ^3H -ADENOSINE IN PARTICULAR TYPES OF RIBONUCLEIC ACIDS OF MAIZE SEEDLINGS

A. BEĆAREVIĆ, S. GRUJIĆ, S. KEVREŠAN, R. TODOROVIĆ, J. KANDRAČ
and R. KASTORI

Faculty of Technology and Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

It is well known that both endogenous and exogenous plant hormones affect biochemical processes in plant cells. Taking this into account we have undertaken investigations on the influence of a single endogenous hormone, indoleacetic acid (IAA), and a single exogenous one, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), on the incorporation of precursor of ribonucleic acids (RNA), ^3H -adenosine, in particular types of RNA. RNA were isolated from maize seedlings, three days old, by the phenol-detergent method, while their separation was carried out by polyacrylamide gel electrophoresis. The obtained results indicate that the investigated hormones affect variously the incorporation of ^3H -adenosine into particular types of RNA.

B-20. BIOSYNTHESIS OF THE INFORMATION RIBONUCLEIC ACID UNDER THE INFLUENCE OF INDOLEACETIC ACID OF YOUNG MAIZE PLANTS

A. BEĆAREVIĆ, S. GRUJIĆ, S. KEVREŠAN, R. TODOROVIĆ, J. KANDRAČ
and R. KASTORI

Faculty of Technology, Faculty of Science, and Agricultural Faculty, Novi Sad

Many laboratories are working on the explanation of the role of plant hormones, as for example indoleacetic acid (IAA), in the regulation of particular processes in plants. Namely it is known that plant hormones, depending on concentration, affect stimulatory or inhibitory some physiological processes as biomass increase, or the increase of cell volume, etc. Taking into account the fact that the mentioned changes are the result of biosynthetic processes, we have initiated investigations of the influence of various concentrations of IAA on the biosynthesis of information ribonucleic acid (iRNA). As the most of iRNA were modified after transcription by poly(A)-segments, we have used affinity chromatography on

poly(U)-sepharose 4B in order to separate them from the other types of RNA. It was established that the investigated concentrations of IAA in incubation medium affect variously the particular iRNA populations.

B-21. THE FERTILIZATION INFLUENCE ON THE COMPOSITION, RELATION AND THE MOLECULAR MASSES OF FRACTIONS IN THE MAIZE HYBRID NS SC-6666

R. HALAŠI, I. ADAMOV and S. MEDAKOVIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, Novi Sad

The influence of fertilization by various doses of NPK fertilizer on the composition and relation of alubin, globulin and the maize fractions of prolamine-zein in the grain of single hybride NS 6666 was investigated. The alubins, globulins, zeins and glutenins in the native state were isolated. The method of zein and glutenin isolation from one weight amount was modified. The isolated fractions of albumin, globulin and zein were further separated by means of gel-filtarion to subfractions, while the amount of glutenin was determined quantitatively. The percentage composition of obtained sub fractions from the elution diagram was calculated. The approximate molecular masses of separated subfractions were obtained as well.

ИНДЕКС АУТОРА СИМПОЗИЈУМА

- | | |
|--|--|
| <p>Адамов И. 72, 95, 97, 101
 Александрович П. (Alexandrovich P.) 67
 Алексова В. 59, 68
 Андоновски А. 70
 Андреис М. 65, 65, 73
 Анжур И. 57</p> <p>Бабић Д. 92
 Бан Н. 53
 Безјак А. 63
 Беламарић И. 84, 85, 85
 Бећаревић А. 100, 100, 101
 Богдановић В. 54
 Борић О. 71
 Босанац Ј. 84
 Бравар М. 53, 57, 74, 75
 Братко Д. 70
 Бренесел М. 92
 Будински Ј. 63</p> <p>Вајсман Б. 87
 Вал З. (Vall Z.) 92
 Ванђел В. 94
 Василијева-Попова Ј. Г. 94
 Васић-Рачки Ђ. 94
 Векли З. 62, 65, 65, 73, 73
 Велић М. 78
 Величковић Ј. 56, 56, 69
 Визовшек И. 53, 57
 Влахи В. (Vlachy V.) 69
 Воргић Ц. 72
 Врховац Љ. 56
 Вукелић С. 94
 Вуковић Р. 58, 67, 67, 73</p> <p>Гал О. 76
 Гал Ф. (Gaál F.) 52</p> | <p>Гашић О. 92, 94
 Глекнер Г. (Glöckner G.) 21
 Гмајнић И. 66, 66
 Ѓњатовић В. 72
 Голубовска С. 64
 Граовац А. 72
 Грујић С. 100, 100, 101</p> <p>Дабо М. 79
 Дворник И. 59
 Дивјаковић В. 63
 Дика Г. 86
 Димитријевић С. 75
 Докић П. 64
 Долар Д. 69, 70
 Драшковић Р. 94
 Дураковић Г. 75</p> <p>Баковић Љ. 29, 64
 Ђелинео А. 94
 Ђермановић В. 94
 Ђонлагић Ј. 52
 Ђорђевић Б. 54
 Ђорђевић Ј. 95
 Ђорђевић К. 71
 Ђурић С. 96
 Ђуричић Љ. 90, 90</p> <p>Ешкиња И. 94</p> <p>Заводски П. (Závodszy P.) 97
 Зелић Б. 82</p> |
|--|--|

Зелински В. (Zielinski V.), 65
 Златанов И. 94
 Зозук Ј. 74

Илић Љ. 71
 Индоф Ј. 80

Јакшевац Ј. 95
 Јанеку В. 86
 Јанић М. 94
 Јанков П. 97, 100
 Јанковић З. 87
 Јаћовић М. 52, 59
 Јанчулева Ј. 59, 68
 Јовановић С. 54, 55, 55, 71, 90
 Јорданова Б. 85
 Јошевска О. 52
 Јошеска Н. 57, 68
 Јурјашевич М.
 Јурјашевић С. 65, 65

Калиникова Г. 86
 Қандрач Ј. 100, 101
 Қатовић З. 53
 Караш Ф. (Karasz F.) 67, 67
 Кастори Р. 100, 101
 Кеврешан С. 100, 101
 Қидрич М. 97, 99, 100
 Ковачевић В. 66, 74
 Ковачевић Д. 71
 Ковачевић Ђ. 83
 Қовачић Т. 75
 Қовачичек Б. 69

Конингсвелд Р. (Koningsveld R.) 5
 Коњар З. 79
 Коњевић Ж. 84
 Кореника Ц. 59
 Коругић Љ. 59
 Қосановић Ђ. 55, 55
 Қосева С. 58
 Коси В. 91
 Қоџоман Н. 82
 Крић З. 54

Крстева Ц. 90
 Крстић Д. 76
 Кржаловска Ц. 64, 85
 Кулић М. 85
 Кунст Б. 68, 69
 Курешевић В. 58

Ладински Б. 58
 Лазаревска В. 68
 Лакатош С. (Lakatos Zs.) 97
 Лапање С. 53
 Ленц Р. (Lenz R. W.) 52
 Лесковац В. 93, 98, 98, 99
 Лескошек И. 74
 Лисул Н. 97
 Лолић В. 90

Магуд А. 53, 71
 Мајданац Љ. 95
 Мајце В. 79
 Малавашич Т. 53
 Маринковић С. 90, 90
 Матић С. 89, 89
 Мечев И. 94
 Медаковић С. 101
 Меић З. 73
 Мекнајт В. Ј. (Macknight W. J.) 67, 67
 Менцер Х. 68, 71
 Мешић Ц. 63, 64
 Мијовић В. 89
 Милевска В. 90
 Милосављевић М. 94
 Митровић В. 86
 Мишев Т. 53
 Младенов И. 94
 Млинац М. 87
 Муњко И. 87
 Мусил В. 87

Насковски Н. 90
 Нешковић М. 99
 Николић М. 80, 89
 Новаковић Љ. 92

Огненова И. 59
 Осредкар У. 57

Павлов Р. 94
 Пајц Е. 94
 Пејин Д. 95, 100
 Перичин Д. 99
 Петрес Ј. 74
 Петровић Д. 88
 Петровић З. 52, 63, 63, 64
 Петровић Ј. 81, 81, 97, 99, 100
 Петров И. 52
 Петров Ђ. 51, 57
 Пингар К. 85
 Плавшић М. 56, 69
 Половина М. 90, 90
 Поповић Д. 60
 Поповић М. 98, 98
 Поповић Р. Г. 81, 81
 Поповић Р. С. 81, 81
 Преград Б. 87
 Премовић П. 76
 Пренцов С. 60
 Пфајфер М. 54

Равлић М. 86
 Радовић Љ. 90, 90
 Радосављевић С. 74
 Размовски Р. 95
 Рандић М. 72
 Раногајец Ф. 59
 Рек В. 75
 Рекалић В. 74
 Решнер А. 79 (Reschner A.) 80, 83
 Ризовска В. 59
 Роје У. 75
 Ролих Ј. (Rolich J.) 57

Сабо Т. (Szabo T.) 80
 Самарција М. 60, 92
 Сердаревић С. 85
 Скледар Ш. 65
 Смиљански С. 96
 Смолчић-Жердик З. 80

Совиљ В. 64
 Станисављевић М. 54
 Станковић Р. 55
 Станковић С. 96
 Старчевић Б. 71
 Стоиљковић Д. 54

Танев Г. 96
 Тасић А. 54
 Тенц-Поповић М. 74
 Теодосијевић Љ. 60
 Тодоровић Р. 100, 101
 Тољанић Д. 83
 Тривић С. 98, 98
 Тринајстић Н. 72
 Трпчевска Д. 68

Ћосева С., в. Косева С.

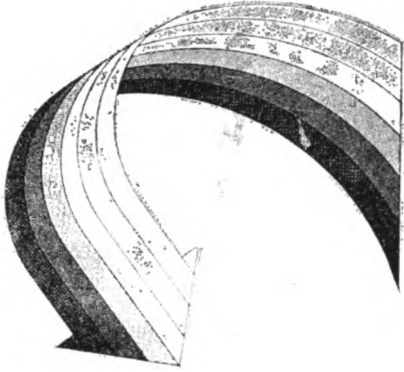
Фелбингер Е. 87
 Филиповић Ј. 56
 Флеш Д. 58, 83
 Флеш М. 74

Хабић Б. 91
 Халаши Р. 72, 76, 95, 97
 Халаши Т. 76, 101
 Хале И. (Halle I.) 65, 65
 Хаџе Д. 66, 66, 74
 Хел З. (Hell Z.) 86

Цар М. 84, 85
 Цвјетичанин Н. 88, 91

Чатић И. 77, 79, 82, 82, 83, 83, 84, 84,
 85, 85, 88

Шакић Н. 85
 Шебеник А. 61
 Шерцер М. 80
 Шимунић Т. 80, 83
 Шировић И. 88, 88
 Шмит З. (Schmidt Z.) 98
 Шмит И. 63, 98
 Шошкић В. 97, 100
 Шпехар З. 66
 Штајнер Д. 94
 Шуштерић З. 79



ŠIROK ASORTIMAN DENIJAŽE,
DOBRA SPECIFIČNA SVOJSTVA,
DUŽINE VLASKA I VELIKA
PALETA BOJA

malon[®]

AKRILNO VLAKNO

DOBRA SPECIFIČNA SVOJSTVA, ŠIROK ASORTIMAN
DENIJAŽE, DUŽINE VLASKA I VELIKA PALETA BOJA
OMOGUĆUJU MALON VLAKNU ŠIROKU PRIMENU
U TEKSTILNOJ INDUSTRIJI, KAKO 100% TAKO I U
MEŠAVINAMA S DRUGIM VRSTAMA PRIRODNIH
I HEMIJSKIH VLAKANA.



ORGANSKO HEMIJSKA INDUSTRIJA

**»NAUM NAUMOVSKI
—BORČE« — SKOPJE**

OOOR — FABRIKA ZA PROIZVODNJU
POLIAKRILNOG VLAKNA



HEMIJSKA INDUSTRIJA
PANČEVO
SLOŽENA ORGANIZACIJA
UDRUŽENOG RADA

КРАТАК ПРИКАЗ СОУР ХЕМИЈСКЕ ИНДУСТРИЈЕ „ПАНЧЕВО“, ПАНЧЕВО (ХИП) СА ПОСЕБНИМ ОСВРТОМ НА РАДНУ ЗАЈЕДНИЦУ „РАЗВОЈ И ИНЖЕЊЕРИНГ“

СОУР Хемиска индустрија „Панчево“, Панчево је најстарија петхомијска индустрија у Југославији и у исто време, највећи произвођач минералних ђубрива и полимера. Фабрика се развила у фазама у индустријској зони Панчева, на левој обали Дунава. Хемиска индустрија „Панчево“ удаљена је од Београда 16 km. Сместена је на идеалној локацији у непосредној близини важнијих друмских, железничких и водених путева. Пловни канал, дуг два километра, повезује фабрику са Дунавом и обезбеђује најекономичнији превоз финалних производа и сировина. Хемиска индустрија „Панчево“, је лоцирана у центру потрошачког подручја својих производа.

Изградња Хемijske индустрије „Панчево“ почела је крајем 1959. године.

СОУР Хемиска индустрија „Панчево“ има у свом саставу Радне организације и Радне заједнице које имају следеће производне капацитете или пословну оријентацију:

Р. О. „АЗОТАРА“

„Азотара“ је започела са производњом 1962. год. Све до 1969. год. производња је била ограничена на један производ кречни амонијумнитрат (KAN).

У другој фази развоја „постројења прве фазе“ су проширена и изграђена су нова за производњу комплексних ђубрива и карбамида. Са овако проширеним асортиманом „Азотара“ од 1969. год. има следеће производне капацитете (у метричким тонама годишње):

— Амонијак	300 000
— Азотна киселина (рачунато на 100 ⁰ /о)	330 000
— KAN са 27 ⁰ /о N	450 000
— NPK ђубрива	250—400 000
— Карбамид са 46 ⁰ /о N	100 000
— Азотни раствори са 41 ⁰ /о N	41 000
— Технички гасови (синтезни гас, анхидровани амонијак, течни CO ₂ , аргон за заваривање)	

У току је даље проширивање Р. О. „Азотаре“ изградњом новог амонијака од 300 000 t/год. са прерадом у карбамид и NPK-а ђубрива, KAN и азотне растворе.

Р. О. „ПЕТРОХЕМИЈА“

После завршетка друге фазе развоја „Азотаре“ 1969. године постало је јасно да наш будући развој треба да буде оријентисан на Петрохемију. Захтев тржишта је наметнуо производни програм.

Програм олефинског комплекса ХИП-а базира се на капацитету етилена од 200 000 t/год.

Годишњи производни капацитети олефинског комплекса су (t/год.):

— Етилен	200 000
— Пропилен	85 000
— Хлор	65 000
— Каустична сода	73 000
— Винилхлорид	100 000
— PVC-прах	40 000
— Полиетилен (висока густина)	50 000
— Полиетилен (ниска густина)	45 000

Олефински комплекс је у завршној фази изградње. Постројења PVC-а и PEvg-а су у раду. Стартовање осталих постројења очекује се крајем 1978. год.

Р. О. „ХИПЛАСТ“

„Хиппласт“ бави се индустријском производњом од пластичних маса и гуме. У блиској будућности обим производње износиће (t/год.):

— PVC	30 000
— Полиетилен в.г.	18 000
— Полиетилен н.г.	9 000
— Полипропилен	3 000

Р.О. „ПЕТРООПРЕМА“

„Петроопрема“ бави се израдом, ремонтом и одржавањем процесне опреме. Даље, изводи инвестиционе и друге радове; бави се пројектовањем, конструкцијом и израдом делова опреме, судова под притиском, измењивача топлоте итд.

Р.О. „КИБЕРНЕТСКИ ЦЕНТАР“

„Кибернетски центар“ бави се кибернетизацијом пословања и процеса. Врши обраду података на пословном и процесном рачунару.

Р.О. „ТРАНСПОРТ“

„Транспорт“ бави се вршењем транспортних услуга.

Р.О. „ДРУШТВЕНА ИСХРАНА“

„Друштвена исхрана“ бави се припремањем и дистрибуцијом топлог и хладног obroка.

Р.О. „ЗВЕЗДА“

„Звезда“ бави се производњом: уљаних боја, лакова, фирниса, цинковог оксида, вештачких смола, разређивача, дисперзионих боја, штампарских боја, боја за пластичне масе (мастербечева).

Р.З. „КОМЕРЦИЈАЛА“

„Комерцијала“ бави се обезбеђењем извоза производа удружених Радних организација, као и увоз сировина и репродукционог материјала, опреме, резервних делова као и комплетних постројења.

Р.З. „ЗАЈЕДНИЧКЕ СЛУЖБЕ“

„Заједничке службе“ баве се сагласно утврђеним пословима од заједничког интереса за радне организације у саставу здружене организације.

Р.З. „ЗАШТИТА“ ЗА ЛОКАЦИЈУ ПАНЧЕВО

„Заштита“ бави се, на локацији Панчева, општим пословима, ватрогасним, обезбеђењем, пословима заштите на раду.

Р.З. „РАЗВОЈ И ИНЖЕЊЕРИНГ“ ХЕМИЈСКЕ ИНДУСТРИЈЕ „ПАНЧЕВО“

Хемијска индустрија „ПАНЧЕВО“ преко своје Р.З. РАЗВОЈ И ИНЖЕЊЕРИНГ“ може да пружи услуге партнерима како у земљи тако и иностранству из области програмирања развоја, израде инжењеринга и реализације програма.

За обављање ових задатака, обезбеђена је одговарајућа организација. Треба нагласити да Хемијска индустрија „Панчево“ располаже са врло искусним и квалификованим особљем, које омогућава реализацију модерне организације по структури и ефикасности на подручју делатности развоја, инжењеринга и реализације програма развоја хемијске индустрије.

Основна делатност СЕКТОРА ЗА РАЗВОЈ треба да омогући најбољу оријентацију у политици програмирања развоја.

Ове интелектуалне услуге могу се поделити на следећи начин:

А. Базно њрелиминарно истраживање и студије

- Прелиминарне истраживачке студије.
- Прелиминарно лабораторијско истраживање.
- Прелиминарна анализа тржишта (као и подлога за пројекте).
- Прелиминарне техничко-економске студије.

Б. Студије, планирање и пројектовање

- Студија појединих подручја хемијске индустрије.
- Планирање и програмирање.
- Пројектовање.
- Одабирање инспекција и испитивање материјала и опреме.
- Техничка, економска и финансијска процена пројекта.

Основна делатност СЕКТОРА ЗА ИНЖЕЊЕРИНГ:

- Израда прелиминарног и детаљног инжењеринга.
- Прорачуни апарата, опреме, постројења на подручју процесног инжењерства.
- Израда студија, анализа прелиминарног пројекта и решења за снабдевање енергијом.
- Кооперација са домаћим и страним партнерима у вези послова инжењеринга за изградњу постројења.
- Вршење свих врста техничких консултација.

Основна делатност СЕКТОРА ЗА ИЗГРАДЊУ је следећа:

- Обезбеђење извођачких радова: грађевинских радова, машинских, електричних радова, радова на инструментацији, изолацији, против корозије и специјалних радова.
- Припрема за стартовање, симулацију процеса и стартовање постројења.
- Организација обуке кадрова.

За све послове које преузима Хемијска индустрија „ПАНЧЕВО“ преко свог РАЗВОЈА И ИНЖЕЊЕРИНГА, чије обављање захтева ангажовање неколико сектора, биће одређен главни координатор послова. Основна функција координатора је да организује обављање послова од стране одређене радне групе.

HINIS -MUŠKA KOZMETIKA



BACKENBART
eksklusive



KOLEKCIJA ZA NEGOVANOG, SAVREMENOG MUŠKARCA

- PENUŠAVA KREMA ZA BRIJANJE
- KOLONSKA VODA
- DEODORANT STIK
- LOSION POSLE BRIJANJA
- KREMA POSLE BRIJANJA
- SUVIVITABIL ZA NEGU KOSE
- PENA ZA BRIJANJE
- DEODORANT SPRAY
- TOALETNI SAPUN

PROIZVODI: OOUR „KEMIKALIJA“

**HINS**

**„ХИНС“ ХЕМИЈСКА ИНДУСТРИЈА
НОВИ САД
ИНДУСТРИЈА ХЕМИЈСКИХ, ПЛА-
СТИЧНИХ И КОЗМЕТИЧКИХ
ПРОИЗВОДА УУ 21000 НОВИ САД,
Индустриска зона бб**

Радна организација „ХИНС“ настала је пре 107 година: 1871. године, у Новом Саду је основана прва новосадска сапунџијска задруга.

Од 1918. године, почиње производња прашкова (детергената).

Од 1925. године производе се средства за домаћинство, козметички препарати.

Од 1935. године почиње производња електроматеријала од бакелита-пластичних маса.

Од 1960. године Хемијска индустрија Нови Сад почиње интензивни развој захваљујући освајању нових технологија, нових синтеза у индустријским размерама и нових капацитета.

„ХИНС“ данас, располаже следећим производним капацитетима:

1. Производња детергената	24.000 t/год.
2. Производња сапуна	14.000 t/год.
3. Производња козметике	1.500 t/год.
4. Производња формалдехида 37 ⁰ /о	10.000 t/год.
5. Производња незасићених полиест. смола	3.000 t/год.
6. Производња помоћних средстава за индустрију	4.000 t/год.
7. Производња средстава за прање и чишћење	2.000 t/год.
8. Производња антифриза	2.000 t/год.
9. Прерада термопласта	2.500 t/год.
10. Прерада дуропласта	2.500 t/год.

Данас, велика привредна кућа „ХИНС“ Хемијска индустрија, то је породица од 7 основних организација удруженог рада и 2 радне заједнице, а имају следећу делатност:

- ООУР „АЛУБУС“ производи масне киселине, глицерин, полуфабрикате за сапуне, сапуне и пераћа средства.
- ООУР „ДЕТЕРГАЛ“ производи детергенте за машинско и ручно прање, оплемењиваче и остала средства за прање.
- ООУР „ЕМАНИТ“ прерађује термопласте бризгањем, дувањем пресовањем и врши прераду дуропласта за индустрију и широку потрошњу.
- ООУР „ЕВАЛ“ синтетизује незасићене полиестарске смоле и прерађује их у стаклом ојачане производе за грађевинарство (вал плоче и елементе), и елементе за остале индустрије.
- ООУР „ИДОЛ“ производи средства за чишћење и одржавање у домаћинству, аутокозметику, антифриз, формалин, карбамидна лепила и помоћна средства за индустрију.
- ООУР „КЕМИКАЛИЈА“ производи козметичке препарате од шампона свих врста до фризерске и декоративне козметике.
- ООУР „HINS-COMMERCE“ бави се обезбеђењем пласмана робе на домаћем и иностраном тржишту као и увоза сировине и репро-материјала удружених ООУР-а.

Сутра, изградњом започетих капацитета, проширењем постојећих и почетком градње планираних капацитета базе органске хемије „ХИНС“ треба да прерасте у сложenu радну организацију која поред прерађивачких капацитета, ће имати и базе капацитете петрохемије. Како ће доћи до повезивања производње базних хемикалија и прераде истих у једној сложеној радној организацији, те ће „ХИНС“ и даље бити једна од водећих организација из ове области у Југославији.

ИНСТИТУТ ЗА ПЕТРОХЕМИЈУ, ГАС, НАФТУ И ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО

ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ, НОВИ САД

Као ООУР Технолошког факултета у Новом Саду, Институт се бави образовањем кадрова, научним радом и трансфером знања у оквиру сарадње са привредом.

У својој делатности Институт обухвата следећа усмерења:

- полимери
- нафта и гас
- примарни и секундарни петрохемијски производи
- катализа
- хемијско инжењерство
- неоргански материјали
- рачунски центар

У сарадњи са индустријом стварају се одговарајући профили кадрова свих научних области за нове и будуће фабрике из ових области.

Институт у оквиру трансфера врши консалтинг услуге приликом избора опреме, уходавања и усавршавања производње, врши испитивање квалитета и ради на развоју нових типова материјала—нарочито из домена полимера. Израђује инвестиционе програме из петрохемије, развија нове типове катализатора и врши симулацију процеса и обраду података на рачунарима.

Институт, као први овакве врсте код нас, попуњава празнину која се до сада осећала на овом пољу науке и привреде.



НОВОСАДСКА ФАБРИКА КАБЕЛА
„Н О В К А Б Е Л“
21000 НОВИ САД

Индустријска зона бб, Поштански фах 199, Централа (021) 20-199 Telex 14157 YU НКABEL,
Телеграм: NOVKABEL

Новосадска фабрика кабела је најстарији произвођач каблова и проводника у Југославији. Основана је 1922. године и за 56. година постојања развила се у савремено опремљену фабрику са широким асортиманом производа из области кабловске, металуршке и производње челичних ужади.

Радни људи „НОВКАБЕЛ“-а самоуправно су организовани у РО „НОВКАБЕЛ“ коју чини:
седам ООУР и шест РЗ

ПРОИЗВОДНИ ПРОГРАМ:

1. Пластичне масе за изоловање и плаштирање каблова и проводника.
2. Енергетски проводници са изолацијом и плаштом од пластичних маса и еластомера.
3. Енергетски сигнално-командни каблови, за радне напоне од 1 до 35 kV.
4. Тешки савитљиви каблови са изолацијом и плаштом од еластомера.
5. Телекомуникациони каблови са изолацијом од папира и полиетилена.
6. Динамо жица округла и профилисана.
7. Ужад за надземне водове.
8. Металуршки производи од бакра и бакарних легура.
9. Челична ужад разних конструкција и димензија.



НОВОСАДСКА ФАБРИКА КАБЕЛА
„Н О В К А Б Е Л“
21000 НОВИ САД

Индустријска зона 66, Поштански фах 199, Централа (021) 20-199 Telex 14157 YU NKABEL,
Телеграм: NOVKABEL

ОВОМ ПРИЛИКОМ ООУР ПЛАСТКАБЕЛ ПОСЕБНО ВАС ЖЕЛИ УПОЗНАТИ
СА ПРОИЗВОДЊОМ ГРАНУЛАТА НА БАЗИ ПОЛИЕТИЛЕНА И PVC

ООУР ПЛАСТКАБЕЛ је прва и за сада једина ООУР у Југославији која производи изо-
лациони умрежљиви полиетилен (XLPE) за 1 kV каблове и проводнике и то:

- умрежљиви полиетилен пуњен са чађи
- умрежљиви полиетилен пуњен са белим минералним пунилима

ИЗОЛАЦИОНИ PVC ГРАНУЛАТ:

- за 1 kV каблове и проводнике
- за 10 kV каблове
- за повишене радне температуре (до 105°C)
- за ниске радне температуре (до —50°C)
- за повишеном термичком стабилности

ПЛАШТЕВСКИ PVC ГРАНУЛАТ:

- све типове плаштовског гранулата

Поред наведених типова у могућности смо да произведемо и друге типове PVC гра-
нулата према захтеву купца.

Производња се обавља континуално на модерној опреми уз врло добру контролу
процеса.

Савремено опремљена полуиндустријска, електро-механичка и хемијска лабораторија
су још једна гаранција квалитета наведених производа.



НОВОСАДСКА ФАБРИКА КАБЕЛА
„Н О В К А Б Е Л“
21000 НОВИ САД

Индустријска зона 66, Поштански фах 199, Централа (021) 20-199 Telex 14157 YU NKABEL,
Телеграм: NOVKABEL

ООУР ПЛАСТКАБЕЛ

ПРОИЗВОДИ:

1. PVC гранулате за изоловање и плаштирање каблова и проводника.
2. Умрежљиви полиетилен за изоловање каблова и проводника.
3. Енергетске проводнике и каблове за називни напон до 1 kV са изолацијом од термопластичних и термостабилних маса за развод и дистрибуцију електричне енергије.
4. Енергетске каблове за називни напон 10, 20 и 35 kV са термопластичном изолацијом за дистрибуцију и магистрални развод електричне енергије.
5. Специјалне енергетске каблове за рударство грађевинарство и индустрију.
6. Савитљиве проводнике за кућне апарате.
7. Проводнике и каблове за специјалне примене у истраживачкој делатности, мрежној техници и сл.

ООУР ПЛАСТКАБЕЛ опремљена је најсавременијом опремом и технологијом. Велики део својих производа ООУР Пласткабел извози у европске и ваневропске земље. Производња је усклађена са домаћим и иностраним стандардима.

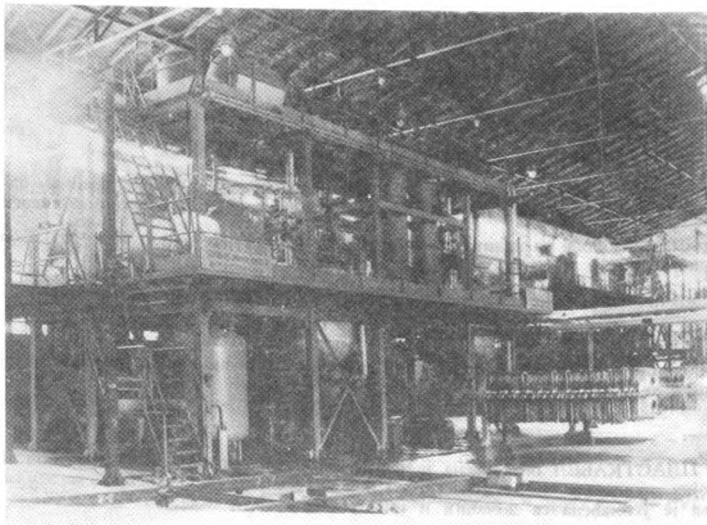
Хемијска  индустрија
„ЗОРКА“ ШАПЦ

40 ГОДИНА РАДА

Ове, 1978, године „Зорка“ слави четири деценије успешне производне делатности. Од мале фабрике са неколико десетина тона производа и 250 запослених у 1938. години до гиганта каква је „Зорка“ данас. Настала у предвечерје Другог светског рата „Зорка“ доживљава свој пун процват и напредак тек после ослобођења земље. Лоцирана у 7 општина и 2 републике она данас заузима високо место у целокупној југословенској индустрији. Она даје и велики допринос мењању и развоју и шире друштвене заједнице и то не само материјалне основе рада, већ и у развоју самоуправних и друштвено-економских односа.

„Зорка“ је као произвођач хемијских и металуршких производа, на првом месту сумпорне киселине, вештачких ђубрива, електролитног цинка и средстава за заштиту биља међу водећим организацијама удруженог рада у Републици Србији, па и у Југославији.

Тако, на пример, од укупне количине сумпорне киселине произведене у Југославији у 1977. години „Зорка“ је произвела 33,1^о/о, од укупних количина фосфорних ђубрива преко 34^о/о. „Зорка“ производи око једне трећине електролитног цинка, а са средствима за заштиту биља подмирује око 40^о/о потреба у земљи.



У 1977. години „Зорка“ је имала око 6^о/о запослених од укупно запослених у хемијској индустрији Југославије или око 20^о/о од укупно запослених у хемијској индустрији на ужој територији Републике Србије.

„ЗОРКА“ — ДАНАС

Хемијска индустрија „Зорка“ у Шапцу је данас сложена организација удруженог рада са врло широким асортиманом производа. То су вештачка ђубрива, неорганске киселине и соли, средства за заштиту биља, боје, лакови и други премази, лекови и фине

хемикалије, прерада пластичних маса, обојена металургија, керамичке плочице, фасадна опека, пирит, цинков и оловни концентрат и др. Дакле, врло разноврсан асортиман, тако да и сам назив „хемијска индустрија“ није више адекватан. Пре би то био хемијско — металуршки и рударски комбинат.

Међутим, иако је садашњи програм „Зорке“ наизглед технолошки неповезан, истина је сасвим другачија. Целокупни садашњи програм је потекао из два извора: сумпорне кнелине и плавог камена, а касније и цинка.

Развој једне производње стварао је простор за развој друге, ова за развој треће итд. Све већи број готових производа трајно је комплексније решење амбалаже за паковање. Надаље, сам по себи се намењаво проблем економичног решења отпадних материјала, одржавање и заштита опреме и постројења итд. а што све у целини даје један органски повезан технолошки и економски процес производње.

По својој првобитној одређености „Зорка“ је производила и испоручивала производе намењене пољопривредној производњи. Касније, у послератном периоду, па све до садашњих дана та првобитна одређеност је и даље присутна, јер је у свим програмима развоја унапређивана и усавршавана. И данас производи „Зорке“ намењени пољопривреди чине око 60% укупне производње. Развојем других производних области, удео ових производа у укупној продукцији ће се релативно смањивати. Међутим, сасвим је сигурно да ће они још дуго бити доминирајући у укупном приходу „Зорке“.

У читавом периоду свога постојања и рада, „Зорка“ је остваривала интензиван развој, позитивне резултате пословања, уз стално побољшавање квалитативних елемената привређивања. Достигнути степен материјалног и друштвено-економског развоја је врло висок.

„Зорка“ је остварила производњу од 1 257 522 тоне у 1977. години, планирала је за 1978. годину 1 427 878 тона, а очекује се производња од 2 140 000 тона до 1980. године. „Зорка“ је имала 5340 радника крајем 1977. године, запошљаваће око 6200 у 1978. години, а очекује 7300 запослених радника до 1980. године.

„Зорка“ користи уграђене капацитете са око 90%. Остварен је укупан приход од 3 266 726 000 динара у 1977. години и планиран за 1978. у износу од 4 424 898 000 динара.

Остварени доходак по раднику је 140 559 динара у 1977. а планиран у износу од 187 508 динара у 1978. години.

Вредност извоза у укупном приходу чини око 30%.

Сваки трећи запослени у „Зорки“ је члан Савеза комуниста, а такође сваки трећи је делегат или члан делегације. Просечна старост запослених је 34 године а што значи да је сваки други радник „Зорке“ рођен у новој Социјалистичкој Југославији. Преко 25% радника „Зорке“ чине чланови Савеза социјалистичке омладине.

Изграђено је око 1800 станова у друштвеној својини. Усвојен је став и обавеза да сваки запослени највише 5 година проведених у „Зорки“ треба имати решено стамбено питање. Преко 2000 радника је уз помоћ колектива изградило сопствене куће.

Квалификациона структура је за сада задовољавајућа, иако ће интензиван развој тражити још веће побољшање. Нови развојни програми, нови, све сложенији технолошки процеси захтеваће и одговарајуће профиле стручних кадрова, специјалиста за вођење такве производње.

РАЗВОЈ

Свака основна организација удруженог рада „Зорке“ има право на равномеран развој у једном дужем временском периоду. При томе свакако ће пресудну улогу имати укупна економија улагања односно ефекти који се од таквог улагања могу очекивати.

У периоду средњорочног плана развоја 1976—1980. године улаже се у развој и инвестиције 6,2 милијарде динара ради модернизације и проширења постојећих капацитета и изградње нових, односно око 1,24 милијарде годишње.

У „Зорки“ се сваке пете године производња повећава за око два пута, укупан приход за 2,5 до 3 пута, а број радника за око 1,5 пута.

Планирана инвестициона улагања у овом периоду преко 6 пута су већа од улагања у претходном петогодишњем периоду.

БУДУЋНОСТ — ШЕСТ ПРОИЗВОДНИХ ОБЛАСТИ

Имајући у виду досадашњи развој, потенцијалне могућности и компаративне предности, основни правци развоја су усмерени на шест производних области и то: хемијска индустрија, обојена металургија, црна металургија (бели лимови), производња и прерада неметала, производња грађевинског материјала, металопрерађивачка делатност.

Будући развој већ освојене производње усмерен је на проширење и модернизацију постојећих и изградњу нових капацитета, интензификацију постојеће технологије, измену структуре производње, даљу дораду и финализацију појединих производа, подизање квалитета производа, побољшавање услова рада, као и заштиту радне и човекове средине. Наставиће се свакако и са освајањем нови производа.

ВИЗИЈА ЗА 2000 ГОДИНУ

Просечан раст производње износио би 8,4⁰/о годишње, док би истовремено укупан приход растао по стопи од 10,3⁰/о годишње.

Према предвиђањима развоја свих области и просечне стопе раста од 8,4⁰/о годишње, у 2000 години планира се укупан обим производње од 8 687 000 тона, а укупан приход 30556 милиона динара.

Вредност једне тоне производа у 2000. години треба да износи 3517 динара (њена вредност у 1975. години била је 2240 динара). Општа карактеристика будуће производње је повећање вредности јединице робе услед све обимнијег преласка на економски вредније робе и производе вишег степена прераде.

INA INDUSTRIJA NAFTE ZAGREB

SLOŽENA ORGANIZACIJA UDRUŽENOG RADA SASTOJI SE OD SLIJEDEĆIH RADNIH ORGANIZACIJA;

INA — NAFTAPLIN ZAGREB

INA — RAFINERIJA NAFTE RIJEKA

INA — RAFINERIJA NAFTE SISAK

INA — RAFINERIJA ZAGREB

INA — NAFTA LENDAVALA

INA — PETROKEMIJA KUTINA

INA — OKI ZAGREB

INA — TRGOVINA NAFTINIM DERIVATIMA ZAGREB

INA — PLIN ZAGREB

INA — INŽENJERING ZAGREB

INA — NAFTOVOD ZAGREB

INA — PETRONAFTA SOLIN

INA — COMMERCE ZAGREB

INA — RZ PF ZAGREB

DINA — PETROKEMIJA u osnivanju RIJEKA

Obavljaju djelatnosti:

Proizvodnja nafte, naftinih derivata, kemikalija, kemijskih i petrokemijskih proizvoda, plastičnih masa, proizvodi iz plastičnih masa namijenjenih građevinarstvu, poljoprivredi, industriji, transportu i ambalažiranju, proizvodnja alata za preradu plastičnih masa. Istražni radovi, projektiranje i inženjering uređaja i objekata naftne industrije u zemlji i inozemstvu. Izvoz — uvoz i prodaja naftinih derivata putem vlastite trgovačke mreže.



Прво домаће полиестарско влакно за текстилну индустрију произведено по технологији америчке фирме DU PONT, највећег светског произвођача овог типа влакна.

Производи: ХЕМАТЕКС — Скопје

Гласник Хемијског друштва Београд је гласило Српској хемијској друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Сагу и Крајевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део шрошкова издања часописа покривен је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемијског друштва Београд објављује оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 80,00 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 400,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

**Редактори ове свеске: ЈОВАН ВЕЛИЧКОВИЋ, ФЕРЕНЦ ГАЛ, и
КАТАРИНА ЂОРЂЕВИЋ**

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

**Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, Д. ДЕЛИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХА-
ИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ,
В. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ**

Редакција

**М. БОГОСЛАВЉЕВИЋ, В. ВАЛГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРА-
ЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК,
М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ,
А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, М. БЕЛАП и В. ПЕЂЕПАНОВИЋ**

СА ДРЖАЈ

Пленарна предавања	5
Изводи радова:	
I. Синтеза и хемијско понашање макромолекула	51
II. Карактерисање макромолекула	61
III. Прерада полимерних материјала	77
IV. Природни макромолекули — биополимери	93
Индекс аутора	155

CONTENTS

Plenary lectures	5
Abstracts of papers:	
I. Synthesis and chemistry of macromolecules	105
II. Characterization of macromolecules	115
III. Polymer processing	130
IV. Natural macromolecules — biopolymers	146
Author index	155

Phys. Sci.
QD
1
S77

Stipska hemijska društva.

GHDBAX 44 (3) 159-235 (1979)
YU-ISSN 0017-194



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

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

КЊИГА 44 VOLUME

СВЕЦКА 3 NO

PHYSICAL SCIENCE
MAR 13 1980
LIBRARY



1979

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

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

L'abonnement annuel à la revue est 50,00 \$ U. S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga“, B. p. 36, 11001 Belgrade, Yougoslavie

The Bulletin de la Société chimique Beograd publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 50.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga“, P. O. Box 36, 11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемичког друштва Београд“ публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 50 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Югословенска книга“, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, 11001 Beograd

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, D. DELIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, V. MIĆOVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV, S. RADOSAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFA NOVIĆ, D. SUNKO, P. TRPINAC, 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, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

Editeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnegie, B. p. 462, YU-11001 Belgrade

AN IMPROVED ALDACTONE SYNTHESIS

MILUTIN STEFANOVIĆ, SLOBODAN MLADENOVIC and BORIS RIHTER

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade,
and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

(Received 11 December 1978)

An improved synthesis of aldactone (SC—9420), a synthetic steroid, has been accomplished. The starting material for this synthesis is dehydroepiandrosterone acetate. An original improvement has been achieved in a step of preparation of the ammonium salt of androlic acid (3) (80% yield), while in the step of canrenone preparation (6) the new reagent — dichlorodicyanobenzoquinone has been employed giving a 35% yield.

Aldactone, γ -lactone of 3-(3-keto-17 β -hydroxy-7 α -acetylthio-4-androstene-17 α -yl)-propionic acid (7, Scheme I), is a synthetic steroid with a potent diuretic activity. This compound has been used over the years in human medicine as a diuretic which blocks the aldosterone activity in the human body according to a principle of competitive inhibition. Owing to a high commercial value of aldactone, the improved solutions for its industrial synthesis are still being sought^{1,2}.

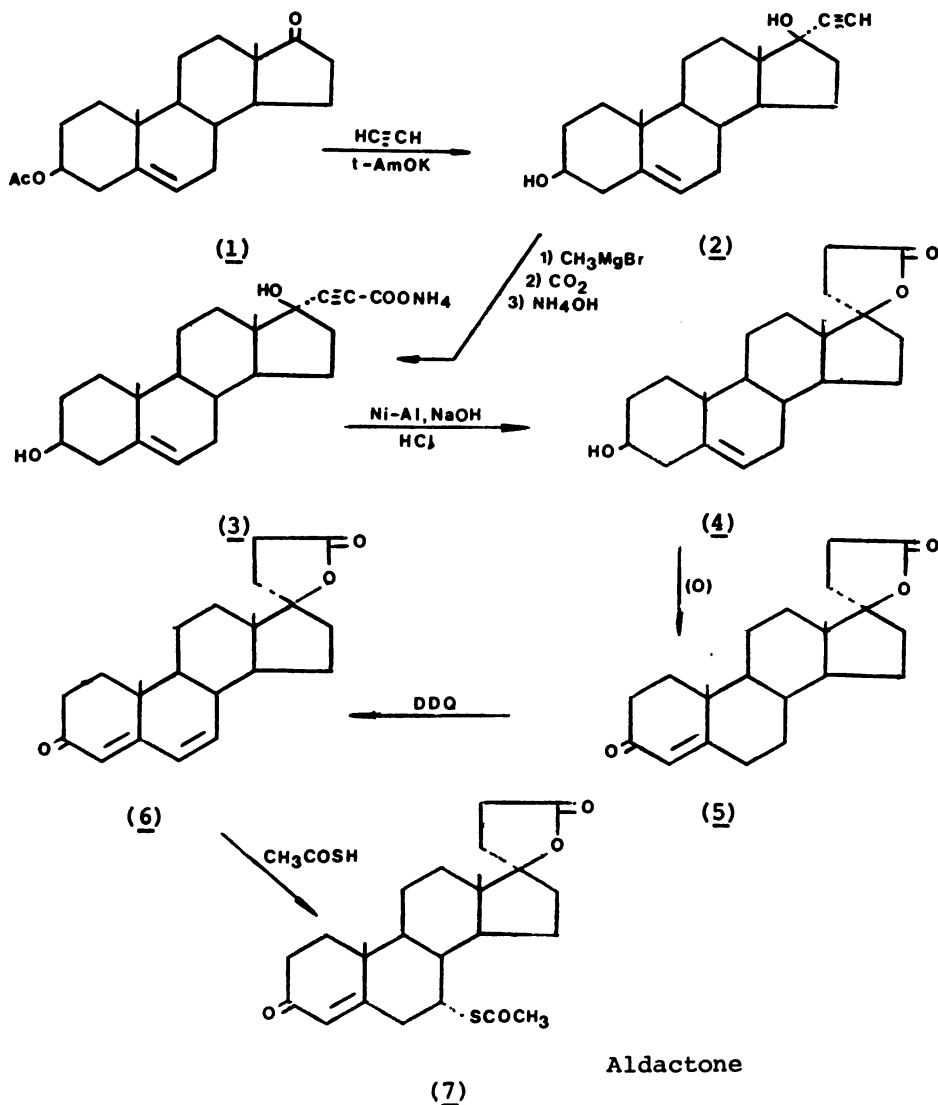
Making use of both the patent literature, concerned with a production of this important lactone, and the first paper dealing with aldactone synthesis³, we have concentrated our efforts to devise our own contribution to the synthesis of this important drug, which could eventually be used as a base for industrial synthesis of aldactone.

Scheme I depicts the synthetic sequence which has been successfully performed in our laboratories:

The starting substance for this synthesis is easily accessible dehydroepiandrosterone acetate (1). By ethynylation of (1) with gaseous acetylene, under basic conditions, with simultaneous hydrolysis of the 3-acetate function, a tertiary ethynyl carbinol at C-17 of the steroid skeleton is obtained. 3 β ,17 β -Dihydroxy-17 α -ethynyl-5-androstene (2) is obtained in an 80% yield.

The main improvement has been achieved in the next carbonation step. The treatment of 17 α -ethynyl-androstendiol (2) with methylmagnesium bromide produces, through the reaction with acidic acetylenic hydrogen, the steroidal Grignard-reagent. The carbonation proceeds through a nucleophilic attack of the steroidal Grignard-reagent onto a carbon atom from carbon dioxide that is being bubbled through the reaction mixture for 24 hours. By destroying the adduct obtained with diluted sulphuric acid, the acetylenic acid (3) separates out as a precipitate. The crude acid is purified by means of precipitation of its ammonium salt with ammonium hydroxide in the saturated tetrahydrofuran solution. The yield of acid (3) is 80% as contrasted to the 45% yield cited in the literature⁴.

In order to explain such a surprisingly high improvement of the yield in this step of the synthesis, we have conducted a comparative study between the reaction parameters used in the known processes⁴ and the ones employed in our experiments. Based on these results, we believe that this improvement can be



(7)
Scheme I

accounted for by the introduction of the following modifications into our experiments: (a) only freshly prepared methylmagnesium bromide is used; (b) the reaction is carried out under strictly anhydrous and inert conditions (nitrogen blanket); and (c) the reaction time for the formation of the steroidal Grignard-

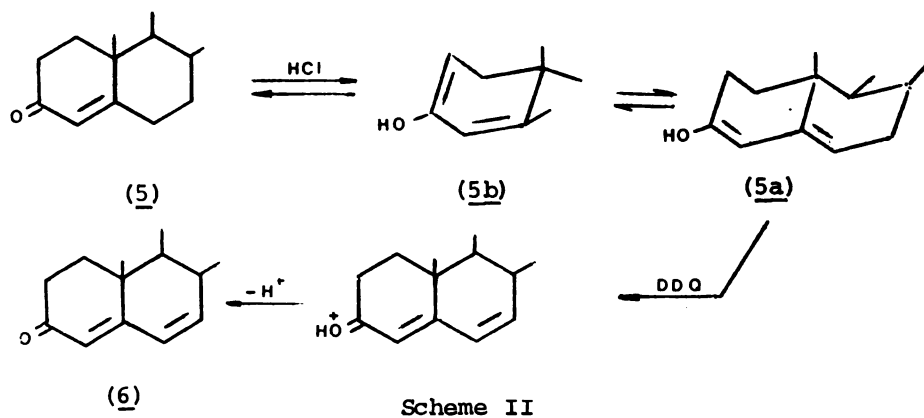
-reagent is prolonged (in fact, the end of the reaction is controlled with Michler's ketone).

In the next step synthesis of γ -lactone of 3-(3 β ,17 β -dihydroxy-5-androstene-17 α -yl)-propionic acid (4) has been achieved. For the formation of a lactonic ring in (4) it is necessary, first, to effect reduction of the triple bond contained in the ethynyl substituent, and then to perform intramolecular cyclization through the acidification with a strong mineral acid. It has been found⁵ that one-step selective reduction of the triple bond can be accomplished with Ni-Al alloy and sodium hydroxide at room temperature. The subsequent acidification of the γ -hydroxy acid produced (not shown in Scheme I) induces the closure of the lactonic ring thus producing compound (4). In our runs this conventional lactonization procedure afforded a 77% yield of (4).

The Oppenauer oxidation of the compound (4), carried out in a conventional manner with aluminium isopropoxide and cyclohexanone in toluene as a solvent, generates the important intermediate compound γ -lactone of 3-(3-keto-17 β -hydroxy-4-androstene-17 α -yl)-propionic acid (SC-5233) (5) in a 75% yield. Since this compound itself is a pharmaceutically useful product, its physiological properties had been studied in details⁶.

One of the most intricate and troublesome steps in aldactone synthesis has undoubtedly been the introduction of the unsaturation into a position C₆—C₇ of the steroidal skeleton in (5), i.e., the formation of the conjugated dienone system possessed by canrenone (6). In the first papers^{1,7} delineating aldactone synthesis, this conversion (5→6) was performed, with more or less success, using the indirect methods but, recently, such an indirect procedure has been gradually abandoned in favour of the more convenient direct dehydrogenation⁸. Thus, Cella and Tweit¹, who were first to synthesize aldactone, prepared canrenone (6) from lactone (5) employing the following sequence. γ -Lactone of 3-(3 β ,17 β -dihydroxy-5-androstene-17 α -yl)-propionic acid (4) is transformed by electrophilic addition of bromine into the corresponding 5 α ,6 β -dibromo derivative of (4); the dibromo intermediate produced is then oxidized with chromium trioxide in acetic acid affording the corresponding 3-keto compound (5 α ,6 β -dibromo derivative of (5)) which is finally dehydrobrominated by heating with pyridine to produce canrenone (6). However, no satisfactory yields can be obtained using this synthetic sequence because 5 α ,6 β -dibromide on standing is being converted into a thermodynamically more stable 5 β ,6 α -dibromide which does not enter easily enough the dehydrobromination reaction, owing to the *cis*-orientations of the leaving groups. In a further development of aldactone synthesis this difficulty has been overcome with the use of high-potential quinones (chloranil and dichlorodicyanobenzoquinone)⁸, and the latter of these two reagents (DDQ) has been successfully adopted for effecting canrenone preparation. Additionally, dehydrogenation of the canrenone precursor (5) was conducted in presence of dry hydrogen chloride as catalyst⁹. Hydrogen chloride upon acting on the intermediate (5) affords an equilibrated mixture of two isomeric enols (5*a* and 5*b*) which, after being dehydrogenated, can lead to two different products (Scheme II). Since the heteroannular enol (5*a*) in an equilibrated mixture exceeds in quantity the homoannular isomer (5*b*), the subsequent DDQ dehydrogenation of the mixture of enols gives as a major product the desired 4,6-dienone (6). On the contrary, when DDQ dehydrogenation is run in the absence of dry HCl, higher amounts of unwanted 1,4-dienone are produced⁹.

This reaction is performed by dissolving γ -lactone of 3-(3-keto-17 β -hydroxy-4-androsten-17 α -yl)-propionic acid (5) in dry dioxane after which dry hydrogen chloride is bubbled through the solution for 10 minutes. After the addition of a dioxane solution of DDQ at 12°, the reaction is completed in one hour. The hydro-



quinone precipitated is separated by filtration, and the filtrate is chromatographed on a silica gel column affording a 35% yield of canrenone (6), the rest being composed of the mixture of 1,4-dienone and 1,4,6-trienone⁹.

Finally, in the last step of the synthesis, thioacetylation of canrenone (6) afforded the target compound — aldactone (7). The reaction was performed by refluxing stoichiometric amounts of canrenone (6) and thioacetic acid in methanol at a water bath temperature¹¹. Under these conditions, the 6,7-addition of thioacetic acid to a double bond of the ring B of canrenone molecule proceeds smoothly securing an 85% yield of γ -lactone of 3-(3-keto-17 β -hydroxy-7 α -acetylthio-4-androstene-17 α -yl)-propionic acid (aldactone, (7))¹⁰.

For comparison purposes, in Table I the yields are given (expressed in wt. %) obtained in all steps of our synthesis (Column A), together with the corresponding yields cited in the literature (Column B):

TABLE I

Step	A*	B
Ethynylation	80	80
Carbonation	80	45
Lactonization	77	77
Oxidation	75	75
Dehydrogenation	35	45
Thioacetylation	85	90

*Average yield from at least three consecutive runs.

Thus, as can be seen from the Table, an improved aldactone synthesis has been achieved which offers new potentialities for commercial production of this

important hormone. Increase of the yield in a carbonation step (80% vs. 45%;, is especially important because, due to a multistep character of aldactone synthesis) it affects beneficially the overall yield of the final drug. In addition to this improvement, in the step of canrenone (6) preparation the new reagent — dichlorodicyanobenzoquinone (DDQ) — has been successfully introduced. Although the yield of canrenone is even slightly lower, preparation of canrenone proceeds smoothly and canrenone obtained is, without extensive purification, readily introduced into a final thioacetylation step leading to aldactone (7). Finally, it should be pointed out that the aldactone produced satisfies all criteria necessary for therapeutical use of this antihypertensive drug¹¹.

EXPERIMENTAL

Melting points (uncorrected) were taken on a Büchi melting point apparatus. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer Spectrometer, Model 337, and UV spectra on a Perkin-Elmer instrument, Model 137. NMR spectra were taken on a Varian 60A spectrometer in CDCl_3 , using tetramethylsilane (TMS) as an internal standard (chemical shifts are given in δ values, and coupling constants in Hz symbols, with s, d, q and m standing for singlet, doublet, quartet and multiplet, respectively). Mass spectra were obtained on a Varian MAT CH-5 instrument. Thin-layer chromatography was performed on silica gel G, the spots being detected by spraying with 50% aqueous H_2SO_4 followed by heating to 100°.

17 α -Ethyanyl-5-androsten-3 β ,17 β -diol (2) from dehydroepiandrosterone acetate (1). 1.0 g of metallic potassium in 15 ml of dry *t*-amyl alcohol was charged to the appropriately equipped 3-necked flask. Solution was bubbled with dry and pure acetylene for 1 hour. Then, solution of dehydroepiandrosterone acetate (8.9 g, 0.0031 mol) in 60 ml of benzene:ether (1:1) mixture was added into a flask, drop by drop. The reaction mixture was mixed for 5 hours. Next day the reaction mass was poured into ice water. Filtration afforded crude 17 α -ethyanyl-5-androsten-3 β ,17 β -diol. Recrystallization from methanol yielded 0.8 g (0.0025M, 80% yield) of pure product. M. p. = 244—246°. (lit. yield 80%, m.p. = 242°). $[\alpha]_D^{25}$ — 119° (CHCl_3). Analysis: Found: C, 80.27; H, 9.50. Calc. for $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$: C, 80.21; H, 9.62%.

Ammonium salt of androliac acid (3). In a 3-necked flask of the appropriate size 30 ml of 3M solution of methylmagnesium bromide were prepared under a sweep of dry nitrogen. Dropping funnel was charged with 5 g of (2) (0.016 mol) in 60 ml of anhydrous tetrahydrofuran and then, the solution of steroid was added, drop by drop, at a reflux temperature of the solvent. The reaction mixture was left to stand 24 hours more at reflux temperature under nitrogen. Then, it was cooled to room temperature and, during the next 24 hours, dry, purified carbon dioxide had been bubbled through the reaction mixture. The next day, the mass was poured into 2 l of ice-cooled 0.2M sulphuric acid. 5.6 g of crude androliac acid was obtained.

Without further purification crude androliac acid was dissolved in tetrahydrofuran and 3 ml of ammonium hydroxide (28—30%) was added. The ammonium salt precipitated was separated by filtration and then it was dried *in vacuo*. 4.7 g (0.013 mol, 80% yield) of the ammonium salt of androliac acid was obtained. M.p. = 237—239°. (lit. yield 46%, m.p. = 237—239°).

γ -Lactone of 3-(3 β ,17 β -dihydroxy-5-androsten-17 α -yl)-propionic acid (4). 14 Grams of the ammonium salt of androliac acid (0.039 mol) was dissolved in 470 ml of 60% ethanol and, with continuous stirring, 22 g of Ni-Al alloy (1:1) was added portionwise with simultaneous addition of 25% sodium hydroxide solution during 23 hours. Temperature during this operation should not be allowed to exceed 35°C. The contents were cooled to 5° and 130 ml of 18% hydrochloric acid was added. The precipitate obtained was filtered off and it was extracted three times with 300 ml-portions of 60% boiling ethanol. The mixture was then acidified with 70 ml of conc. hydrochloric acid. The most of the solvent was removed *in vacuo* and then, 1500 ml of water was added thereto. The crude product, obtained by filtration, was triturated with 50 ml of methanol and then it was filtered off. 10.3 g (0.03M, 77% yield) of lactone (4) was obtained, m.p. = 182—186°; $[\alpha]_D^{25}$ — 90° (CHCl_3). (lit. yield 77%, m.p. = 182—186°, $[\alpha]_D^{25}$ — 91.5). Analysis: Found: C, 76.69; H, 9.33. Calc. for $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_3$: C, 76.70; H, 9.36%.

γ-Lactone of 3-(3-keto-17β-hydroxy-4-androsten-17α-yl)-propionic acid (5). 5.5 Grams (0.016 mol) of *γ*-lactone of 3-(3β,17β-dihydroxy-5-androsten-17α-yl)-propionic acid (4) was dissolved in 200 ml of toluene and 60 ml of cyclohexane and 15 ml of the solvent was azeotroped away in order to remove moisture. In a slowly distilling reaction mixture 6 g of aluminium isopropoxide was dissolved during 1 hour. By steam distillation solvents were removed and, then, mixture was acidified with sulphuric acid and extracted with chloroform. Extract was washed, dried and solvent was evaporated under a diminished pressure. Recrystallization from a mixture ethyl acetate:hexane afforded 4.1 g (0.012 mol, 75% yield) of lactone (5) m.p. = 163—164°; $[\alpha]_D^{25} + 78.2^\circ$ (CHCl₃). (lit. yield 75%, m.p. = 162—163°, $[\alpha]_D^{25} + 76.5$). Analysis: Found: C, 76.84; H, 8.75. Calc. for C₂₈H₃₀O₃: C, 77.15; H, 8.83.

Canrenone (6). Dry hydrogen chloride was bubbled through a solution of 3 g (0.0087 mol) of *γ*-lactone of 3-(3-keto-17β-hydroxy-4-androsten-17α-yl)-propionic acid (5) in 70 ml of pure dioxan during 10 minutes. Solution was cooled to 12° and then, solution of 3 g of dichlorodicyanobenzoquinone (DDQ) in 50 ml of dioxan was added to the solution, drop by drop. The mixture was stirred for 0.5 hr. Filtrate was diluted with 150 ml of methylene chloride, washed with 1% solution of sodium hydroxide and water, and then, it was dried and evaporated *in vacuo*. The brown oil was applied to a silica gel column, and the eluted with a mixture benzene: ethyl acetate (85:15). 1.03 g (0.003 mol, 35% yield) of canrenone (6) was obtained, m.p. = 160—161°; $[\alpha]_D^{25} + 23.2^\circ$ (CHCl₃); λ_{\max} CH₃OH = 282 nm, $\epsilon = 27,000$. (lit. yield 45%, $[\alpha]_D^{25} = + 24.5$, m.p. = 161—163°). Analysis: Found: C, 77.64; H, 8.25. Calc. for C₂₈H₃₀O₃: C, 77.61; H, 8.29%.

Aldactone (SC-9420). 0.8 G of canrenone (0.0024 mol) and 3 ml of methanol were refluxed in a round-bottomed flask and 1.0 ml of thioacetic acid was added. After 1 hr reflux, 10 ml of warm water (60°) was added to a reaction mixture. Precipitate formed was filtered off and recrystallized from methanol affording 0.84 g (0.002 mol, 85% yield) of aldactone (7), m.p. = 133—135° $[\alpha]_D^{25} - 30.8^\circ$ (CHCl₃). IR spectrum (KBr): ν 1780, 1670—1690, 1620 cm⁻¹; NMR spectrum: δ 5.7 (1H, d, $J = 2\text{Hz}$, H-4), 4.09 (1H, q, $J = 4\text{Hz}$, H-7), 2.4 (1H, s, H-7), 1.2 (s, CH₃-19), 1.0 (s, CH₃-18); Mass spectrum: M^+ 416 (6%) for C₂₄H₃₂O₄S, 359 (20) (M-57), 341 (100) (M-75), 340 (45) (M-76), 325 (10) (M-91), 267 (18) (M-149), 43 (M-373). (lit. yield 90%, m.p. = 134—135°C, $[\alpha]_D^{25} - 33.5^\circ$).

Aldactone prepared did not depress the melting point of an authentic sample of aldactone. Also, all spectra were practically superimposable with the spectra of the pharmaceutically pure aldactone.

Acknowledgments. The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Research Fund for generous financial assistance. They also thank to Mrs. R. Tasovac, Chief of Microanalytical Department of the Institute of Chemistry, for performing microanalyses presented in this paper.

ИЗВОД

ПОБОЉШАНА СИНТЕЗА АЛДАКТОНА

МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ, СЛОБОДАН МЛАДЕНОВИЋ и БОРИС РИХТЕР

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

Постигнута је побољшана синтеза алдактона (SC-9420), синтетског стероида који у људском организму блокира активност алдостерона и тако производи диуретски ефекат. Полазни материјал за ову синтезу је дехидроепиандростеронацетат. Оригинално побољшање постигнуто је у фази прављења амонијумове соли андрологијачне киселине (3) (80% принос), док је у фази прављења канренона (6) употребљен нови реагенс — дихлородидијанобензохинон који даје 35% принос.

(Примљено 11. децембра 1978)

REFERENCES

1. J. Cela, *U. S. Patent* 2, 705, 712 (April 1955), and *U. S. Patent* 3,013, 012 (1961, Searle)
2. K. Irmscher, J. Kremer and H. Nowak, (Farbwerke Hoechst AG) *Ger. Offen.* 2, 237, 143 (February 14, 1974); J. Warnant and J. Jolly (Roussel—Uclaf) *Ger. Offen.* 2, 404, 947 (August 8, 1974)
3. J. Cella and R. Tweit, *J. Org. Chem.*, **24**, 1109 (1959)
4. G. I. Kiprianov, N. I. Moleva and A. M. Veitsman, *Khim-Farm. Zh.*, **3**, (1), 10 (1969)
5. E. P. Hodosan, N. Serban, A. Balogh and I. Jude, *Rom.* 57, 740 (October 19, 1974) [*C.A.*, **84** 165117r (1975)]
6. E. Gerhards, *Arzneimittel Forsch.*, **13**, 972 (1963)
7. J. A. Agnello and G. D. Laubach, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4293 (1960)
8. A. Turner and H. J. Ringold, *J. Chem. Soc.*, (C), 1720 (1967)
9. H. O. House, „*Modern Synthetic Reactions*“, Sec. Ed., W. A. Benjamin, Inc. New York 1972, p. 43
10. „*The Merck Index*“, 9th Edition, Copyright 1976 by Merck & Co., Inc., p. 8528
11. J. Sutter and P. E. Lau, *Anal. Profiles Drug Subst.*, **4**, 431 (1975).

NUCLEOPHILIC OPENING OF THE EPOXIDE RING IN CARBOHYDRATES. I. REACTION OF 1,6:2,3-DIANHYDRO- β -D-RIBO-HEXOPYRANOSE WITH AMMONIA AND DIMETHYLAMINE

DUŠAN MILJKOVIĆ, NADA VUKOJEVIĆ and JOVAN HRANISAVLJEVIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, V. Vlahovića 2, YU-21000 Novi Sad

(Received 3 November 1978)

1,6-Anhydro-3-N,N-dimethylamino-3,4-dideoxy- β -D-xylo-hexopyranose (2) has been obtained in a yield of 75% by direct action of dimethylamine on 1,6:2,3-dianhydro-4-deoxy- β -D-ribo-hexopyranose (1). The product 2 has also been formed by opening of the epoxide ring of 1,6:2,3-dianhydro-4-deoxy- β -D-ribo-hexopyranose (1) with ammonia and by subsequent N,N-dimethylation of the intermediary formed amino-sugar 3. The free dimethylamino-sugar 4 was obtained by an acid hydrolysis of 1,6-anhydro-3-N,N-dimethylamino-3,4-dideoxy- β -D-xylo-hexopyranose (2). Stereoelectronic factors influencing the opening of the epoxide ring in the rigid 1,6-anhydro-hexopyranose system has been discussed. The obtained 2-hydroxy-3-amino- and 2-hydroxy-3-N,N-dimethylamino-3,4-dideoxy-1,6-anhydro-hexopyranoses are convenient intermediates for stereospecific synthesis of D-desosamin.

D-Desosamin is a known component of macrolide antibiotics¹: erythromycin², narbomycin³, picromycin⁴, methymycin⁵, and oleandomycin⁶, whose bactericidal and/or bacteriostatic effect has been ascribed to the amino-sugar part of the molecule.

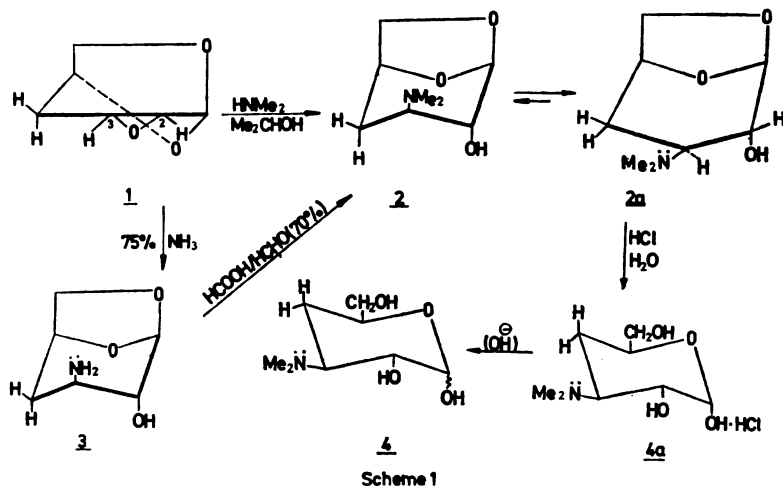
Three total non-stereospecific syntheses of D,L-desosamin⁷⁻⁹ and one stereospecific synthesis of D-desosamin¹⁰ are known.

In most non-stereospecific syntheses the N,N-dimethylamino-group was introduced at C-3 position of hexopyranose systems via corresponding epoxides with flexible conformation, whereupon in most cases a mixture of two isomers occurred. Having in mind these difficulties, we attempted to introduce the amino- and N,N-dimethylamino-group at C-3 position of hexopyranose system via pyranose epoxides with rigid conformation, hoping to obtain a preferably diaxial product in accordance with Fürst-Plattner rule¹¹, in spite of serious steric hindrance of the CH₂-group from the 1,6-anhydro-bridge.

RESULTS AND DISCUSSION

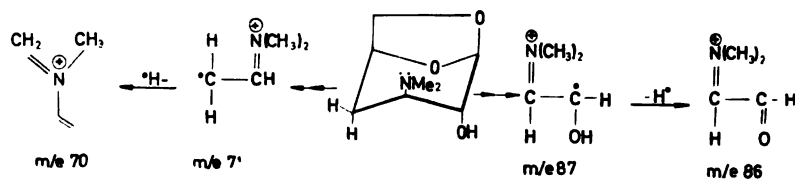
1,6:2,3-Dianhydro-4-deoxy- β -D-ribo-hexopyranose (1) has been synthesized in several steps starting from 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose according to a modified procedure of M. Černý and J. Pacák¹². The action of ammonia and dimethylamine (Scheme 1) on the 2,3-epoxide ring of 1,6-anhydro-hexopyranose system of ribo-configuration has been studied.

A successful nucleophilic opening of the epoxide ring of 1,6:2,3-dianhydro-4-deoxy- β -D-ribo-hexopyranose (*1*) was achieved with dimethylamine in iso-propanol in an autoclave at 100° for 56 hrs, whereupon exclusively one isomer:



1,6-anhydro-3-N,N-dimethylamino-3,4-dideoxy- β -D-xylo-hexopyranose (*2*) was obtained. The compound *2* was purified by a chromatography on silica gel, so that pure 1,6-anhydro-3-N,N-dimethylamino-3,4-dideoxy- β -D-xylo-hexopyranose (*2*), m.p. 173°, was isolated, in a yield of 75%, (20% of unreacted epoxide *1* was recovered). The structure of the compound *2* was confirmed by IR, NMR- and M-spectra.

In the M-spectrum of 1,6-anhydro-3-N,N-dimethylamino-3,4-dideoxy- β -D-xylohexopyranose (*2*) we proposed the following fragments of the following structures (Scheme 2).



The fragments *m/e* 70 and *m/e* 71 confirmed the position of the dimethylamino-group at C-3, the atom next to the CH₂-group at C-4.

The structure of the compound *2* was proved by an indirect way. Namely, by opening of the 2,3-epoxide ring of the compound *1* with conc. ethanolic ammonia, in an autoclave at 100° for 36 hours, exclusively one isomer: 1,6-anhydro-3-amino-3,4-dideoxy- β -D-xylo-hexopyranose (*3*) was obtained. Recrystallization of the crude compound *3* from ethanol — light petroleum (40—70°) afforded a pure amino-derivative *3*, m.p. 125°, in a yield of 75%. The structure of the amino-

-compound **3** was confirmed on the basis of spectral data. The IR-band of $3310-2720\text{ cm}^{-1}$ indicated the strong intramolecular hydrogen bond, see Fig. 1.

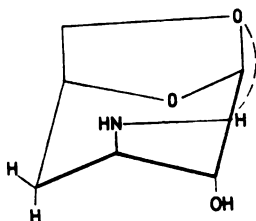
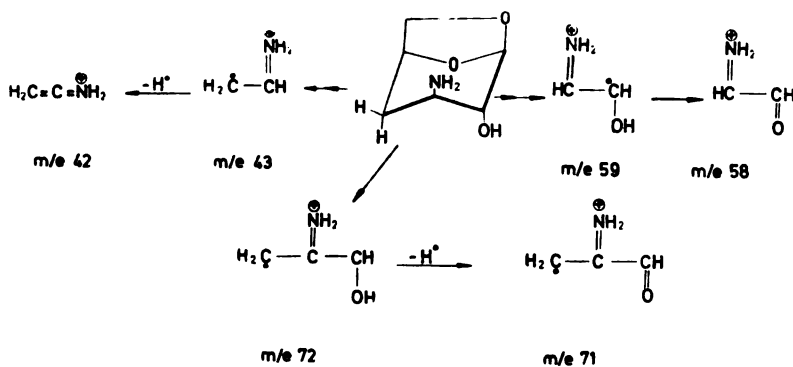


Figure.1

The M-spectrum of 1,6-anhydro-3-amino-3,4-dideoxy- β -D-xylo-hexopyranose (**3**) also indicated the introduction of the amino-group at C-3 position of the hexopyranose system (Scheme 3).



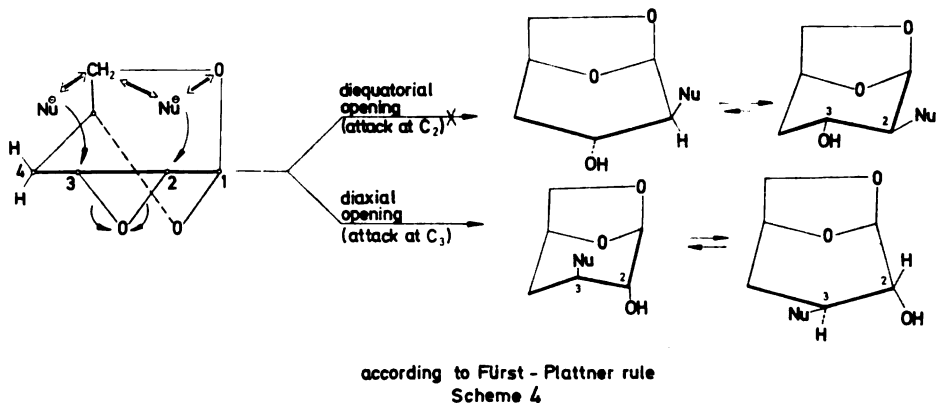
Scheme 3

N,N -dimethylation of 1,6-anhydro-3-amino-3,4-dideoxy- β -D-xylo-hexopyranose (**3**) with a mixture of formic acid and formaldehyde afforded 1,6-anhydro-3- N,N -dimethylamino-3,4-dideoxy- β -D-xylo-hexopyranose (**2**) in a yield of 70%. This indirect way of introducing the N,N -dimethylamino-group at C-3 position of the hexopyranose system **1** confirmed with certainty the proposed structure of the product **2**.

Stereoelectronic conditions and mechanism of the opening of the epoxide ring of **1** by nucleophilic reagents [NH_3 and $(\text{Me})_2\text{NH}$] can be represented by Scheme 4.

In this case the opening of the epoxide ring afforded exclusively diaxial products according to F \ddot{u} rst-Plattner rule, in spite of serious steric hindrance of the CH_2 -group from the 1,6-anhydro-bridge towards incoming nucleophile. The nucleophilic attack at C-2 position which would lead to a diequatorial or quasi-diaxial product did not proceed due to strong mutual dipolar repulsion of the incoming nucleophilic reagent and the O-atom from 1,6-anhydro-bridge and due to steric interaction of the CH_2 -group from the 1,6-anhydro-bridge. It is evident, therefore, that the epoxide ring of compound **1** has been cleaved both by ammonia and dimethylamine exclusively at C-3 position.

Hydrolysis of 1,6-anhydro-3-*N,N*-dimethylamino-3,4-dideoxy- β -D-xylo-hexopyranose (3) with hydrochloric acid (1:1) afforded the hydrochloride of 3-*N,N*-dimethylamino-3,4-dideoxy- β -D-xylo-hexopyranose (4a). Deionization of the hy-



drochloride 4a by a basic ion-exchange resin gave the free amino-sugar: 3-*N,N*-dimethylamino-3,4-dideoxy- β -D-xylo-hexopyranose (4), m.p. 195°, in a yield of 50%.

The synthesized 3-amino- and 3-*N,N*-dimethylamino-anhydro-sugars are convenient intermediates for further planned stereospecific synthesis of D-desosamin.

EXPERIMENTAL

General methods. — The melting points are uncorrected. The I.r. spectra were recorded in KBr pellets with a Perkin-Elmer infrared spectrophotometer, Model 457, and n.m.r. spectra with a Varian 60A spectrometer with tetramethylsilane as the internal standard. Chemical shifts (δ) are expressed in parts per million. Mass spectra were recorded with a Varian CH-5 spectrometer.

1,6-Anhydro-3-N,N-dimethylamino-3,4-dideoxy- β -D-xylo-hexopyranose (2). — A solution of 1 g (7.8 mmol) of 1,6:2,3-dianhydro-4-deoxy- β -D-ribo-hexopyranose (1) in 12 ml of absolute isopropanol and 5 ml of dimethylamine was heated in stainless steel autoclave at 100° for 56 hrs. Reaction mixture was then evaporated at 35° to dryness and the remaining syrup was dried in vacuo for 2 hrs. The residue was chromatographed on a column of 30 g of silica gel. Elution with chloroform firstly afforded 20% of unreacted epoxide 1 and then the pure 1,6-anhydro-3-*N,N*-dimethylamino-3,4-dideoxy- β -D-xylo-hexopyranose (2) (by elution with chloroform-methanol 8:2) was obtained. The compound 2 was recrystallized from a mixture of methylene chloride — light petroleum (40—70°). The yield was 75% (1.05 g of compound 2, m.p. 173°). I.r. data ν_{max} : 3350, 2840, 2810, 1260—1000, 920 and 860 cm^{-1} . N.m.r. data (CDCl_3): 2,28 (6-protons, singlet, $-\text{CMe}_2$); 1.1—1.6 (2-proton, multiplet, C-4); 2.0—2.7 (1-proton, multiplet, C-3); 3.45 (1-proton, doublet, H-6 endo); 3.60 (2-proton, doublet, H-6 exo, C-2); 4.3—4.7 (1-proton, multiplet, C-5); 5.25 (1-proton, singlet, C-1, β -D-anomer). Mass spectrum m/e 173 (34, M^+), 100(91) 98(42), 86(45), 71(78), 58(100).

Anal. Calc. for $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_3$: C, 55.48; H, 8.73; N, 8.09.

Found: C, 55.38; H, 8.35; N, 8.20.

1,6-Anhydro-3-amino-3,4-dideoxy-β-D-xylo-hexopyranose (3). — A solution of 300 mg (2.34 mmol) of 1,6:2,3-dianhydro-β-D-ribo-hexopyranose (1) in 20 ml of ethanol saturated with ammonia was heated in a stainless steel autoclave at 100° for 36 hrs. After cooling, reaction mixture was evaporated to dryness and residue was treated with 5 ml of benzene, whereupon amino-derivative 3 was left undissolved. After filtration, the solid was crystallized from a mixture of ethanol and light petroleum (40–70°). The yield of substance 3 was 255 mg (75%), m.p. 125°. I.r. data (ν_{\max}) 3370, 3310, 3300–2720, 1600 and 790 cm^{-1} . N.m.r. data (CDCl_3) 1.7(2-protons, multiplet, C-4), 2.4(2-protons, singlet, $-\text{NH}_2$); 3.0(1-proton, multiplet, C-3); 3.50–3.68(1-proton, multiplet, C-2); 3.70 (1-proton, multiplet, H-6 exo); 3.82–4.00(1-proton, dublet, H-6 endo); 4.26–4.50 (1-proton, multiplet, C-5); 5.23 (1-proton, singlet, C-1). Mass spectrum m/e 145 (18, M^+) 128(24), 127(35), 100(47), 88(73), 59(99) and 43(100).

Anal. Calc. for $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N O}_3$: C, 49.65; H, 7.64; N, 9.65;

Found: C, 49.47; H, 7.68; N, 9.63.

N,N-Dimethylation of amino-derivative 3. — A solution of amino-derivative 3 (180 mg 1,24 mmol) in 98–100% formic acid (2.5 ml) and 37–41% formaldehyde (2.5 ml) was heated under reflux, at 120°, for 3 hours. Reaction mixture was then evaporated to dryness and evaporation was repeated twice with toluene. The residue was dissolved in 7 ml of 1M NaOH and this solution was extracted with chloroform. The combined chloroform extracts were dried over MgSO_4 and evaporated to dryness. The crude product was crystallized from a mixture of methylene chloride — light petroleum (40–70°). After recrystallization, the yield of 2 was 70%, m.p. 172–173°.

3-N,N-Dimethylamino-3,4-dideoxy-β-D-xylo-hexopyranose (4). A solution of 100 mg of 1,6-anhydro-3-N,N-dimethylamino-3,4-dideoxy-β-D-xylo-hexopyranose (2) in 4 ml of hydrochloric acid (1:1) was refluxed in an atmosphere of N_2 for 30 minutes. The reaction mixture was then concentrated in vacuo, the residue dissolved in 10 ml of water, decolorized with charcoal and the solution was deionized on a column of Amberlite IR 400 (in OH^- form). After evaporation of water the residue was recrystallized from methanol. The yield of free dimethylamino-sugar 4 was 50% (50 mg), m.p. 190°. I.r. data (ν_{\max}) 3490–3350, 2940, 2900, 2820, 2790, 860 and 810 cm^{-1} . N.m.r. data ($\text{DMSO}-d_6$) 2.75 (6-protons, singlet $-\text{CMe}_2$); 6.65–6.680 (1-proton, dublet, C-1). Mass spectrum m/e 191(72, M^+), 160(92), 116(26), 115(25), 114(40), 100(86) and 72(100).

Anal. Calc. for $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_4$: C, 50.25; H, 8.96; N, 7.33;

Found: C, 49.98; H, 8.80; N, 7.61.

Acknowledgments. The authors are indebted to the members of the Organic Analysis Laboratories at the Faculty of Science, University of Belgrade, for the elemental microanalyses and spectral data, and to the Regional Fund for Scientific Research SAP Vojvodina for financial support.

ИЗВОД

НУКЛЕОФИЛНО ОТВАРАЊЕ ЕПОКСИДНОГ ПРСТЕНА КОД ШЕЋЕРА I. РЕАКЦИЈЕ
1,6:2,3-ДИАНХИДРО- β -D-РИБО-ХЕКСОПИРАНОЗЕ СА ДИМЕТИЛАМИНОМ И
АМОНИЈАКОМ

ДУШАН МИЉКОВИЋ, НАДА ВУКОЈЕВИЋ и ЈОВАН ХРАНИСАВЉЕВИЋ

*Институт за хемију, Природно-математички факултет Универзитета у Новом Саду,
В. Влаховића 2, 21000 Нови Сад*

1,6-Анхидро-3-N,N-диметиламино-3,4-дидезокси- β -D-ксило-хексопираноза (2) добива се у приносу од 75% директним дејством диметиламина на 1,6:2,3-дианхидро- β -D-рибо-хексопиранозу (1). Једињење 2 се такође добива при отварању епоксидног прстена 1,6:2,3-дианхидро- β -D-рибо-хексопиранозе (1) са амонијаком и накнадним N,N-диметиловањем интермедијерног аминок-шећера 3. Слободан диметиламино-шећер 4 добива се при киселој хидролизи 1,6-анхидро-3-N,N-диметиламино-3,4-дидезокси- β -D-ксило-хексопиранозе (2). Дискутовани су стереоелектронски фактори који утичу на отварање епоксидног прстена у крутом 1,6-анхидро-хексопиранозном систему. Добивене 2-хидрокси-3-амино- и 2-хидрокси-3N,N-диметиламино-3,4-дидезокси-1,6-анхидро-хексопиранозе представљају погодне интермедијере за стереоспецифичну синтезу D-дезоамина.

(Примљено 3. новембра 1978)

REFERENCES

1. M. Berry, *Quart. Rev., London.*, **17**, (1963) 343
2. E. H. Flynn, M. V. Signyl, P. F. Wiley, K. Gerzon, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3121 (1954)
3. R. Corbaz, L. Ettlinger, E. Gäumann, W. Keller-Schierlein, F. Kradolfer, E. Kyburz, L. Neipp, V. Prelog, H. Zähler, *Helv. Chim. Acta.*, **38**, 935 (1955)
4. H. Brockmann, H. B. König, R. Oster, *Chem. Ber.*, **87**, 856 (1954)
5. C. Djerassi, A. Bowers, R. Hodges, B. Rinker, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1733 (1956)
6. H. Els, W. D. Celmer, M. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3777 (1958)
7. F. Korte, A. Bilow, R. Heinz, *Tetrahedron*, **18**, 657 (1962)
8. H. Newman, *J. Org. Chem.*, **29**, 1461 (1964)
9. V. Mochalin, I. N. Porshnev, G. I. Samokhvalov, *Zhurn. Obshch. Khim.*, **39**, 701 (1968)
10. A. C. Richardson, *J. Chem. Soc.*, 5364 (1954)
11. A. Fürst, P. A. Plattner, *Abstr. 12th Int. Congr. Pure Appl. Chem.*, 409 (1951)
12. M. Černý, J. Pacák, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 132 (1973).

TWO THEOREMS ON TOPOLOGICAL RESONANCE ENERGY

IVAN M. GUTMAN

Faculty of Science, University of Kragujevac, YU-34000 Kragujevac

(Received 19 October 1978)

Two theorems about the sign of the topological resonance energy (TRE) are proved. TRE of monocyclic conjugated hydrocarbons is positive if the size of the cycle is $4m-1$, $4m+1$ or $4m+2$, while TRE is negative if the size of the cycle is $4m$ ($m=1,2,\dots$). Polycyclic conjugated systems containing only cycles of the size $4m+2$ have positive values of TRE. A rule is deduced about the dependence of TRE on the cycles contained in the conjugated molecule

After being discovered^{1,2} in 1975, topological resonance energy TRE was subject of a large number of investigations³⁻⁸ and chemical applications⁹⁻¹⁵. In spite of these numerous efforts, little is known about the main property of TRE, namely about the conditions under which TRE is positive or negative. (It is well known that TRE is equal to zero if and only if the conjugated system is acyclic^{1,2,9}). In the present work we determine certain elementary properties of TRE, which we shall summarize in the following two theorems.

Theorem 1. In all monocyclic conjugated systems, TRE is positive if the size of the cycle is $4m-1$ or $4m+1$ or $4m+2$ and TRE is negative if the size of the cycle is $4m$ ($m=1,2,\dots$).

Theorem 2. Polycyclic conjugated systems whose all cycles are of the size $4m+2$ ($m=1,2,\dots$) have positive TRE.

In order to prove the above two statements one should note that TRE fulfills the identity^{1,6,9}

$$\text{TRE} = (1/\pi) \int_{-\infty}^{+\infty} \ln F(x) dx \quad (1)$$

with

$$F(x) = |P(G, ix)/\alpha(G, ix)| \quad (2)$$

where i is the imaginary unit, $P(G) = P(G, x)$ is the characteristic polynomial and $\alpha(G) = \alpha(G, x)$ is the matching polynomial¹⁶ of the molecular graph G . Let the number of vertices of G be n . Then the matching polynomial of G is defined as^{5,18}

$$\alpha(G) = \alpha(G, x) = \sum_{k=0}^{n/2} (-1)^k p(G, k) x^{n-2k}$$

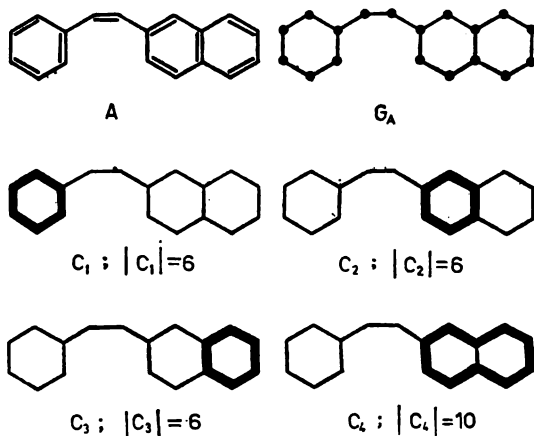
where $p(G, k)$ is the number of distinct matchings of $2k$ vertices in G . In other words $p(G, k)$ is the number of ways in which k independent edges can be selected

in G^{19} . For all graphs we define to be $p(G, 0) = 1$. Further details about the matching polynomial can be found elsewhere^{5,7,8,18}.

Let C_1, C_2, \dots be the cycles contained in the graph G . Let the size of the cycle C_a be $|C_a|$. Then $G - C_a$ is the subgraph obtained by deletion of the cycle C_a from G . This subgraph possesses $n - |C_a|$ vertices. Let further $G - C_a - C_b$ be the subgraph with $n - |C_a| - |C_b|$ vertices obtained by deletion of C_b from $G - C_a$. If, however, the cycles C_a and C_b are not disjoint (i.e. if they have common vertices), then $G - C_a - C_b$ is not defined. In this case it will be assumed that $\alpha(G - C_a - C_b) = 0$.

The subgraphs $G - C_a - C_b - C_c$, $G - C_a - C_b - C_c - C_d$ etc. are defined analogously.

For example, the molecular graph G_A of the conjugated hydrocarbon 1-phenyl-2-(β -naphthyl)-ethylene (A) possesses four cycles: three six-membered cycles C_1, C_2 and C_3 and a ten-membered cycle C_4 .



The subgraphs $G_A - C_a$ and $G_A - C_a - C_b$ are given as follows.

We shall assume that $\alpha(G_A - C_2 - C_3) = \alpha(G_A - C_2 - C_4) = \alpha(G_A - C_3 - C_4) = 0$. Similarly the subgraphs $G_A - C_1 - C_2 - C_3$, $G_A - C_1 - C_2 - C_4$, $G_A - C_1 - C_3 - C_4$, $G_A - C_2 - C_3 - C_4$ and $G_A - C_1 - C_2 - C_3 - C_4$ are also not defined and consequently we have $\alpha(G_A - C_1 - C_2 - C_3) = \alpha(G_A - C_1 - C_2 - C_4) = \alpha(G_A - C_1 - C_3 - C_4) = \alpha(G_A - C_2 - C_3 - C_4) = \alpha(G_A - C_1 - C_2 - C_3 - C_4) = 0$.

Hosoya²⁰ has obtained the relation (3) between the matching and the characteristic polynomial of a graph.

$$P(G) = \alpha(G) - 2 \sum_a \alpha(G - C_a) + 4 \sum_{a < b} \alpha(G - C_a - C_b) - 8 \sum_{a < b < c} \alpha(G - C_a - C_b - C_c) + \dots \quad (3)$$

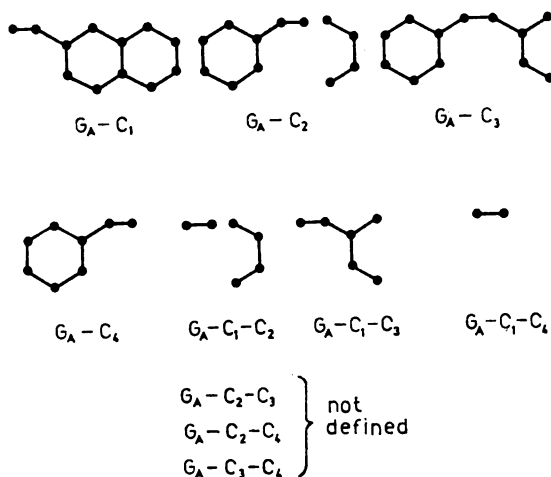
For example, for the graph G_A the application of eq. (3) gives $P(G_A) = \alpha(G_A) - 2 \alpha(G_A - C_1) - 2 \alpha(G_A - C_2) - 2 \alpha(G_A - C_3) - 2 \alpha(G_A - C_4) + 4 \alpha(G_A - C_1 - C_2) + 4 \alpha(G_A - C_1 - C_3) + 4 \alpha(G_A - C_1 - C_4)$.

If one defines the polynomial $[G]$ as

$$[G] = \sum_{k=0}^{n/2} p(G, k) x^{n-2k} = i^{-n} \alpha(G, ix)$$

and if one introduces a new topological parameter $g_a = -2(-i)^{|C_a|}$, then eq. (3) is transformed into

$$i^{-n} P(G, ix) = [G] + \sum_a g_a [G - C_a] + \sum_{a < b} g_a g_b [G - C_a - C_b] + \sum_{a < b < c} g_a g_b g_c [G - C_a - C_b - C_c] + \dots$$



Note that

$$g_a = \begin{cases} -2i & \text{if } |C_a| = 4m - 1 \\ -2 & \text{if } |C_a| = 4m \\ 2i & \text{if } |C_a| = 4m + 1 \\ 2 & \text{if } |C_a| = 4m + 2. \end{cases}$$

Equation (2) becomes now

$$F(x) = |1 + \sum_a g_a [G - C_a] / [G] + \sum_{a < b} g_a g_b [G - C_a - C_b] / [G] + \sum_{a < b < c} g_a g_b g_c [G - C_a - C_b - C_c] / [G] + \dots| \quad (4)$$

If the conjugated system is monocyclic then the molecular graph contains one single cycle C and eqs. (3) and (4) are reduced to $P(G) = \alpha(G) - 2\alpha(G - C)$ and $F(x) = |1 + g[G - C] / [G]|$.

Four cases are to be distinguished, namely the size of the cycle C is either $4m - 1$ or $4m$ or $4m + 1$ or $4m + 2$ ($m = 1, 2, \dots$).

(a) If $|C| = 4m - 1$, then $g = -2i$ and

$$F(x) = |1 - 2i[G - C] / [G]| = \sqrt{1 + 4([G - C] / [G])^2}.$$

Evidently, $F(x) > 1$ and $\ln F(x) > 0$ for all values of x . From eq. (1) we conclude that $\text{TRE} > 0$.

(b) If $|C| = 4m$, then $g = -2$ and $F(x) = |1 - 2[G - C] / [G]|$

Now, $p(G-C, k) \leq p(G, k)$ because in a subgraph there exist always less distinct matchings than in a graph. Hence, $[G-C]/[G] < 1$, $-1 < 1 - 2[G-C]/[G] < +1$, $F(x) < 1$ and $\ln F(x) < 0$ for all values of the variable x . From eq. (1) it follows that $TRE < 0$.

(c) If $|C| = 4m + 1$, then $g = 2i$ and $F(x) = |1 + 2i[G-C]/[G]|$. An analogous argument as used in the case (a) shows that $TRE > 0$.

(d) If $|C| = 4m + 2$, then $g = 2$. Therefore for all x it is $F(x) = 1 + 2[G-C]/[G] > 1$ and $\ln F(x) > 0$. Consequently, $TRE > 0$.

This completes the proof of Theorem 1.

If in a graph G all cycles are of the size $4m + 2$, then all g 's are equal to $+2$. This yields

$$F(x) = 1 + 2 \sum_a [G - C_a]/[G] + 4 \sum_{a < b} [G - C_a - C_b]/[G] + 8 \sum_{a < b < c} [G - C_a - C_b - C_c]/[G] + \dots \quad (5)$$

The function $[G - C_a]/[G] = \sum_k p(G - C_a, k) x^{n-1} C_a^{-2k} / \sum_k p(G, k) x^{n-2k}$ is positive for all values of the variable x because all $p(G - C_a, k)$ and $p(G, k)$ are non-negative integers. Analogously, for all values of x it is $[G - C_a - C_b]/[G] > 0$, $[G - C_a - C_b - C_c]/[G] > 0, \dots$. Therefore, from eq. (5) it results that $F(x) > 1$ and $\ln F(x) > 0$ for all x . Theorem 2 follows now from eq. (1).

The conjugated hydrocarbon A is an example where theorem 2 applies. Thus $TRE(A) > 0$.

The finding that the function $[G - C]/[G]$ is always smaller than unity can be further exploited for the study of the dependence of TRE on the structure of the molecule. Let us restrict our considerations to the case of alternant hydrocarbons. Then all cycles in G are of even size²¹.

Applying the approximation $\ln(1+y) \doteq y$, which is valid for $|y| \ll 1$, we gain from eq. (4)

$$\begin{aligned} \ln F(x) \doteq & \sum_a g_a [G - C_a]/[G] + \sum_{a < b} g_a g_b [G - C_a - C_b]/[G] + \\ & + \sum_{a < b < c} g_a g_b g_c [G - C_a - C_b - C_c]/[G] + \dots \end{aligned}$$

and therefore

$$TRE \doteq \sum_a g_a J_a + \sum_{a < b} g_a g_b J_{a,b} + \sum_{a < b < c} g_a g_b g_c J_{a,b,c} + \dots$$

where

$$\begin{aligned} J_a &= (1/\pi) \int_{-\infty}^{+\infty} [G - C_a]/[G] dx \\ J_{a,b} &= (1/\pi) \int_{-\infty}^{+\infty} [G - C_a - C_b]/[G] dx \end{aligned}$$

$$J_{a,b,c} = (1/\pi) \int_{-\infty}^{+\infty} [G - C_a - C_b - C_c] / [G] dx.$$

It is easily verified that the integrals J_a , $J_{a,b}$, $J_{a,b,c}$, ... are necessarily positive quantities. We arrive to the following conclusion.

Rule 3. Cycles of the size $4m+2$ which are contained in a conjugated hydrocarbon have a positive contribution to the value of the topological resonance energy, while the cycles of the size $4m$ exhibit a negative effect on TRE ($m=1,2,\dots$). Whether a collection C_a, C_b, C_c, \dots of mutually disjoint cycles has an increasing or a decreasing effect on TRE depends on the sign of the product $g_a g_b g_c \dots$. Consequently, this effect is positive (negative) if among the cycles C_a, C_b, C_c, \dots there is an even (odd) number of cycles of the size $4m$.

Using an analogous, but considerably more complicated way of reasoning, one can verify Rule 3 for non-alternant conjugated systems. This rule generalizes in an obvious manner theorem 2 and a part of theorem 1. One should note, however, that theorems 1 and 2 are true in a rigorous sense of this word, in contrast to Rule 3, which is based on certain approximate conditions.

The chemical meaning of the obtained results is evident from the fact that conjugated molecules with positive TRE are predicted to be aromatic, while antiaromatic species should be associated with negative values of TRE^{3,9}. Thus theorem 1 claims that monocyclic conjugated systems containing a $(4m)$ -membered ring can not be aromatic and are candidates for being species with antiaromatic character. Monocyclic compounds with a $(4m+2)$ - or $(2m+1)$ -membered ring exhibit, on the other hand, either an aromatic or a non-aromatic, but never an antiaromatic behaviour. Theorem 2 reflects the empirically well established fact that benzenoid hydrocarbons [which are composed exclusively of $(4m+2)$ -membered rings] are standard representatives of aromatic compounds.

ИЗВОД

ДВЕ ТЕОРЕМЕ О ТОПОЛОШКОЈ ЕНЕРГИЈИ РЕЗОНАНЦИЈЕ

ИВАН М. ГУТМАН

Природно-математички факултет Универзитета у Крагујевцу

Доказане су две теореме о знаку тополошке енергије резонанције (TRE). Код моноциклических конјугованих угљоводоника TRE је позитивна ако је прстен величине $4m-1$, $4m+1$ или $4m+2$, док је TRE негативна ако је величина прстена $4m$ ($m=1,2,\dots$). Полициклически угљоводонички који садрже искључиво прстенове величине $4m+2$ имају позитивну вредност TRE. Изведено је правило о зависности TRE од прстенова који су садржани у конјугованом молекулу.

(Примљено 19. октобра 1978)

REFERENCES

1. I. Gutman, N. Trinajstić, *Acta, Chim. Acad. Sci. Hung.*, **91** 203 (1976)
2. I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta*, **48**, 87 (1976)
3. J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2750 (1976)
4. I. Gutman, N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta*, **48**, 297 (1976)
5. I. Gutman, *Publ. Inst. Math. (Beograd)*, **22**, 63 (1977)
6. I. Gutman, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 191 (1978)
7. I. Gutman, H. Hosoya, *Theor. Chim. Acta*, **48**, 279 (1978)
8. C. D. Godsil, I. Gutman, (submitted for publication)
9. I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1692 (1977)
10. M. Milun, N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta*, **49**, 101 (1977)
11. I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *Ibid.*, **49**, 441 (1977)
12. J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2048 (1977)
13. J. Aihara, *Ibid.*, **100**, 3339 (1978)
14. J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 3057 (1977)
15. J. Aihara, *Ibid.*, **51**, 1788 (1978)
16. In the previous work by the author^{1,2,5-7,9} $\alpha(G)$ was called the „acyclic polynomial“. Aihara^{3,12-15} used the term „reference polynomial“ for the same quantity. The name „matching polynomial“ seems to be more appropriate since in standard graph theoretical terminology^{17,18} $\rho(G, k)$ is called the number of matchings of $2k$ vertices in the graph G .
17. See for example: F. Harary, „*Graph Theory*“, Addison-Wesley, Reading 1969, Ch. 10
18. E. J. Farrell, *J. Comb. Theory B*, (in press)
19. H. Hosoya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2332 (1972)
20. H. Hosoya, *Theor. Chim. Acta*, **25**, 215 (1972)
21. C. A. Coulson, G. S. Rushbrooke, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **36**, 196 (1940).

ПРОУЧАВАЊЕ АПСОРПЦИОНИХ СПЕКТРА ЛИКОПЕНА СА
ПОСЕБНИМ ОСВРТОМ НА ЊИХОВУ ПРАКТИЧНО-АНАЛИТИЧКУ
И НАУЧНОИСТРАЖИВАЧКУ ПРИМЕНЉИВОСТ

ЈЕЛИСАВЕТА М. БАРАНАЦ, ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ, ГОРДАНА С. РИСТИЋ
и ДРАГИША Ч. СПИРИДОНОВИЋ

*Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, б.бр. 550, 11001 Београд
и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

(Примљено 7. новембра 1978)

Ликопен као фундаментално једињење у класи октапrenoидних каротеноида има интересантан хромофорни систем чије особности захтевају још увек нове допуне и прецизирања. У овом саопштењу изложене су појединости спектрохемијског понашања ликопена у различитим растварачима, пре свега, са циљем његовог квалитативног и квантитативног аналитичког одређивања, а потом је посебно проучавана постојаност његових раствора и модалитет његове кристализације из њих. Справљање и пречишћавање ликопена извршено је из наших, домаћих сировинских материјала.

У овом раду, пре свега, краће информисемо о екстракцији и пречишћавању биљног пигмента ψ , ψ -каротена (одн. ликопена)¹ из наших сировинских материјала. Затим излажемо наше даље напоре у циљу добивања једног што поузданијег спектралноаналитичког стандарда, погодног како за практично-аналитичка тако и за научноистраживачка одређивања тог пигмента. Ово органско једињење, сада са добро разјашњеном структуром (I) доста обилно заступљено у понеким биљкама као фундаменталан каротеноидни угљоводонични пигмент, има хромофорни систем чије особности захтевају још увек допунска истраживања и прецизирања.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД И РЕЗУЛТАТИ

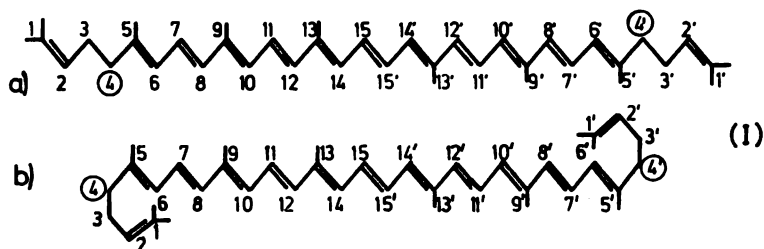
Као полазни сировински материјал за екстракцију ликопена користили смо, углавном, узорке домаћег парадајзног концентрата, како су се могли добити из наше трговинске мреже. Напомињемо да је овакав избор узорака учињен са намером да се, у оквиру расположивих могућности, имају узорци из што различитијих крајева Југославије. Притом смо „комерцијалну спецификацију“ допунски контролисали само преко киселиности (pH) и густине пулпе (d). Сви испитивани узорци показали су добро слагање, и међусобно и са доста уопштено прописаним оквирима. Спецификације узорака и проба, као и подаци наших допунских контрола дати су посебно².

Избор екстракционе методе за добивање ликопена из наведених узорака био је пре свега, диктиран нашим лабораторијским могућностима, али потом и постављеним радном задатком. Између бројних публикованих метода најпре смо користили Davis-ову³, затим Zechmeister-Sandoval-ову⁴, премда смо водили рачуна о неким искуствима и других истраживача у овој проблематици⁵. С обзиром да нисмо битно и много одступали од препаративних упутстава како их дају наведене литературске референције, овде нећемо преоптерећивати излагање и препаративном методиком која је на другом месту опширније и критички дата².

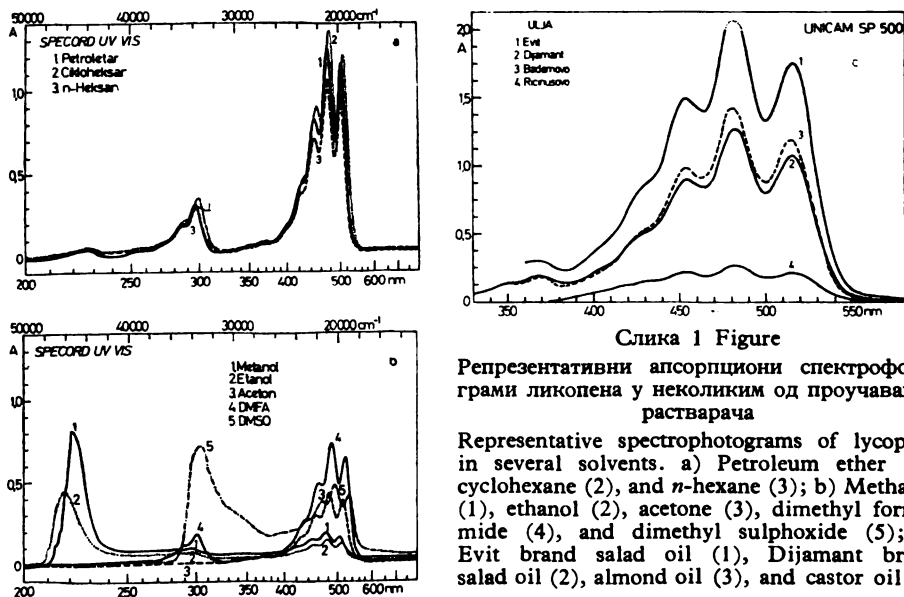
Задовољићемо се само да напоменемо да је у коначној фази справљања најчистијих узорака ликопена пуну сатисфакцију дала последња наведена метода, омогућивши нам добијање полуграмских количина овог једињења, и то са чистоћом која је била сасвим задовољавајућа и у спектрохемијском и у кристалохемијском погледу.

Спектрофотографија UV, VIS нам је током препаративног рада била од највеће користи, јер су се њоме не само екстракциони процес него и постојаност добивених раствора и узорака могли ефикасно пратити.

Айсоријциони спектри раствора ликопена у неколиким овде проучаваним растварачима дати су као илустративни и репрезентативни спектрофото-



грами на слици 1. Тако у првом случају (сл. 1a), криве 1—3 показују спектро-апсорпцију ликопена у неким изразито неполарним растварачима, док су посебно (сл. 1b) приказани више поларни, али и примери хидроксилих,



Слика 1 Figure

Репрезентативни апсорпциони спектрофотографи ликопена у неколиким од проучаваних растварача

Representative spectrophotograms of lycopene in several solvents. a) Petroleum ether (1), cyclohexane (2), and *n*-hexane (3); b) Methanol (1), ethanol (2), acetone (3), dimethyl formamide (4), and dimethyl sulphoxide (5); c) Evit brand salad oil (1), Dijamant brand salad oil (2), almond oil (3), and castor oil (4)

па и других изразито поларних растварача (нпр. DMSO). Поређења са литературским вредностима — гдегод су могла бити вршена — показују добра слагања, првенствено према положају максимума карактеристичне апсорпције (λ_{\max} у nm)⁶, али још и према релативној интензивности I_{rel} ($I_{rel} = A_n/A_{II}$) за сва три карактеристична максимума. Показало се према нашим мерењима,

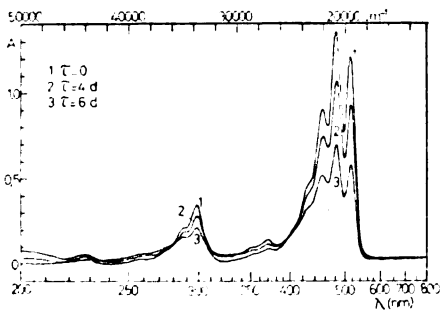
наиме, да је однос релативних интензитета $I_I : I_{II} : I_{III} = A_I : A_{II} : A_{III}$ константан и овде специфичан за ликопен, упркос коришћења не само различитих спектрофотометара него и узорака различитих концентрација. Чак и положај $\text{cis-}\lambda_{\text{max}}$ („*cis*-пика“), кадгод је то транспарентност растварача дозвољавала, врло добро је задовољавао *Zechmeister*-ов *криштеријум*⁷ (у хексану: $\lambda_I - \lambda_{\text{cis}} = 142 \pm 2 \text{ nm}$), што нам је касније могло корисно послужити за проверавање постојаности, „свежине“ коришћених раствора. У другом случају, криве 1, 2 са слике 1с приказују спектрофотограме ликопена у четири разна узорка уља, при чему су важније појединости дате у легендама на самој слици. Иако је непосредно растварање ликопена у овом случају било веома споро, битне појединости карактеристичне апсорпције су и овде добро очуване (λ_I , λ_{II} , λ_{III}), као и одговарајући релативни интензитети. Податке о спектрофотограмима у оваквим, уљаним растварачима, који могу бити од посебног значаја за практично-аналитички рад, налазе се иначе оскудно чак и кад се консултују најновији приручници и монографије, где се иначе тежило за систематичношћу и исцрпношћу⁸.

Солвентохромија ликопена је и посебно испитивана у циљу бољег прецизирања апсорпционих спектра екстрахованог ликопена, у већем броју растварача. Са порастом индекса преламања коришћених растварача, основни, најдуготаласнији апсорпциони максимум, као и остали у видљивој области спектра, показивали су батохромни померај, који је максималан у угљендисулфиду. „Референтна минимална вредност“ максимума апсорпције, међу овде коришћеним растварачима изражена у cm^{-1} , у односу на који смо изјављавали батохромно померање у осталим коришћеним растварачима, је вредност основног максимума апсорпције (λ_I) ликопена у *n*-пентану. Изражавајући уочени батохромни померај у вредностима таласног броја проверили смо важеће *Bayliss*-ове релације⁹. График ове релације конструисан са нашим експерименталним подацима показује *добар линеарни тренд* за већину овде испитаних растварача. Ово говори у прилог доминирајућег физичког карактера солвентохромног ефекта на ликопену. Неколике тачке што се осетније удаљавају од смера назначеног праволинијског тренда показивале би наговештај и неког солватохромног понашања на које *Bayliss*-ова релација само индиректно може да укаже.

Испитивање постојаности апсорпционих спектра ликопена у разним растварачима, вршено још од самих почетака екстракције ликопена, било је неопходно за читаво даље спектрофотометрирање. Током нашег рада потврђена су искуства и запажања већег броја ранијих истраживача о знатној осетљивости готово свих ликопенових раствора, нарочито према неконтролисано осветљавању, али и према вишим температурама. Ми смо зато током читавог рада избегавали драстична, неконтролисана осветљавања, држећи узорке и пробе у мраку и расхладним уређајима.

Кинетика „изблеђивања“ ликопенских раствора на дифузној дневној светлости проучавана је, више квалитативно, преко спектрохемијског понашања ликопена у разним растворима, пратећи промене апсорпционог спектра, пре свега, преко промена његових карактеристичних максимума ($\lambda_I - \lambda_{III}$), али имајући у виду и посебно важни „*cis*-пик“ (λ_{VI}). Показало се да неки растварачи (циклохексан, хлороформ, CCl_4) доводе до релативно брзог ишчезавања карактеристичне апсорпције ликопена и то нарочито при јачем

дневном светлу, што несумњиво указује на посебан карактер процеса „изблеђивања“ (губљења обојености). Међутим, постоје и растварачи са привидно необичним понашањем (DMFA, етанол, метанол, DMSO), где наступа најпре повећање обојености раствора које после преласка извесног заравњеног максимума прелази у мање-више сјорије смањивање обојености. Ово, у сваком случају интересно понашање, лако се овде може интерпретирати ако се има у виду да смо у случају ових растварача радили са релативно (етапно) засићеним растворима (дакле, у присуству осетнијег вишка раствора). Почетни успон кривих неусиљено се онда интерпретира као временско повећавање растворљивости ликопена у поменутиим растварачима, које тада надмашује процес изблеђивања обојености. После постизања пуног засићења раствора започиње преовладавајући утицај тог процеса у нисходном завршном делу кривих. Непосредан резултат ових спектрокинетичких посматрања ликопенског понашања у разним растварачима, омогућило нам је да знатно сузимо број посебно одабраних растварача за детаљнија и више квантитативна проучавања апсорпционих UV и VIS спектра ликопена. Узимајући у обзир све напред речено о солвентохромији, као и постојаност појединих овде провераваних раствора, најприкладнији растварачи за квантитативан рад су несумњиво *изопропанол* и *n*-хексан (па затим *циклохексан* и *угљендисулфид*). Она прва два се нарочито одликују малом солвентохромијом, добром транспарентношћу и постојаношћу раствора, док ова друга два показују нешто бољу растворљивост, па зато и бољу осетљивост и манипулативност при практичноаналитичким одређивањима. Слика 2 приказује непосредно и квантитативније процес изблеђивања ликопена у *циклохексану* — узорак V, проба 1.

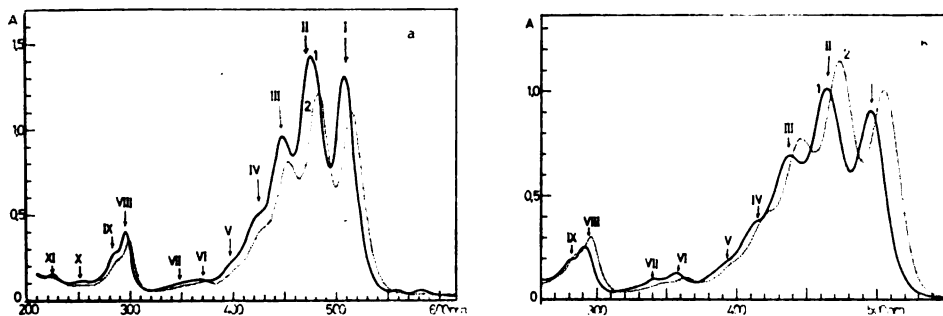


Слика 2 Figure
Кинетика изблеђивања ликопена у његовим растворима, спектрофотометријски праћена на апсорпционим спектрима у *циклохексану*
Discolouration kinetics of lycopene in its solutions followed spectrophotometrically on the absorption spectra in cyclohexane

На сликама 3a и 3b дајни су *сјектирофотографи* једног од најчистијих узорака ликопена (V_1) раствореног у петролетру и *циклохексану*. Спектрофотографи са слике 3a разликују се временски од оних са слике 3b за 24 часа, и показују разлику у апсорбацији која може квантитативно овде да дефинише процес обезбојавања. Осим тога, апсорпциони спектри овог узорка ликопена добро дефинишу и своју спектрофотометријску чистоћу ($\alpha = 1,5 \cdot 10^5$). У исти мах они прикладно илуструју још и знатно већу дисперзивност Cary 17D спектрофотометра над оном код Unicam SP 500, јер омогућују разазнавање fine структуре у приказаним спектрима (Cf. нарочито, појављивање λ_{VI} пред λ_{VI} у сл. 3b).

Beer-овске сјектироаналитичке јраве за квантитативно одређивање ликопена дате су на примеру *n*-хексана (слика 4a). Веома добра њихова линеарност

важи и за случајеве разних максимума апсорпције (λ_I до λ_{IV} , сл. 4, у *n*-хексану). С обзиром на велику вредност молекулске апсорптивности (a_m) ликопена (међу највећим између проучаваних хромофорних система), и апсолутна де-



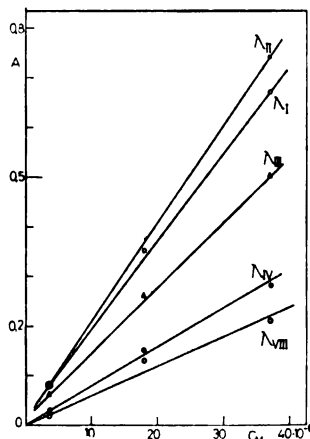
Слика 3 Figure

Најпотпунији апсорпциони спектри ликопена у петролетру (1) и циклохексану (2). Спектрофотометри: Unicam SP 500 (a) и Cary 17 D (b)

Absorption spectra of lycopene in petroleum ether (1) and cyclohexane (2). Spectrophotometers: Unicam SP 500 (a) and Cary 17 D (b)

тектабилност ликопена има веома повољну вредност за аналитичка одређивања у оваквим растворима. Међутим, у погледу концентрационе осетљивости при квантитативном одређивању ликопена нагиб наших беровских правих у обадва случаја даје несумњиву предност коришћењу максимума λ_{II} .

Посијојаносиј чврстих узорака ликопена била је предмет наших даљих проучавања. У уским стакленим цевчицама затопили смо извештан број проба



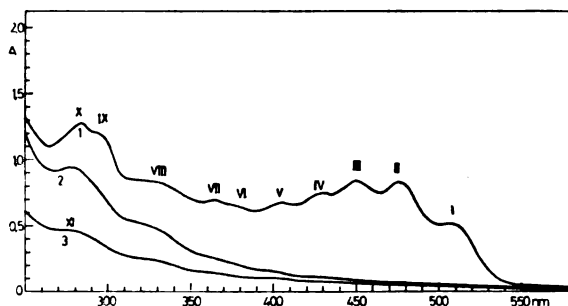
Слика 4 Figure

Беровске аналитичке праве за ликопен у *n*-хексану

The Beer's analytical lines for lycopene in *n*-hexane

од најчистијег узорка ликопена V_1 : а) у атмосфери аргона (четири), после сушења у вакууму ($\sim 10^{-2}$ mmHg); б) у ваздуху при обичном атмосферском притиску (једна), и чували их у одсуству светлости два месеца. На слици 5 приказани су спектрофотографи три пробе од ових узорака (са спецификацијама назначеним на слици) који су спектрофотометрирани у диоксану.

Осим података који су непосредно назначени као легенда на слици, треба нагласити да су све пробе, пре затварања у цевчице, биле добро растворне у већини растварача коришћених у овом раду, док су после дужег стајања, те исте пробе биле *расиворне само у диоксану*. Ако се изврши попис доста добро изражених максимума апсорпције на спектрофотограмима 1—3 са слике 5 долази се до следеће ситуације. Крива 1 садржи 10 апсорпционих максимума, као наше експериментално измерене вредности, и то са оном прецизношћу какву је омогућавао карактер тих максимума одн. превоја. Ток кривих 2 и 3 показује, међутим, јасно да је карактеристична апсорпција



Слика 5 Figure

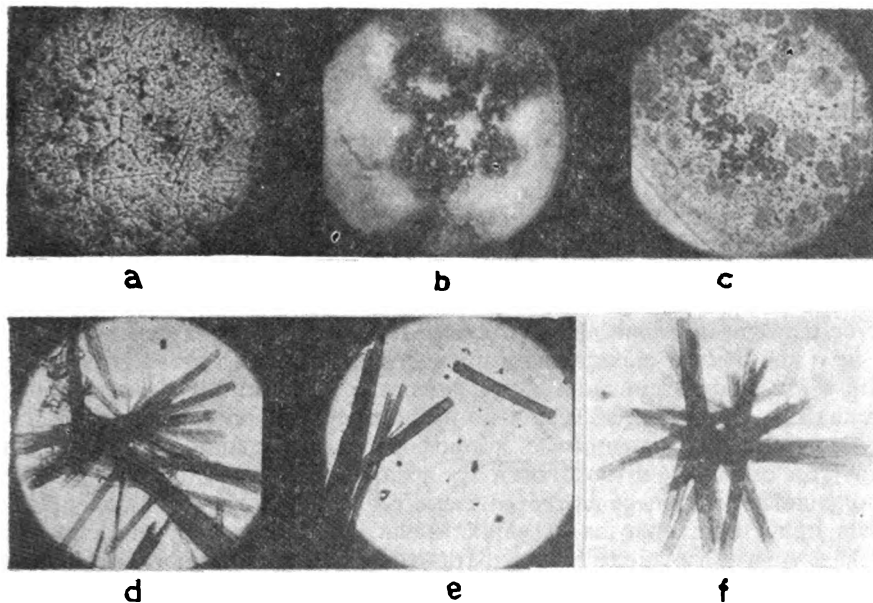
Постојаност чврстих узорака ликопена праћена преко апсорпционих спектра у раствору диоксана: 1. L у Ar (2 месеца); стајао на ваздуху 8 дана; 2. L у Ar (2 месеца); стајао на ваздуху 12 дана; 3. L у ваздуху (2 месеца); стајао на ваздуху још 9 дана

The stability of solid lycopene samples followed by their absorption spectra in dioxane solution: 1. L in Ar (2 months); left after that open on air 8 days. 2. L in Ar (2 months); left after that open on air 12 days. 3. L in air (2 months); left after that open on air 9 days more

ликопена (λ_I до λ_{III}), која се још увек добро запажа на кривој 1, потпуно ишчезла. Дешифрација максимума на кривој 1 сугерише могуће индивидуалности продуката насталих трансформацијом ликопена. Ова трансформација је несумњиво комплексне природе: она укључује 1° промену стајањем у неутралној атмосфери (Ar у нашем случају) која је посматрана и од других аутора (нпр. Smith⁵), 2° промену стајањем у затвореном ваздуху, и 3° на слободној атмосфери (наша проба 3). Поуздана и репродуктивна идентификација овде побројаних и провизорно назначених каротеноидних индивидуалности, међу трансформационим продуктима нашег ликопена, захтева свакако коришћење и других специјалних спектрохемијских метода (пре свега PMR, MS, ¹³C-NMR, и др.), јер се у VIS и UV области спектрофотометрирања не могу добити знатнија прецизирања од овде изложеног. Штавише, и сам смер деградације ликопеновог молекула у оваквим процесима „излеђивања“ *in vitro* остаје би дубиозан када се има у виду блискост спектро-апсорпционих карактеристика епоксидних деривата овде дискованих угљоводоничних каротеноида (обојеног и необојеног типа). Не изгледа нарочито невероватно постојање и још краткоталаснијих максимума апсорпције ($\lambda < 250$ nm), будући да ефекти расејане светлости у коришћеном растварачу

и апарату не би могли имати знатније вредности. Ближа прецизирања о овоме могла би да буду од посебне важности по засад још увек недовољно разјашњене могућности јављања ликоперзена, у природи, при овако консекутивном одигравању деградационих процеса.

Кристализациони облици ликопена који показују важније фазе кристализационог процеса ликопена у разним растварачима и при разним ступњевима пречишћености добивених препарата приказани су на следећој слици 6, где



Слика 6 Figure

Кристализациони облици ликопена у разним ступњевима пречишћености (a — e) напоредно са једним литературским податком (f).

Crystallization forms of lycopene in various degrees of purity (a — e) as compared with a reference microphotograph from the literature (f)

су дате микрофотографије, снимљене са релативно малим увећањем. Изгледи наших препарата наличе много оним (иначе веома ретким) микрофотографијама овог посебно интересантног каротеноидног пигмента. У овом смислу упозорили бисмо нарочито на микрофотографије 6a, 6b, 6c где са продуженим пречишћавањем, с једне стране, опада присутност фитостеринских пратећих нечистоћа (микрофотографски нотирани и од старијих истраживача)¹⁰, док се, с друге стране, запажа и прогресивно мењање кристализационих облика ликопена (од усамљено дугоигличастих, до краткопризматичних кристала у друзама, при чему је овај последњи облик, изгледа, карактеристичан и за брже искристалисавање синтетичког ликопена¹¹. Облици са наших микрофотографија 6d и 6e највише наличе (оригинално бојеним) микрофотографијама из Дисертације Escher-a¹², снимљеним за екстраховани и пречишћени природни ликопен. Наша слика 6d упадљиво наличи црно-белој микрофотографији ликопенских кристала датој у публикацији Zechmeister-a и Cholnoky-ja¹³, коју овде приказујемо на слици 6f.

ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА И ЗАКЉУЧЦИ

Сажимајући напред изложено, уз наглашавање важнијих момената у извођењу постављеног задатка, истакли бисмо следеће: 1) изоловање веома чистог ликопена из природних сировина — домаћих парадајзних конзерви (из наше трговинске мреже) несумњиво је показало релативно добар квалитет и постојаност полазног материјала, али у исти мах и ефикасност овде примењене методике за његово контролисање; 2) премда наша искуства потврђују налазе ранијих истраживача да је ликопен и у растворном и у чврстом (кристалном) стању доста непостојан, ми бисмо ипак више нагласили као главни узрок те непостојаности а) *свећлост*, па онда б) *непогодну средину* у којој се налази ликопен. Досад познати солвентохромни ефекти као и кинетика изблеђивања на спектрима ликопена, како су они у овом раду проучавани, показују да је довољно имати свеж и брижљиво справљени узорак ликопена; овај се онда мора током мањег броја часова непосредно искористити (уз напред истакнуте предострожности). Не изгледа препоручљиво, међутим, коришћење неких „статичких стандарда“ и гломазне методике коју препоручује нпр. Davis³. Од највеће важности нам се чине, 3) наша запажања о „изблеђивању“ ликопенских раствора и чврстих узорака, које се изгледа не може да схвати само као *cis-trans* изомеризациони процес, али не и као обичан оксидациони процес. Поред напред поменутих запажања Smith-а⁵, и доста темељних истраживања у дисертацији⁸, наша сопствена запажања о процесу изблеђивања на чврстим узорцима ликопена говоре одлучно у прилог специјалне хромофорске деградације која, селективно смањујући ступањ конјугованости хромофорног система, ипак може да трпи и епоксидативне процесе на терминалама тог система. У овом смислу би добро уочена присутност трагова *apo*-ликопенала¹⁴ могла да буде посебно интересантна за могућа тумачења иначе доста необичне селективности у посматраним деградационим процесима ликопенске хромофоре. Сматрамо да су за решење овог проблема потребна још даља и опсежнија истраживања. Иверзни процес, биогенезе обојених каротеноида, може можда и сам да очекује из тога разјашњавање или бар нове моменте за своје коначно и опште усвајање.

Захваљујемо се професору Др Слободану М. Ристићу за интересовање и корисне дискусије у току израде овог рада.

S U M M A R Y

ABSORPTION SPECTRA OF LYCOPENE AND THEIR ANALYTICAL
AND FUNDAMENTAL APPLICABILITYJELISAVETA M. BARANAC, DRAGAN S. VESELINOVIĆ, GORDANA S. RISTIĆ
and DRAGIŠA Č. SPIRIDONOVIĆ*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001
Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

Lycopene, as a fundamental compound of the class of octaprenoidic carotenoids, possesses an interesting chromophoric system. Its peculiarities need further elucidation. More details are presented of the lycopene spectrochemical behaviour in various solvents, firstly in order to develop improved methods of qualitative and quantitative analysis. The kinetics of spectral changes as well as the ways of lycopene crystallization were investigated also. The substance was obtained from domestic raw materials (tomato paste).

(Received 7 November 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Isler, Ed. Nomenclature of Carotenoids in „*Carotenoids*“, Birkhäuser-Verlag, Basel, Stuttgart 1971
2. Г. Ристић, *Дипломски рад*, Институт за физичку хемију, ПМФ, Београд, 1978
3. W. B. Davis, *Anal. Chem.*, **21**, 1226 (1949)
4. R. Kuhn, Ch. Grundmann, *Ber.*, **65**, 1885 (1932)
5. J. H. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 247 (1936)
6. T. W. Goodwin, „*Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*“, Vol. 1,2, Academic Press, London, New York, San Francisco 1976
7. L. Zechmeister, „*Cis-trans Isomeric Carotenoids, Vitamins A and Arylpolyenes*“, Springer Verlag, Wien 1962
8. I. Wagenführ, *Dissertation*, Univ. München 1959
9. N. S. Bayliss, *J. Chem. Phys.* **18**, 292 (1950); **58**, 1002 (1954)
10. L. Zechmeister, „*Carotenoide*“, Springer Verlag, Berlin 1934
11. O. Isler et al., *Helv. Chem. Acta*, **39**, 463 (1956)
12. H. H. Escher, *Dissertation*, Zürich 1909
13. L. Zechmeister, L. Cholnoky, *Ber.*, **63**, 422 (1930)
14. A. Winterstein et al., *Chem. Ber.*, **93**, 2951 (1960).

CARBAMATES OF THE LOWER ALIPHATIC AMINES IN APROTIC SOLVENTS. III. CHEMICAL EQUILIBRIA

UBAVKA B. MIOČ and SLOBODAN V. RIBNIKAR

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade

(Received 26 June 1978; revised 15 November 1978)

Equilibria in solutions of carbamates of propylamine (PAC) and diethylamine (DEAC) were investigated by ir. spectrophotometry at various concentrations (0.04 to 0.6 mol/l of initial amine) and in the temperature interval of 299 to 243 K. PAC was investigated in CH_2Cl_2 solution and DEAC in acetonitrile. The established three consecutive reactions¹⁻³ show enthalpy changes ranging from -14 to -60 kJ/mol, DEAC values being systematically lower. The equilibrium constant of the reaction between the molecular complex and the ion pair of DEAC is 0.3 at room temperature, while PAC shows a value of 3.9 at the same temperature.

From an analysis of vibrational and nuclear magnetic resonance spectra, dielectric constants, average polarization, and electrolytic conductances of solutions of carbamates of the lower aliphatic amines it has been concluded that complex equilibria, involving several molecular and ionic species, are taking place in these solutions¹⁻³. The species proposed are a molecular complex (MC), formed between an amine molecule and a molecule of alkylcarbamic acid, an ion pair (IP) of the form $[\text{RNHCOO}^- + \text{NH}_3\text{R}]$ in the case of primary amines or $[\text{RNCOO}^- + \text{NH}_2\text{R}]$ in the case of secondary amines. The third proposed species, named 'dimer' (D), consists of a combination of two ion pairs.

Examination of the influence of different solvents, of temperature, and concentration, indicated that these changes produce shifts in the equilibrium. It seemed therefore worthwhile to undertake a more systematic study of the above factors. For this purpose carbamates of two amines, a primary one, propylamine, and a secondary one, diethylamine, were chosen. The former carbamate was examined in dichloromethane solution, while the latter one dissolved in acetonitrile.

EXPERIMENTAL

The propylamine carbamate (PAC) and diethylamine carbamate (DEAC) were synthesized by action of gaseous carbon dioxide on amine solutions as described previously^{1,2}.

The equilibria were followed from the infrared spectra of the carbamate solutions. The bands of the symmetric stretching vibration of the carboxylic group or of the carboxyl ion were analysed: the molecular complex by its bands at 1670 and 1690 cm^{-1} , the ion pair at 1640 and 1650 cm^{-1} , and the 'dimer' at 1580 and 1620 cm^{-1} for PAC and DEAC respectively. The quantities of free propylamine (PA) present were determined from its NH_2 bending band intensity at 905 cm^{-1} (in CH_2Cl_2), while free diethylamine (DEA) could be identified by its CN stretching vibration band which in acetonitrile appears at 1140 cm^{-1} . The presence of free carbon dioxide could be followed either by its ν_2 band at 2332 cm^{-1} or the ν_2 band at 657 cm^{-1} .

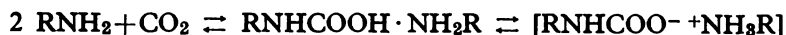
The spectra were recorded both at room temperature and at lower temperatures, down to 243 K, in a low temperature cell, Model VLT-2, manufactured by RIIC, London.

RESULTS AND DISCUSSION

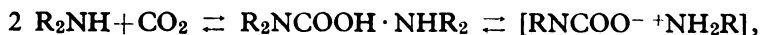
The analysis of the bands appearing in the 1500 to 1700 cm^{-1} region was done by the method of graphical resolution, assuming that all sub-bands are of a Lorentzian shape.

Since this region contains also bands known^{1,2} to originate from $^+\text{NH}_3$ deformation vibrations (two bands), in the case of PAC, and of $^+\text{NH}_2$ in the case of DEAC, a correction for their presence had to be made. In the case of PAC these bands appear at 1630 and 1581 cm^{-1} , which was concluded from the spectrum of propylamine hydrochloride recorded in the same solvent, CH_2Cl_2 . With DEAC one band appears at 1620 cm^{-1} , as concluded from the N-deuterated carbamate spectrum.

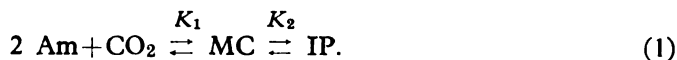
In this way data for calculation of equilibrium constants for the following proposed reactions could be made:



and



or in abbreviated form



At higher concentrations and at lower temperatures a further reaction may take place:



where the K 's are corresponding equilibrium constants.

On dilution of the carbamate solutions the equilibrium is expected to shift to the left-hand sides of the above equations. This was actually observed, i.e. the 'dimer' bands at 1580 and 1620 cm^{-1} disappear, while the band of MC (at about 1690 cm^{-1}) gains in intensity, as well as the bands of free amines and carbon dioxide. In the most dilute solutions (0.04 mol/l initial amine) the bands in the 1600 to 1700 cm^{-1} region are barely noticeable with a further increase of free component bands. This trend is illustrated in Fig. 1a.

On the other hand, lowering of the solution temperature produces an opposite effect, shifting the equilibrium toward the 'dimer' formation, as seen in Fig. 1b.

The described changes may be presented in a more quantitative way when surface areas of the sub-bands are plotted vs. initial amine concentrations at two extreme temperatures, as shown in Fig. 2.

The first equilibrium constant in Eq. (1) is defined as

$$K_1 = C_{MC}/C_{Am}^2 C_{CO_2} \quad (3)$$

where the C 's are concentrations of MC, Am, and CO_2 respectively. Since the

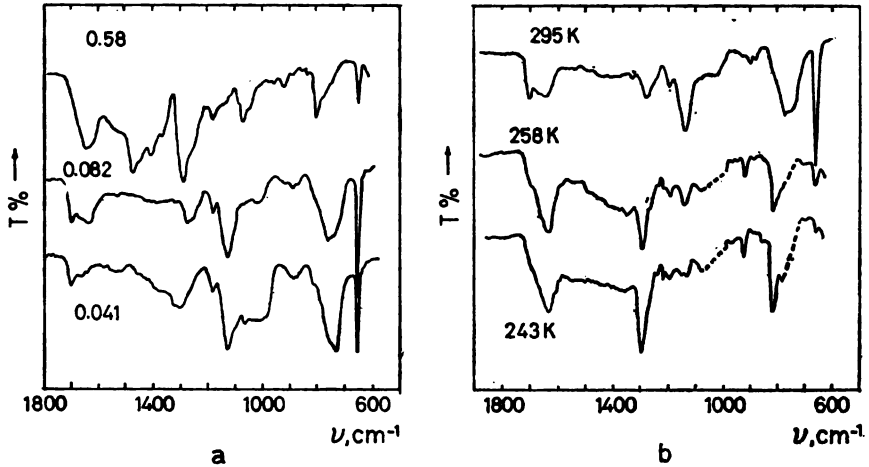


Fig. 1. Infrared spectra of DEAC in acetonitrile. a. Variation of concentration (mol/l), b. Variation of temperature

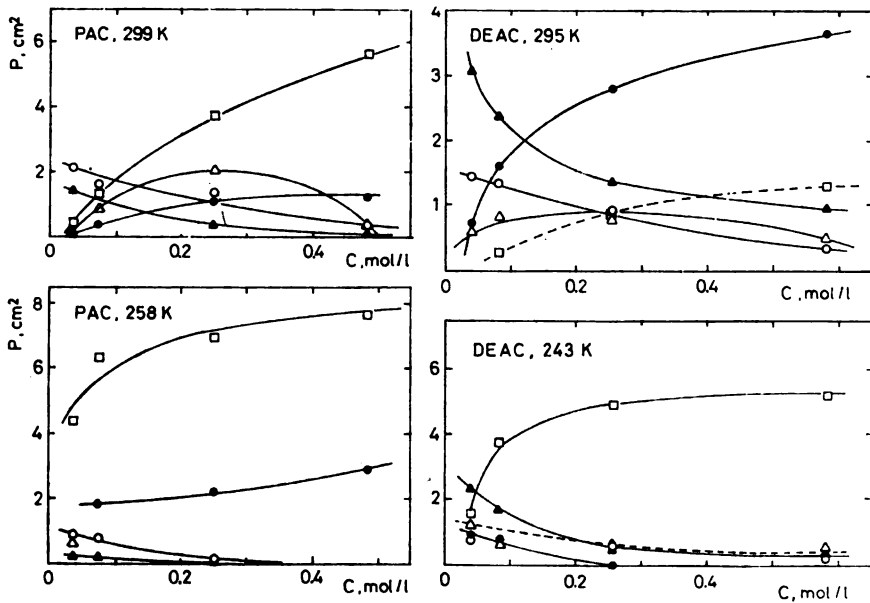


Fig. 2. Changes of intensities of sub-bands in the 1600 to 1700 cm^{-1} band system: □ 'dimer' (D), ● ion pair (IP), Δ molecular complex (MC), ○ CO_2 band, ▲ amine band

molar absorption coefficient, a , of MC is not known, Eq. (3) may be written as

$$K_1 = \frac{P_{MC}}{C_{Am}^2 C_{CO_2} l} \cdot \frac{1}{a_{MC}} \quad (4)$$

where P is the measured band area and l is the cell thickness.

The constant of the next equilibrium reaction is analogously

$$K_2 = \frac{C_{IP}}{C_{MC}} = \frac{P_{IP}}{P_{MC}} \cdot \frac{a_{MC}}{a_{IP}} \quad (5)$$

The third constant in Eq. (2) is

$$K_3 = \frac{C_D}{C_{IP}^2} = \frac{P_D l}{P_{IP}^2} \cdot \frac{a_{IP}^2}{a_{MC}} \quad (6)$$

Without the knowledge of the absorption coefficients or their ratios, true equilibrium constants can not be derived. However, assuming temperature independent values of a , each equilibrium may be defined with a relation $\ln K' = \ln K_{true} + B$. Here B stands for either $\ln(10^3/a_{MC})$, $\ln(a_{MC}/a_{IP})$, or $\ln(a_{IP}/a_{MC})$ in Eqs. (4) — (6). The constant B factors will not influence the slopes of the relations $\ln K_{true}$ vs. $1/T$. Therefore reaction enthalpies may be derived. Figure 3

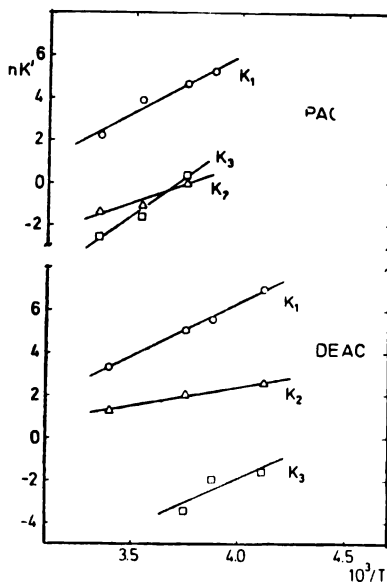


Fig. 3. Temperature dependence of equilibrium constants K' of PAC in dichloromethane and DEAC in acetonitrile. Only values of K_2' in both solutions may represent true equilibrium constants. The other ones are on an arbitrary scale

shows such a plot where the K' values are averages of two to three concentrations for each temperature. The slopes yield the following enthalpy changes for the three previously defined equilibrium reactions:

	$-\Delta H_1$	$-\Delta H_2$	$-\Delta H_3$ (kJ/mol)
PAC	47.5 ± 5.8	29.2 ± 8.7	60.2 ± 9.7
DEAC	41.4 ± 1.6	14.4 ± 1.4	38 ± 22

The enthalpy changes of the DEAC equilibrium show smaller absolute values which is in accord with infrared analysis indicating weaker hydrogen bonding in the DEAC system³.

Under the assumption that $a_{MC} = a_{IP}$, which is most probably approximately true, the values of K_2' would according to Eq. (5) equal true equilibrium constants. For PAC and DEAC the temperature dependences of K_2 found experimentally can be therefore expressed as

$$\ln K_2^{\text{PAC}} = -(13.2 \pm 3.7) + (3.5 \pm 1.0) \times 10^3/T$$

and

$$\ln K_2^{\text{DEAC}} = -(4.57 \pm 0.62) + (1.74 \pm 0.16) \times 10^3/T.$$

For the other two constants, the knowledge of absolute values of the absorption coefficients is necessary, as can be concluded from Eqs. (4) and (6).

The observed considerable differences of both slopes (enthalpies) and intercepts between PAC and DEAC are certainly to a great extent due to solvent effects. The solvent of PAC, dichloromethane, has a dielectric constant considerably lower than the DEAC solvent, acetonitrile (10.1 and 43.1 respectively). The medium of a higher dielectric constant favours the ionized species (ion pair) and shifts therefore the equilibrium to the right-hand side. At room temperature, for example, in dichloromethane the molecular complex dominates ($K_2=0.3$), while in acetonitrile the ion pair is the most abundant species in solution ($K_2=3.9$), which can be also concluded from an inspection of Fig. 2. Only below 266 K the equilibrium in the former case turns in favour of the ion pair.

The attainment of the equilibrium between the different species in solution is obviously rather rapid. It was being reached prior to the filling of the absorption cells. In one experiment, however, a slow change with a half-time of about two hours at room temperature was observed. By monitoring the ion pair band intensity, its decrease was recorded. The effect was explained as a shift in the equilibrium caused by a slow leakage of CO_2 from the cell, rather than as a real subsequent reaction.

CONCLUSIONS

In the carbamate solutions one is obviously dealing with a series of exothermal consecutive reactions. The exchange between the different species is rather rapid, a fact in accordance with nmr. data³.

The solvent with a higher dielectric constant, acetonitrile, shifts the equilibrium to the right-hand side, while in dichloromethane, with a lower dielectric constant, the equilibrium is shifted to the opposite side. As expected for such reactions, both increased concentrations and lowered temperatures produce a shift toward the 'dimer' formation.

Acknowledgements. The authors wish to express their gratitude to Dr Nadežda Petranović for helpful discussions. The financial support of the Research Fund of the S. R. of Serbia is acknowledged.

ИЗВОД

КАРБАМАТИ НИЖИХ АЛИФАТИЧНИХ АМИНА У НЕДИСОЦИРАЈУЋИМ РАСТВОРАЧИМА. III. ХЕМИЈСКЕ РАВНОТЕЖЕ

УБАВКА Б. МИОЧ и СЛОБОДАН В. РИБНИКАР

Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет Универзитета у Београду, и.бр. 550, 11001 Београд

Праћена су равнотежна стања у растворима карбамата пропиламина (РАС) и диетилamina (DEAC) помоћу инфрацрвене спектрофотометрије при разним концентрацијама (0,04 до 0,6 mol/l) и у температурском интервалу од 299 до 243 К. Потврђено је постојање трију консекутивних равнотежних реакција са променама енталпија од -14 до -60 kJ/mol, при чему DEAC показује систематски ниже вредности. Равнотежна константа за реакцију између молекуларног комплекса и јонског пара¹⁻³ износи на собној температури 0,3 за растворе DEAC у ацетонитрилу. За растворе РАС у дихлорметану константа на истој температури износи 4. Разлике у величини равнотежних константи код ових карбамата приписане су више утицају различитих диелектричних константи растварача него природи самих растворака. Међу свим компонентама у равнотежи постоји брза измена.

(Примљено 26. јуна 1978; ревидирано 15. новембра 1978)

REFERENCES

1. U. B. Mioč, *Doctoral Thesis*, Faculty of Science, University of Belgrade, 1977
2. U. B. Mioč, S. V. Ribnikar, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **43**, 603 (1978)
3. U. B. Mioč, S. V. Ribnikar, *Ibid.*, **43**, 725 (1978).

ISOTOPIC ANALYSIS OF BORON BY NEGATIVE THERMAL IONIZATION

PREDRAG B. PAPIĆ, MILAN M. ĆIRIĆ and KIRO F. ZMBOV

Laboratory of Physical Chemistry, Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O.Box 522, YU-11001 Belgrade

(Received 14 December 1978)

Emission of negative ions from Ta and W filaments coated with various boron compounds was investigated. Abundant emission of BO_2^- ions was observed at high temperatures from samples of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, B_2O_3 , $\text{B} + \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{B} + \text{Al}_2\text{O}_3$, and $\text{B} + \text{La}_2\text{O}_3$. This phenomenon enabled precise determinations of the isotopic composition of boron. Natural boron was found to contain 18.83 ± 0.07 at. % of ^{10}B .

Isotopic analysis of boron is of considerable interest in connection with the application of the ^{10}B isotope as a neutron absorber of great efficiency and for determination of traces of boron by the isotope dilution method in geology.

Two principal methods for mass spectrometric isotopic analysis of boron are based on electron impact or thermal ionization of the samples.

In the electron impact method positive ions are produced by ionization of gaseous or volatile boron compounds in a Nier-type¹ ion source. The most convenient compound for this purpose is BF_3 , because of its relatively simple mass spectrum. This method however suffers from several disadvantages, e.g. a strong „memory effect“ due to the adsorption of BF_3 on the walls of the gas inlet system and ion source plates, and the corrosiveness of the gas. Several authors²⁻⁴ have proposed a procedure of flushing the gas inlet system in order to remove the adsorbed layer of the preceding sample. Although giving quite satisfactory results, the procedure is time-consuming and requires large amounts of sample.

The surface ionization method has been found to give a good solution to this problem. The method is based on formation of positive or negative ions by interaction of atoms or molecules with hot metal surfaces. The ionization efficiency, Z , is described by the Saha-Langmuir equation:

$$Z^\pm = N^\pm/N^0 = \omega^\pm/\omega^0 \exp[(-E+W)/RT] \quad (1)$$

where the signs + and - correspond to positive and negative ionization, respectively, N^\pm is the number of ions formed from N^0 neutrals present on the surface, E is the ionization potential, I , or electron affinity, E.A., for positive and negative ionization, respectively, W is the work function of the ionizing surface, T — temperature, k is the Boltzmann constant and ω^\pm and ω^0 are the partition functions of the ions and neutrals, respectively.

The equation (1) shows that the ionization efficiency is governed primarily by the ionization potential or electron affinity of the neutrals and the work function

of the ionizing surface. Table I lists the ionization potentials and electron affinities of some boron-containing species and the work functions of several refractory metals.

TABLE I. Ionization potentials and electron affinities of some boron-containing species and the work functions of Ta, Mo, W and Re

Boron species	I^a (in eV)	E.A. ^a	Metal	Work function (eV) ^b	
				W^-	W^+
B	8.298	0.30	Ta	4.33	4.88
BO	13.5	3.12	Mo	4.33	5.02
BO ₂	14.0	3.56	W	4.58	5.14
BF ₃	12.9	0.78—2.65	Re	4.93	5.43
BCl ₂	7.5				

a) Ref. 5; b) Ref. 6; The surface of polycrystalline metals consist of patches of different work functions. Negative ions are preferentially formed on patches of low work function (W^-), while the positive ions are formed on patches of high work function (W^+).

From the data of Table I it is possible to calculate the approximate efficiency for production of positive and negative ions for various sets of boron species and ionizing surface.

This procedure yields an efficiency of the order of 10^{-8} for production of B^+ ions on a rhenium surface at 2000 K. For BO^- , BO_2^- and BF_3^- ions on tantalum surface at 2000 K the corresponding efficiencies are 10^{-3} , 10^{-2} and 5×10^{-6} , respectively.

It is evident therefore, that the listed boron species are not suitable for positive ion formation. This efficiency could be enhanced by using metal oxide surfaces which exhibit higher work functions than the corresponding metals⁷, but they can be used only at relatively low temperatures.

Several authors^{8,9} demonstrated an abundant production of $Na_2BO_2^-$ ion beams by heating $Na_2B_4O_7$ or H_3BO_3 on tungsten filaments. The process can be improved by adding some reducing agents (powders of Al, Mg or B)¹⁰, or by a carbonization with graphite powder¹¹ or other organic compounds¹². The mechanism of this process is still not well understood.

Another approach to the problem of isotopic analysis of boron would be in application of the negative surface ionization. This process has not been widely used in mass spectrometry except for isotopic analysis of chlorine^{13,14}. However, the calculations of the efficiencies for production of BO^- , BO_2^- and in some extent of BF_3^- , indicate that the negative surface ionization offers good chances for high-efficiency production of boron-containing ions and hence for isotopic analysis of this element.

The present work describes experiments for obtaining BO_2^- ions and development of a method for determination of the isotopic composition of boron.

EXPERIMENTAL

All measurements were made on a sector type 90° —20 cm radius of curvature mass spectrometer equipped with a thermal ionization ion source, which has been described previously¹⁵. Both single- and triple-filament arrangements were employed. In the triple-filament mode it was possible to replace the side filament with a small platinum boat of a narrow slit from which

the sample was evaporated. This modification also reduces the effect of thermal radiation of the central ionizing filament on the rate of evaporation of the sample from the side filament.

The detection system consisted of an electron multiplier, a D.C. amplifier and a pen recorder. The mass spectrometer normally records the amplified currents of positive ions. In order to detect negative ions, the polarities of the accelerating voltage and of the magnetic field have been reversed.

When working with negative thermal ions it has been found that the ion current increases by two orders of magnitude by installing an auxiliary magnetic field at the ion source region parallel to the extraction slit. The magnetic field of the order of 0.02 T forces the electrons emitted from the hot ionizing filament into a cycloidal trajectory, thus separating them from the ion beam. This arrangement also improves the resolution of the mass spectrometer.

RESULTS

In a simplest experiment, a drop of H_3BO_3 dissolved in water was loaded on a tantalum ribbon ($0.025 \times 1.0 \times 10$ mm) of a single-filament ion source and dried under an infrared lamp. After the filament has been inserted into the ion source, the system was evacuated to 10^{-6} Torr and the filament was slowly heated while the emitted ions were observed.

At a filament currents of 3.8 A, Cl^- ions were observed, originating probably from impurities at the filament. At 4.0 A, BO^- and BO_2^- ions appear as identified from the characteristic isotopic spectrum and mass-to-charge ratio. The intensity of BO^- ions was an order of magnitude lower than that of BO_2^- ions and gradually disappears at higher temperatures, while the BO_2^- ion current increases with the temperature.

Similar results were obtained with $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ samples loaded on a tantalum ribbon. Again, weak BO^- ion currents were detected at the initial heating, which disappear at prolonged heating, while strong and stable BO_2^- currents are obtained, enabling measurement of the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ isotopic ratio.

An appreciable enhancement of the BO_2^- ion yield was achieved by adding graphite powder to this sample, but no clear improvement of the BO^- emission was detected.

The observed preferable emission of BO_2^- ions was rather unexpected in view of the previous mass spectrometric studies of boron-oxygen compounds. These studies show that the vapour above $\text{B}_2\text{O}_3(1)$ contained B_2O_3 , BO and B_2O_2 molecules¹⁶ and no BO_2 molecules were found. BO molecules were observed as predominant boron-containing gaseous species above the systems $\text{YO}(s) + \text{B}(s)$ ¹⁷, and $\text{La}_2\text{O}_3(s) + \text{B}(s)$ and $\text{UO}_2(s) + \text{B}(s)$ ¹⁸.

In an attempt to enhance the yield of BO^- ions, the system $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{B}$ has been employed, following the findings of the previous investigations¹⁸. A slurry of a mixture of amorphous boron powder and La_2O_3 in amyl acetate was loaded onto a tungsten ribbon of the single-filament ion source, and heated in the mass spectrometer. No negative ions were observed at heating currents employed in other systems. However, as the current exceeded 6 A, BO_2^- ions appear and their intensity increases exponentially with the temperature (Fig. 1).

Contrary to the Knudsen-cell effusion results¹⁸, no appreciable emission of BO^- ions was observed.

In a different arrangement, a sample containing a mixture of $B+B_2O_3$ was heated in a Pt-boat and the vapours were ionized on a Ta-ribbon. The principal ion species was BO_2^- accompanied by BO_3^- and $H_2BO_3^-$ ions of minor intensities. Again, no appreciable BO^- ion currents were found.

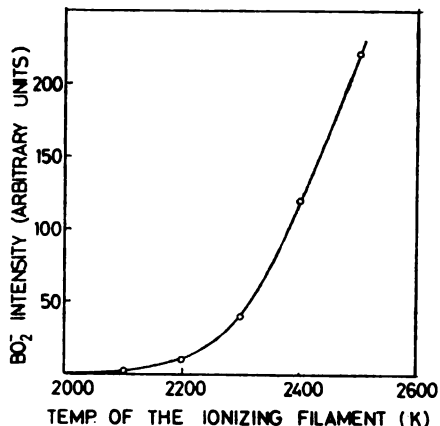


Fig. 1. Variation of BO_2^- ion intensity with the temperature of the ionizing filament

The variation of the BO_2^- ion intensity with the temperature of the ionizing filament at a constant temperature of the Pt-boat containing the $B+B_2O_3$ mixture is shown on Fig. 2.

Similar curves were obtained from vapours above $Na_2B_4O_7$ samples.

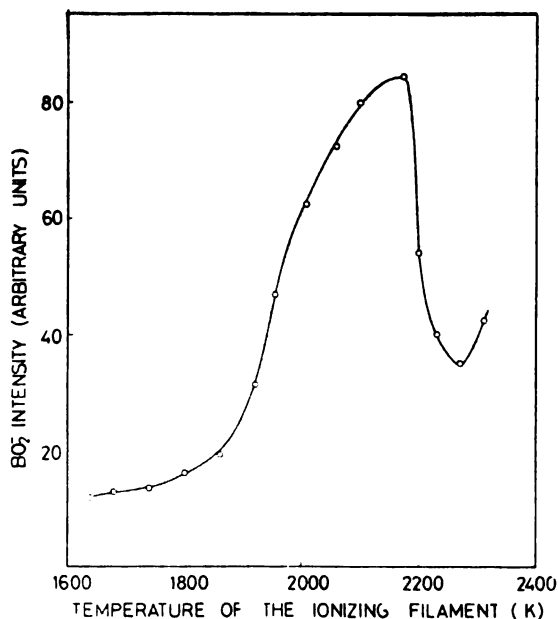
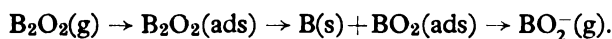


Fig. 2. Temperature dependence of the BO_2^- ion current from vapours above the $B+B_2O_3$ mixture

Appearance of ionization efficiency curves with maxima, similar to the curve in Fig. 2, is characteristic for systems where the surface ionization process is accompanied by another process of chemical reaction, or thermal decomposition of the primary species on the metal surface at high temperatures. Similar curves have been observed at the positive surface ionization of BaCl^{19} , or Cl^- ion formation from CaCl_2 or MgCl_2^{14} .

The higher yield of BO_2^- instead of BO^- ions could be explained by superposition of several factors:

- Because of higher electron affinity of BO_2 , the probability of BO_2^- formation is ten times higher than the probability of BO^- formation;
- BO_2 could be formed by reaction of B_2O_3 with oxygen present in the vacuum system: $\text{B}_2\text{O}_3(1) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{BO}_2$. Such a reaction has been confirmed²⁰ by enhanced production of BO_2 in a mixture of $\text{ZnO} + \text{B}_2\text{O}_3$ at 1550 K;
- Formation of BO_2 by the disproportionation reaction:



ISOTOPIC MEASUREMENTS

Isotopic measurements were performed on the BO_2^- ion from 5 sets of different samples and ionizing surfaces (Table II).

TABLE II. *Measurements of the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ isotopic ratio*

Samples*	Ionizing surface, tantalum filament	No. of meas.	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{B}$	single	10	4.029 ± 0.001
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{graphite}$	single	12	4.066 ± 0.011
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{graphite}$ in a Pt-boat	central	22	4.019 ± 0.013
$\text{B}_2\text{O}_3 + \text{B}$ in Pt-boat	central	11	4.076 ± 0.003
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{B}$	single	25	4.021 ± 0.004
		Mean	4.042 ± 0.012
		^{10}B concentration	18.83 ± 0.07 at. %

*The samples of boron powder, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, and H_3BO_3 were products of British Drug Houses, Analytical Reagents. B_2O_3 samples were produced by prolonged heating of boric acid in platinum crucibles at 1000°C .

The ions $^{10}\text{B}_2^-$ and $^{11}\text{BO}_2^-$ were measured at masses 42 and 43. The peak on mass 43 consists of $^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^-$ and $^{10}\text{B}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^-$ ions. The contribution of the $^{10}\text{B}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^-$ ion on mass 43 was evaluated from the generally accepted value for the natural abundance of ^{17}O of 0.0374%. By applying a simple statistical procedure²¹, the corrected value for the 43 peak is $I_{43}(\text{corr.}) = I_{43}(\text{meas.}) - 0.00075 I_{42}$ or the ratio $R = ^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$: $R_{\text{corr.}} = R_{\text{meas.}} - 0.00075$.

From the data of Table II a mean value of the corrected $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio was found to be 4.042 ± 0.012 where the attached error is the standard error of the

mean of the five sets of measurements, giving them equal weight*. The obtained value of ^{10}B concentration (19.83 ± 0.07 atom per cent) agrees with the ones obtained in the recent years²² mainly by the positive surface ionization technique, which are 19.8 ± 0.2 at. %.

CONCLUSION

The negative thermal ionization is a suitable method for determination of the isotopic composition of boron samples. The efficiency of BO_2^- ion formation is sufficiently high to enable isotopic measurements from microgram samples. Further improvement of the method could be achieved by application of ionizing surfaces of low work function, e.g. thoriated tungsten, lanthanum hexaboride, or tantalum and zirconium carbides.

Acknowledgment. We would like to thank M. Veljković for valuable technical help in operating the mass spectrometer.

ИЗВОД

ИЗОТОПСКА АНАЛИЗА БОРА МЕТОДОМ НЕГАТИВНЕ ТЕРМИЧКЕ ЈОНИЗАЦИЈЕ

ПРЕДРАГ Б. ПАПИЋ, МИЛАН М. ЂИРИЋ и КИРО Ф. ЗМБОВ

Лабораторија за физичку хемију, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, и.бр. 522, 11001 Београд

Испитивана је емисија негативних јона са усијаних нити тантала и волфрама које су покривене слојем разних једињења бора. Примећена је обилна појава јона BO_2^- на високим температурама са нити које су садржавале пробе састављене из $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, B_2O_3 , $\text{B} + \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{B} + \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{B} + \text{La}_2\text{O}_3$. Ова појава је послужила за разраду методе за прецизно одређивање изотопског састава бора.

(Примљено 14. децембра 1978)

* A weighted average yields a ratio of 4.038 ± 0.009 .

REFERENCES

1. A. O. Nier, *Rev. Sci. Instrum.*, **18**, 398 (1947)
2. C. E. Melton, L. O. Gilpatrick, R. Baldock, R. M. Healy, *Anal. Chem.*, **28**, 1049 (1956)
3. P. G. Bentley, *J. Sci. Instrum.*, **37**, 323 (1960)
4. S. V. Ribnikar, *Bull. Inst. Nucl. Sci. „Boris Kidrič“*, *Belgrade*, **8**, 31 (1958)
5. L. V. Gurvich, G. V. Karachevtsev, V. N. Kondrat'ev, Yu. A. Lebedev, V. A. Medvedev, V. K. Potapov, Yu. S. Khodeev, „*Energii razryva khimicheskikh svyazei. Potentsialy ionizatsii i srodstvo k elektronu*“, Izd-vo „Nauka“, Moscow 1974
6. E. Ya. Zandberg, A. Ya. Tontegode, *Zhurn. Tekhn. Fiz.*, **35**, 11 (1965)
7. E. Ya. Zandberg, I. H. Rasulev, *Ibid.*, **38**, 1793 (1968)
8. D. C. Newton, A. C. Tyrrell, I. Sanders, *Nature (London)*, **184**, 185 (1959)
9. G. H. Palmer, *J. Nucl. Energy* **7**, 1 (1958)
10. G. M. Panchenkov, A. M. Kholchin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **13**, 357 (1960)
11. K. Zmbov, M. Ćirić, *Inst. Nucl. Sci. „Boris Kidrič“ Report IBK-210* (1964)
12. M. Périé, M. Chemla, *Proc. 4th Internatl. Conf. Mass Spectrometry*, Paris 1964
13. W. R. Shields, T. J. Murphy, E. L. Garner, V. H. Diebeler, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1519 (1962)
14. K. G. Heuman, K. H. Lierer, H. Elias, „*Recent Developments in Mass Spectrometry*“, Univ. of Tokyo Press, Tokyo 1970, p. 457
15. K. F. Zmbov, *Bull. Inst. Nucl. Sci. „Boris Kidrič“*, *Belgrade*, **13**, 275 (1962)
16. M. G. Inghram, R. F. Porter, W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **25**, 498 (1956)
17. P. Coppens, S. Smoes, J. Drowart, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 630 (1968)
18. O. M. Uy, J. Drowart, *High Temp. Sci.*, **2**, 293 (1970)
19. K. F. Zmbov, *Appl. Spectrosc.*, **22**, 576 (1968)
20. A. Sommer, D. White, M. J. Linevsky, D. E. Mann, *J. Chem. Phys.*, **38**, 87 (1963)
21. J. L. Margrave, R. B. Polansky, *J. Chem. Ed.*, **39**, 335 (1962)
22. P. J. De Bievre, G. H. Debus, *Internatl. J. Mass Spectry Ion Phys.*, **2**, 15 (1969).

AXIAL DISTRIBUTIONS OF TEMPERATURES, ELECTRON PRESSURES
AND SPECTRAL LINE INTENSITIES IN THE ARC COLUMN UNDER
DIFFERENT CONDITIONS OF SAMPLE EXCITATION AND ARC
STABILIZATION

BOŠKO PAVLOVIĆ, DRAGANA PETROVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, 11001 Belgrade

NINA KRASNOBAEVA and NONKA NEDJALKOVA

Institute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria

(Received 30 August 1978; revised 30 October 1978)

The axial distributions of temperatures, electron pressures and spectral line intensities of Zn, Cd, Tl, Sn, and Pb were compared using three dc. arc sources: a free-burning, a tube-stabilized and an arc stabilized with addition of Ba(NO₃)₂. Investigations were performed in anode and cathode excitations. It is shown that different volatilizations of samples into the plasma of the arc can play a significant role in axial distributions of temperature and electron pressure in the arc plasma. Furthermore, it is shown that for some elements, evaporated from the lower electrode in different arc sources, the axial distributions of spectral line intensities are not always positively correlated with respective distributions of temperatures and electron pressures. The mechanism which governs the transport of chemical elements through the plasma of each of three types of dc. arc sources is discussed in a qualitative way taking into account principal transport processes: migration under the influence of the electric field, convection and sideward diffusion. The influence of the transport mechanism on particles in the arc plasma is particularly important to be determined since it enables us to select a region in the electrode gap most preferable for improvement of the detectability of particular elements in spectrochemical analysis.

The spectral line intensity distribution is dependent on the arc plasma parameters (temperature, electron concentration, degree of ionization) and the spatial distribution of particles. It is well known that along the arc axis the temperature and electron concentration in the arc plasma show distinctive inhomogeneities. Many authors¹⁻⁴ tried to give a theoretical model for the calculation of the spatial concentration distribution of elements in the arc plasma. Using theoretical and experimental data they attempted to estimate the effect of different processes occurring in the arc plasma and calculate approximately their influence on the spatial distributions. It is necessary to bear in mind that the lack of accurate data for the transport parameters (diffusion coefficients, ion mobilities, etc.) as well as the approximations underlying the arc model and systematic errors in experimental measurements do not yet permit a quantitative comparison of theory and experiment.

In recent papers, Pavlović and Petrović^{5,6} reported the results of investigations of the axial distributions of temperature, electron concentration and spectral line intensities in the arc under the influence of limited convection. In the papers of Krasnobaeva *et al.*^{7,8} measurements of the axial distributions of the same para-

meters in the arc burning in air and argon, containing easily-ionizable additives, are given.

In this paper we are presenting investigations of axial distributions in the arc plasma, in anode and cathode excitation, attempting to interpret the results in a qualitative way by considering processes of mass transport in the arc, if different types of arcs are applied and therefore various sample volatilizations occur.

EXPERIMENTAL

Experiments were performed with a 8—9 A dc. arc burning between graphite electrodes at air pressure of 1 atm. Three series of experiments were carried out with:

- free-burning arc;
- tube stabilized arc⁶, and
- arc stabilized — buffered with $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ additive⁹.

The height of the slit on the spectrograph PGS 2 (Zeiss) was 6—14 mm, the width 20—40 μm .

The investigations were performed with the following elements: Zn, Cd, Pb, Sn, Tl, and Mg. In the first and second series of experiments samples of carbon powder were used containing traces of above mentioned elements. In the third series of experiments a HNO_3 solution was used containing the same elements and 3.5% of $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ as an additive. By means of a micropipette, 0.02 ml of the solution was put on the top surface of the lower electrode impregnated with polystyrene.

Differences were compared between values of axial distributions of temperatures, electron pressures and spectral line intensities obtained with either the anode or cathode being the supporting electrode. In measuring the axial distribution of radiation emitted from the arc plasma, a n area extending 4 mm along the arc axis was examined. The measurement of spectral line intensities along the arc column axis were made on 20—24 equidistant points. The areas of 0.5 mm in the vicinity of cathode and anode, respectively, were shielded.

The temperature distribution in the arc was experimentally determined by means of the spectroscopic two-line method. The intensity ratio of the lines ZnI 307.2 and ZnI 307.6 nm was used.

The electron pressure distribution was determined from the intensity ratio of ion-atom line pair of MgII 279.6 and MgI 285.2 nm.

The transition probabilities for Zn and Mg lines were taken from Ref. 10.

RESULTS AND DISCUSSION

The axial distributions of temperatures in the arcs (free-burning, tube-stabilized and stabilized with barium as low-ionizable additive) are presented in Fig. 1. The general shapes of temperature distributions are the same in free-burning and tube-stabilized arcs: higher values of temperatures are measured near the cathode, lower near the anode. In the arc stabilized with $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ as additive, temperatures are lower and their axial distributions are more uniform in the investigated area of the electrode gap. However, if temperatures in regions near the cathode and anode are included, the axial distribution of temperature is different since in the vicinity of the electrode the curve of the axial temperature distribution has another trend⁸.

The axial distributions of the electron pressures in arcs (free-burning, tube-stabilized and stabilized with barium as low-ionizable additive) are presented in Fig. 2. The shapes of electron pressures distributions are different. In anode

excitation, higher values of electron pressures are measured in cathode regions of free-burning and tube-stabilized arcs. In cathode excitation, maxima of electron pressures are observed in regions between the cathode and anode. In arcs stabilized with barium, electron pressures are higher and axial distributions are more uniform.

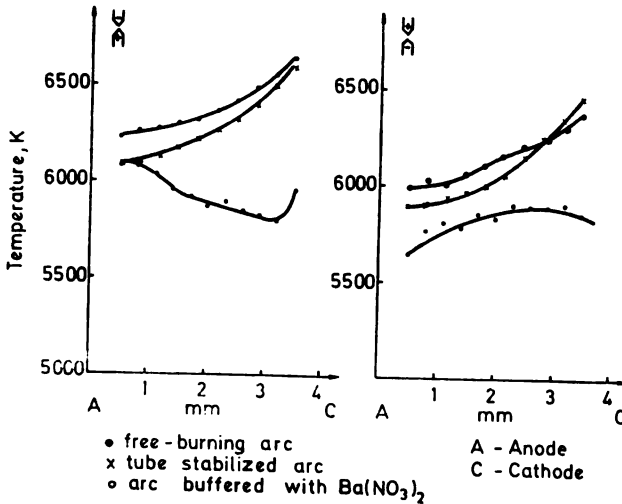


Fig. 1. The axial temperature distribution in the arcs

The positive correlation between temperature and electron pressure in the arc can be generally observed in anode excitation as well as in the arc stabilized with $Ba(NO_3)_2$.

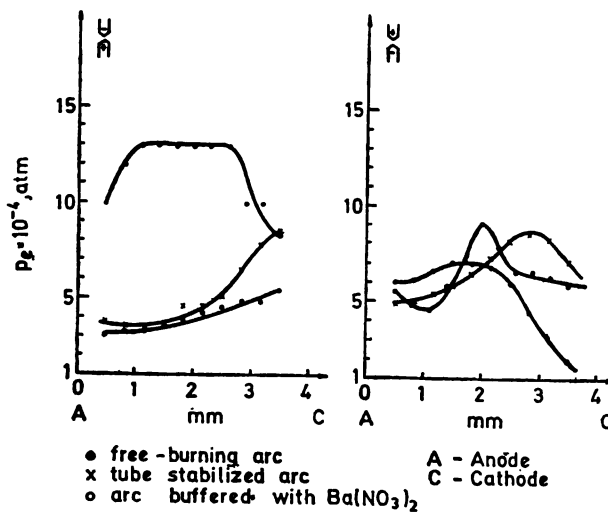


Fig. 2. The axial distribution of electron pressure in the arcs

The following conclusions can be drawn from the curves in Figs. 3, which show the axial distributions of the log intensity ratio* ΔY in anode and cathode excitations, respectively:

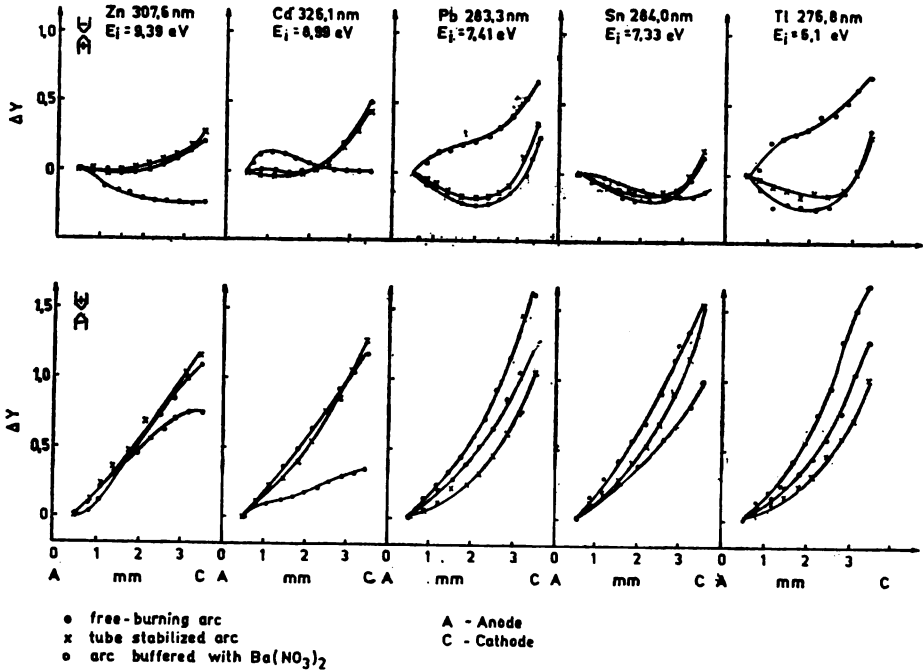


Fig. 3. The axial distribution of spectral line intensity ratios

a) In anode excitation, axial distribution shapes of ΔY for Zn and Cd differ noticeably in free-burning and tube-stabilized arcs in comparison with the distribution in the arc stabilized with low-ionizable additives.

b) In free-burning and tube-stabilized arcs, the values of ΔY almost gradually increase from anode to cathode, while in the arc stabilized with barium the values of ΔY decrease for Zn, Cd, and Sn from the anode to cathode in the investigated 3 mm area of the electrode gap.

c) In anode excitation, axial distribution shapes of ΔY for Tl and Pb are very similar in all of investigated cases.

d) In cathode excitation, axial distribution shapes of ΔY gradually increase from anode to cathode for all elements investigated. Comparing the ΔY curves for Zn and Cd at one side, and for Tl, Sn and Pb on the other, one can conclude that in free-burning and tube-stabilized arcs the curves are more concave for elements with a lower energy of ionization.

* In the intensity ratio $\Delta Y = \log(I/I_0)$ the value of I_0 corresponds to the intensity at a point 0.5 mm above the anode.

e) In the arc stabilized with barium as a low-ionizable element such conclusions could not be drawn. Namely, the addition of $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in arc plasma influences the arc temperature and electron pressure. The arc plasma temperature decreases and the electron pressure increases. Therefore the elements with a higher ionization energy, such as Cd and Zn, will be suppressed in their ionization in plasma. The axial distribution of ΔY of these elements will be different in comparison with those in the free-burning arc and in the tube-stabilized one.

Comparing the axial distributions of spectral line intensities in three series of experiments the following conclusions could be drawn:

— in free-burning and tube-stabilized arcs, applied in spectrochemical practice, the region near the cathode should be preferably selected for improving the detectability of analysed elements;

— in the arc stabilized with $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, the region near the cathode is preferable only for analysing Tl and Pb in anode excitation. In the case when the lower electrode is the cathode, the power of detection of these elements is improved with a factor up to 150.

In dc spectrochemical analysis, a sample evaporating from a lower electrode is excited during its passage through the discharge channel. A qualitative theoretical interpretation of our results is possible by considering principal transport processes in the arc, namely the sideward diffusion and axial transport of particles. According to Boumans¹⁰, as soon as the particles of metal vapour emerge from the supporting electrode, they enter the discharge zone of the arc and they become subject to axial migration through the arc plasma. Neutral particles i.e. atoms are transported through the arc plasma with convection velocity and are subjected to an electrical field migration. Although electrical force acts upon the ions only, its influence is extended to all particles of the element, because ions and atoms of one element can not demix on account of thermal equilibrium. Therefore, the more the element is ionized, the larger its axial velocity, and the less it remains in the arc gap. Accordingly, its vapour concentration will be lower and therefore the corresponding intensity of radiation emitted from the observed element.

Although a complete description of the transport mechanism should include effects such as thermal diffusion, radial convection and migration in the radial electric field, we shall confine our discussion only to sideward diffusion. Sideward diffusion in the arc occurs simultaneously with the axial transport of particles. As a result of sideward diffusion the concentration at the arc axis will be reduced and this explains the axial decrease of the concentration from anode to cathode in the first part of the electrode gap. But, as ions travel from the anode (as a supporting electrode) to the cathode (as an opposite one) they tend to accumulate in front of the cathode. Therefore the increase of ΔY could be observed. From this cathode region atoms diffuse mainly sideward and are carried away along the cathode by an upward convection flow. In our experiments with free-burning and tube-stabilized arcs, the influence of the cathode is only in a region extending up to 1—1.5 mm from the cathode. In the arc stabilized with barium as a low-ionizable additive, one could mark that values of ΔY for elements with great atomic masses, such as Pb and Tl, increase from anode to cathode. This phenomenon could be ascribed to the small diffusion rates of heavy Pb and Tl atoms in the cathode region.

If the lower electrode is the cathode, the drift velocity is oppositely directed to the convection velocity. The resultant transport velocity of even slightly ionized

elements in the arc plasma is directed downward. Therefore, the particles of metal vapours emerging from the cathode will be retained by the electric field and collected near the cathode. As a result, higher ΔY values will be obtained in the cathode region decreasing toward the anode. A quantitative description of above phenomena is considerably more complex.

CONCLUSIONS

From the investigations carried out in this work two primary conclusions can be drawn:

1. The axial distributions of the main plasma parameters: temperature, and electron pressure, as well as the spectral line intensities of the trace elements. depend on conditions of the sample volatilization and types of arc stabilizations

2. The investigation of the axial distribution of the spectral line intensities could be of practical importance in determining the trace elements. The purpose of such an investigation is the choice of the zones in the electrode gap wherefrom the maximum intensity of radiation of the element in each concrete case is emitted.

Acknowledgment: The investigation is realized by a Contract between the Joint Center on Chemistry of the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, and the Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, and sponsored by the Serbian Scientific Fund and Bulgarian Academy of Sciences.

ИЗВОД

АКСИЈАЛНЕ РАСПОДЕЛЕ ТЕМПЕРАТУРА, ЕЛЕКТРОНСКИХ ПРИТИСАКА И ИНТЕНЗИТЕТА СПЕКТРАЛНИХ ЛИНИЈА ПРИ РАЗЛИЧИТИМ УСЛОВИМА ИСПАРАВАЊА УЗОРКА

БОШКО ПАВЛОВИЋ, ДРАГАНА ПЕТРОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду

и

НИНА КРАСНОБАЕВА и НОНКА НЕДЈАЛКОВА

Институт за општи и неорганску хемију Бугарске академије наука, Софија

Из истраживања спроведених у овом раду могу се извести два основна закључка:

1. Аксијалне расподеле главних параметара плазме температуре, и електронског притиска, као и интензитета спектралних линија елемената који се у лучној плазми налазе као примесе, зависе од услова испаравања пробе и начина стабилизације лука. 2. Изучавања аксијалне расподеле интензитета спектралних линија може да има практични значај код одређивања трагова елемената а ради избора области из којих је максимално зрачење датог елемента у сваком конкретном случају. Испитивања су била извршена са слободно-горећим луком, затим луком стабилсаног помоћу цеви, као и луком стабилсаном додатком $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Наведени резултати се односе за анодну и катодну ексцитацију.

(Примљено 30. августа 1978; ревидирано 30. октобра 1978)

REFERENCES

1. L. de Galan, *J. Quant. Spectry Radiative Transfer*, **5**, 735 (1965)
2. P. W. J. W. Boumans, L. de Galan, *Anal. Chem.*, **38**, 674 (1966)
3. E. Smirnova, I. A. Krinberg, *Zh. Prikl. Spektroskopii*, **18**, 970 (1973)
4. I. Holclajtner, V. Georgijević, V. Vukanović, *Z. Anal. Chem.*, **280**, 353 (1976)
5. D. Petrović, B. Pavlović, N. Ikonov, *Proc. 6th Yugoslav Conference on General and Applied Spectroscopy*, Bled 1976, Vol. 1, p. 25
6. B. Pavlović, D. Petrović, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 309 (1978)
7. N. Krasnobaeva, Z. Zadgorska, S. Velickov, *Zh. Prikl. Spektroskopii (in press)*
8. N. Krasnobaeva, Z. Zadgorska, N. Nedjalkova, *Spectrochim. Acta, (in press)*
9. N. Krasnobaeva, *Dissertation IONH-BAN*, Sofia 1968
10. P. W. J. M. Boumans, „*Theory of Spectrochemical Analysis*“ Hilger and Watts Ltd., London 1966

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗАМ ТЕРМИЧКОГ РАЗЛАГАЊА НАТРИЈУМ-БИКАРБОНАТА У ВАКУУМУ

БЕСЕЛИНКА М. ГАЛОГАЖА и МИЛАН В. МИТРОВИЋ

Технолошко-механички факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494 11001 Београд

(Примљено 30. августа 1978)

Претпостављено је да се кинетика термичког разлагања натријум-бикарбоната у вакууму може објаснити моделом непрореаговалог језгра са константном брзином смањивања линеарних димензија језгра. Ово је проверено мерењем степена реаговања у функцији времена на више температура и за девет фракција честица натријумбикарбоната. Добијени модел приказан изразом

$$1 - (1 - x)^{1/3} = k t$$

потврђује ову претпоставку. Аналоган модел је добијен и растварањем истих честица под условима који обезбеђују линеарно смањивање језгра. Константовано је да за грубље фракције честица овај модел не важи без корекција константе k , које узимају у обзир степен агрегације појединачних саставних кристала у честици. Добијена енергија активације и фактор фреквенце у складу су са подацима других аутора.

У низу радова су приказана испитивања термичког разлагања натријум-бикарбоната под различитим условима: у апаратурама са флуидизованим слојем честица, под вакуумом, у уређају за диференцијалну термијску и термогравиметријску анализу и др.¹⁻¹⁰, и у неким од њих добијени су подударни резултати — нађен исти кинетички закон и карактеристике реакције (енергија активације и фактор фреквенце). Међутим, утицај величине честица није објашњен, и корелације експериментално одређених константи брзине за честице различитих величина не одговарају оним које произлазе из тзв. закона „сфере која се равномерно смањује“ (при чему сфера представља нераговало језгро честице) који је у многим случајевима нађен за термичко разлагање честица приближно истог дисперзитета.

Циљ овог рада се састојао пре свега у утврђивању закономерности термичког разлагања честица натријумбикарбоната и налажењу или објашњењу везе између брзине реаговања и величине честице. У циљу обезбеђења одигравања ове реакције у кинетичкој области, било је потребно да се елиминише или сведе на минимум утицај осталих фактора на брзину процеса, као што је дифузија гасовитих производа из зоне реаговања у спољашњу средину, уз обезбеђење константних услова преноса топлоте.

Пошто постоји аналогија процеса термичког разлагања чврстих честица и њиховог растварања или лужења, то је извршено и праћење брзине растварања честица натријумбикарбоната у погодном растварачу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

У току рада је коришћен натријумбикарбонат (производње Сојузхимеxпорт, Москва) који је садржао зрна величине од 0,080 до испод 0,0125 cm, која су издвојена на поједине

фракције просејавањем кроз слог сита по DIN-у (VEB Neustadt DIN 1171) на механичком уређају за просејавање (Denwer Laboratory Testings Sieve, модел A-2438).

Густина натријумбикарбоната и натријумкарбоната, добијеног калцинацијом истог натријумбикарбоната, одређене су помоћу пикнометра са ксилолом, и износе: 2,180 и 2,627 g/cm^3 .

Основне карактеристике појединих фракција зрна натријумбикарбоната потребне за даљу анализу, наведене су у раду 11 (таблица I).

Да би се елиминисало утицај гасовитих производа реакције (CO_2 , водена пара), термичко разлагање је вршено под вакуумом. Приликом извођења свих огледа притисак у простору са узорком био је мањи од 2 кПа.

Ради обезбеђења приближно истог преноса топлоте у току појединих експеримената, употребљена је увек иста одвага узорка (0,3440 g) који је расподељен по дну корпице начињене од танког листа алуминијума. Утврђено је да се под овим условима у осци апаратуре у којој је смештен узорак температура изједначаје са температуром термостата у току неколико минута.

Праћење кинетичког тока термичког разлагања вршено је термогравиметријском методом, тако што је корпица са узорком обешена о кварцину спиралу у стакленој колони висине 32 и пречника 3,5 cm, а ова смештена у термостат са парафинским уљем у коме су варијације температуре износиле $\pm 0,3^\circ$. Читања положаја краја спирале у току реакције вршена су помоћу катетометра (Friedrich Geyer K—G. Ilmenau/Thüringen).

Кинетички ток разлагања испитиван је на осам температура у интервалу од 94,5 до 128,5°. На температури 94,5° извршени су огледи са шест фракција зрна натријумбикарбоната до степена реаговања 0,10—0,12. На температури 114,2° праћен је кинетички ток разлагања до степена реаговања 0,85—0,90 за девет фракција (у трајању 2,5—3 часа), док су на осталим температурама разлагана зрна натријумбикарбоната средњег пречника 0,0358 cm до степена реаговања 0,85—0,90.

Оглед растварања изведен је са честицама натријумбикарбоната средњег пречника 0,0565 cm у 50%-ном етанолу. Да би се елиминисао утицај растворене супстанце на брзину растварања, растварање је вршено пропуштањем растварача кроз слој честица одмереног узорка на стакленом гучу G-3, на константној температури 22°. Остваривањем сталног протока кроз слој честица обезбеђено је растварање под константним хидродинамичким условима. После одређених временских интервала растварање је прекидано, слој испран апсолутним алкохолем и осушен под вакуумом до константне тежине.

РЕЗУЛТАТИ ОГЛЕДА И ДИСКУСИЈА

Кинетички ток разлагања и утицај величине честица

Резултати експеримената показују да се, за све величине честица натријумбикарбоната, ток разлагања



може са веома добрим слагањем представити изразом за брзину

$$dx/dt = k_1 (1-x)^{2/3},$$

па је зависност степена реаговања x од времена t облика

$$1 - (1-x)^{1/3} = k t,$$

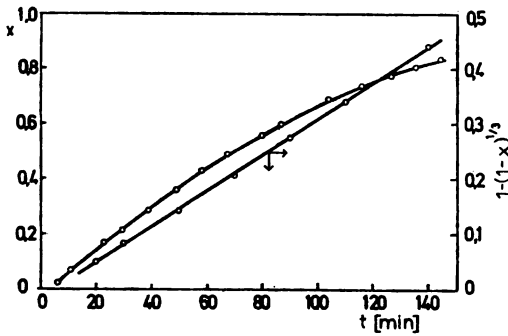
где је: $k = k_1/3$.

Овај кинетички израз нађен је као закон термичког разлагања честица многих неорганских једињења, а за натријумбикарбонат Ciborowski и Czarnota² су утврдили да се он може применити на цео ток реакције разлагања честица у флуидизованом слоју на температури 90°, док на већим темпера-

турама одговара само средишном делу кинетичке криве зависности степена реаговања од времена. Такође су исти закон применили Ишкин и Дубил³ приликом обраде експерименталних података за исту реакцију у флуидизованом слоју честица, паралелно са неким другим једначинама, да би поредили одступања појединих кинетичких карактеристика израчунатих на основу различитих закона.

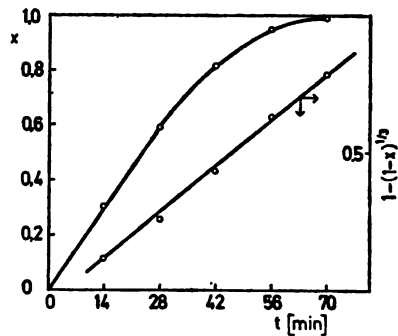
Пошто се кинетичке криве за поједине величине честица међусобно разликују у малој мери, то је на слици 1 ради илустрације дат графички приказ тока разлагања, као и зависност израза $1 - (1 - x)^{1/3}$ од времена t , само за честице средњег пречника 0,0450 cm.

Резултати огледа растварања честица натријумбикарбоната приказани су на слици 2 у виду зависности удела раствореног натријумбикарбоната од времена. Као што се види из одговарајуће праволинијске зависности, растварање подлеже истом закону као термичко разлагање у вакууму. Оба процеса се одигравају уз једновремено учешће целокупне површине, при чему се активна површина помера ка унутрашњости константном линеарном брзином.



Слика 1 Figure

Зависност x и $1 - (1 - x)^{1/3}$ од времена; $114,2^\circ$;
 средњи пречник честица: $d = 0,0450$ cm
 Plot of x and $1 - (1 - x)^{1/3}$ versus time; $114,2^\circ$;
 average particle diameter: $d = 0.0450$ cm



Слика 2 Figure

Зависност степена растварања NaHCO_3 (x) и $1 - (1 - x)^{1/3}$ од времена
 Plot of the dissolution degree of NaHCO_3 , x , and $1 - (1 - x)^{1/3}$ versus time

У табlici I се налазе вредности константе брзине k за различите величине зрна натријумбикарбоната, при чему је као мерило величине зрна употребљен пречник еквивалентне сфере d_0 . Из података се види да се са смањењем пречника честица, константа брзине прво смањује а затим расте у знатнијој мери само за најситније честице.

Константа брзине k требало би према закону „сфере која се равномерно смањује“ да зависи од полупречника r_0 према релацији $k = k_i/r_0$, при чему би се различита одступања од сфере за поједине величине честица узела у обзир трансформисањем овог израза увођењем фактора сферичности (Φ_s)

$$k = k_i \Phi_s^{1/2}/r_0.$$

ТАБЛИЦА I TABLE

Корелисане константе брзине реакције за честице различитих пречника и степена агрегације
 Correlated reaction rate constants for particles of different diameters and degrees of aggregation

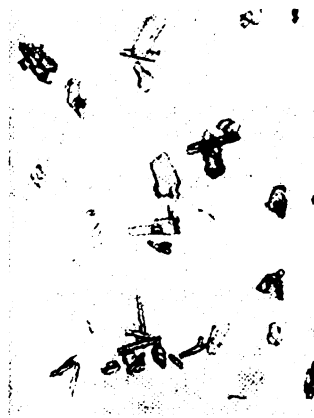
d_0	$k \cdot 10^3$	Φ_s	$k \cdot r_0 \cdot 10^4$	$\frac{k \cdot r_0 \cdot 10^4}{\Phi_s^{1/2}}$	$k \cdot \Phi_s^{1/2} \cdot 10^3$
(cm)	(l/min)		(cm/min)	(cm/min)	(l/min)
0,0625	3,429	0,283	1,072	2,014	1,824
0,0485	3,428		0,832		
0,0405	3,230	0,315	0,654	1,166	1,813
0,0312	3,083	0,352	0,481	0,811	1,829
0,0260	3,014	0,367	0,392	0,647	1,826
0,0209	3,100	0,398	0,324	0,514	1,956
0,0168	3,333	0,405	0,280	0,440	2,121
0,0140	3,296	0,416	0,231	0,357	2,126
0,0095	4,550		0,214		

Међутим, као што је приказано у наставку таблице, израчунате вредности k_i нису константне већ опадају са смањењем величине честица, што се може објаснити тиме што се честице већих димензија не могу сматрати једноставним кристалима чији облик одступа од сферног, него агломератима мањих правилнијих кристала.

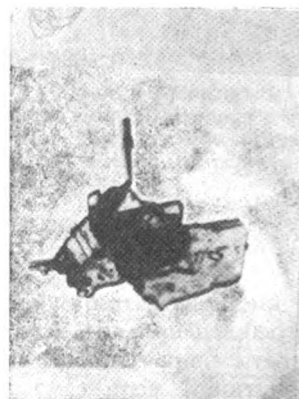
Ово се може потврдити посматрањем честица натријумбикарбоната под микроскопом (слика 3 и 4). Неправилност спољашњег облика је утолико већа уколико је честица већа; са смањењем величине, честице су правилније и представљају добро изражене моноклиничне кристале. Сасвим мале честице представљају делове првобитних кристала настале њиховим механичким дисперговањем.



Слика 3 Figure
 Различите величине честица NaHCO_3
 Different sizes of NaHCO_3 particles



Слика 4 Figure
 Честице NaHCO_3 $d = 0,0225$ cm и мање
 Particles of NaHCO_3 $d = 0,0225$ cm and smaller



Слика 5 Figure
 Честица NaHCO_3 (степен реаговања 0,29)
 A particle of NaHCO_3 (degree of conversion 0.29)

Ако се ова квалитативна, оптичком микроскопијом проверена представа, доведе у везу са понашањем честица различите величине приликом термичког разлагања, онда може да се закључи да експериментално одређена константна брзина k за веће честице зависи, не од величине саме честице, већ од броја, облика и начина спајања елемената који улазе у структуру честице као агрегата. Реакциона зона је знатно већа од грубо посматране спољашње површине саме честице; способност површинског реаговања постоји и на лабавије сраслим површинама појединих кристалних блокова, што се такође може уочити микроскопским посматрањем делимично прореаговалих кристала. На слици 5 се види да су прореаговале обе стране паралелно сраслих плочица кристала, што се испољава у већем интензитету замућења које се јавља као последица образовања чврстог производа реакције на површини.

Из тога излази да би се описана представа о начину одигравања реакције могла да доведе у везу са резултатима експеримената, ако се узме у обзир степен агрегације. Ово је учињено применом фактора сферичности као релативног мерила развијености површине услед агрегације. Производ нађене константе брзине и корена фактора сферичности за првих пет фракција даје приближно константну вредност (таблица I). За честице мањег степена агрегације овај производ се повећава, односно почиње да важи закон реаговања појединачних кристала. Код честица најмањег пречника јавља се даље повећање брзине реакције што се може објаснити чињеницом да оне представљају делове појединачних кристала за које важи теоријски израз $k_t = k r_0$.

Циљ огледа разлагања на температури $94,5^\circ$ састојао се у томе да се анализира утицај величине честица на брзину у почетном периоду, у коме ступају у реакцију само површински слојеви мале дебљине. Добијена зависност степена реаговања од времена приказана је на слици 6 само за честице средњег пречника 0,0450 cm. У области овако малог степена реаговања, после кратког периода који одговара разлагању кристалохидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, добијена зависност је праволијнска, па су за различите величине честица у таблицу II унете нађене константне брзине v_k почетног периода реакције.

ТАБЛИЦА II TABLE

Корелисане почетне брзине реакције за честице различитих пречника и степена агрегације
Correlated initial reaction rates for particles of different diameters and degrees of aggregation

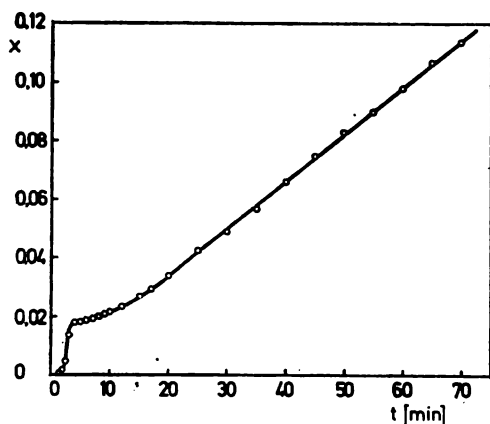
d_0 (cm)	$v_k \cdot 10^3$ (l/min)	$v_k r_0 \cdot 10^4$ (cm/min)	$\Phi_s v_k \cdot 10^3$ (l/min)
0,0625	1,867	0,584	0,528
0,0405	1,629	0,330	0,513
0,0260	1,417	0,184	0,520
0,0209	1,700	0,178	0,670
0,0168	1,640	0,138	0,660
0,0095	2,360	0,112	
0,0075*	3,200	0,112	

* NaHCO_3 p.a., E. Merck, Darmstadt

Зависност константних брзина v_k од димензија честица, показује сличне законитости. Производ фактора сферичности и константне брзине варира око неке средње вредности за честице већег пречника. У овом случају, као

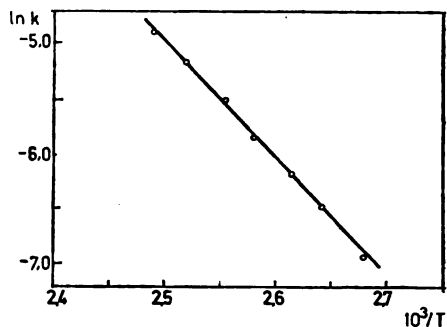
релативна мера величине почетне површине на којој се реакција искључиво одиграва у спољашњим слојевима, фигурише фактор сферичности. За мање честице постаје битна њихова величина, односно полупречник еквивалентне сфере, r_0 , што је у складу са одговарајућим изразом за почетну брзину реакција

$$(dx/dt)_{\text{поч}} = 3 k_i / r_0.$$



Слика 6 Figure

Зависност степена реаковања од времена у почетном стадијуму реакције; $94,5^\circ$; средњи пречник честица $\bar{d}=0,0450$ cm
Degree of conversion versus time in an early stage of reaction; $94,5^\circ\text{C}$; average particle diameter $\bar{d}=0.0450$ cm



Слика 7 Figure

Утицај температуре на константу брзине; средњи пречник честица: $\bar{d}=0,0358$ cm
Effect of temperature on the reaction rate constant; the average particle diameter: $\bar{d}=0.0358$ cm

Утицај температуре на брзину разлагања

Зависност константе брзине од температуре у области од $99,9$ до $128,5^\circ$ приказана је на слици 7. Енергија активације, одређена из нагиба приказане праволинијске зависности износи

$$E = 89,56 \text{ kJ/2 mol},$$

док је фактор фреквенце

$$A = 10^{9,6} \text{ 1/min}.$$

Добијена праволинијска зависност потврђује закључак утврђен анализом криве разлагања, да се ова реакција под условима огледа одиграва у кинетичкој области.

Вредности енергије активације и фактора фреквенце се слажу са величинама $E=89,54 \text{ kJ/2 mol}$ и $A=10^{9,8} \text{ 1/min}$ које су нашли Продан и сар.⁹ за реакцију честица средњег пречника $0,006 \text{ cm}$ у области температура $90\text{—}160^\circ$, када се ова изводи у вакууму. Сличне вредности су нађене од стране истих аутора за реакцију термичког разлагања натријумбикарбоната у атмосфери азота ($E=92,90 \text{ kJ/2 mol}$ и $A=10^{9,8} \text{ 1/min}$).

Вредност енергије активације, одређена у овом раду, подудара се и са вредностима: $E=88,72 \text{ kJ/2 mol}$ коју су нашли Ciborowski и Czarnota¹ за исту реакцију у флуидизованом слоју, као и $E=90,40 \text{ kJ/2 mol}$ нађену од стране Пављученка и Вајнштејна¹⁰.

ЗАКЉУЧАК

Истраживања и дискутовани налази у вези са кинетиком термичког разлагања честица натријумбикарбоната потврђују закон о равномерном простирању реакције од површине честице ка унутрашњости, при чему се одступања од одговарајуће зависности константе брзине k и величине честица могу објаснити структурама већих и мањих честица.

S U M M A R Y

KINETICS AND MECHANISM OF THERMAL DECOMPOSITION OF SODIUM BICARBONATE PARTICLES IN VACUO

VESELINKA M. GALOGAŽA and MILAN V. MITROVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

It has been supposed that the thermal decomposition kinetics of sodium bicarbonate in vacuo can be described by an unreacted core model in which linear dimensions of the core diminish with a constant rate. This has been proved by following of the time-change of the degree of conversion, at temperatures from 99.9 to 128.5°C and with sodium bicarbonate particle diameters from 0.0715 to 0.0095 cm, and by correlating data obtained according to the expression

$$1 - (1 - x)^{1/3} = k t.$$

An analogous expression was obtained when particles of sodium bicarbonate were dissolved under constant hydrodynamic conditions, the process being explained by the same model. The constant k should depend upon the diameter of particles. This was not obtained experimentally for the largest particles, which was explained by microphotographic analysis of particle structures. Large particles are aggregates of smaller crystals and the reaction is taking place also on surfaces where crystals are attached. Therefore for such particles the model is valid when it is applied to single crystals of which an aggregate is composed. The activation energy of the reaction was 89.56 kJ/2 mol and the frequency factor $10^{9.6} \text{ l/min}$, which agrees with some of other investigations. Strict agreement of experimental data with the Arrhenius law indicates that the chemical reaction under these conditions is the rate-controlling step.

(Received 30 August 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Ciborowski, T. Czarnota, *Przemysl Chemiczny*, **42**, 150 (1963)
2. J. Ciborowski, T. Czarnota, *Ibid.*, **42**, 238 (1963)
3. И. П. Ишкін, Е. С. Дубиль, *Ж. ўрykl. хім.*, **41**, 52 (1968)
4. М. М. Павлюченко, С. А. Слышкіна, Е. А. Продан, *Докл. АН БССР*, **12**, 348 (1968)
5. С. А. Слышкіна, И. А. Дербинский, М. М. Павлюченко, Е. А. Продан „Гетерогенные химические реакции“, под редакцией, М. М. Павлюченко и Е. А. Продана, изд. Наука и техника, Минск 1970, стр. 126
6. G. G. Guarini, R. Spinicci, F. M. Carlini, D. Donati, *J. Therm. Anal.*, **5**, 307 (1973)
7. K. S. Subramanian, T. P. Radhakrishnan, A. K. Sundaram, *Ibid.*, **4**, 89 (1972)
8. С. А. Слышкіна, М. М. Павлюченко, Е. А. Продан, „Гетерогенные химические реакции“, под редакцией М. М. Павлюченко и Е. А. Продана, изд. Наука и техника, Минск 1970, стр. 116
9. Е. А. Продан, М. М. Павлюченко, С. А. Продан, „Закономерности топокхимических реакций“ изд. „Наука и техника“, Минск 1976, стр. 183
10. М. М. Павлюченко, Е. Н. Вайнштейн, *Уч. зап. Белорусского гос. унив., Сер. хім.*, **29**, 95 (1956)
11. В. Галогажа, *Докторска дисертација*, Технолошко-металуршки факултет, Универзитет у Београду, 1977, стр. 65.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ АЛУМИНИЈУМА У КВАРЦНОМ ПЕСКУ И СИЛИКАТИМА

МАГДАЛЕНА Р. ТОМАШЕВИЋ-ЧАНОВИЋ и ДУШАНКА Д. ПУПВЗИН

*Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франше Д'Ейереа 86,
11000 Београд*

(Примљено 13. јуна 1978; ревидирано 23. октобра 1978)

Разрађена је метода за потенциометријско одређивање алуминијума у кварцном песку и силикатима, применом флуоридно-селективне електроде за детекцију завршне тачке. Доња граница одређивања у кварцном песку износи 0,01% Al, а релативна грешка је од 0,5 до 5%, зависно од концентрације алуминијума.

Алуминијум се у раствору може одредити директном или индиректном комплексометријском титрацијом у концентрационој области од 10^{-2} до 10^{-5} M¹⁻⁴. Алуминијумови јони у раствору имају знатну тенденцију да хидролизују, уз стварање растворних полинуклеарних хидрокси и водених комплекса, као и стварање талога алуминијум-хидроксида. Комплексометријско одређивање ниских концентрација алуминијума је отежано управо због грађења алуминијум-хидроксида као и наведених комплекса јер они реагују веома споро са комплексонима. И код примене индиректне титрације прелаз боје индикатора је развучен и доста слаб.

Бауман⁵ одређује микро-количине алуминијума у високо радиоактивним узорцима методом потенциометријске титрације са натријум-флуоридом, применом флуоридне електроде за детекцију крајње тачке. Сличном методом одређују алуминијум Намола и Јамес⁶.

У овом раду је дата метода за одређивање алуминијума у кварцном песку и силикатима директном потенциометријском титрацијом са натријум-флуоридом. Одређене су горње границе елемената који могу бити присутни при одређивању, а који се најчешће налазе у силикатима.

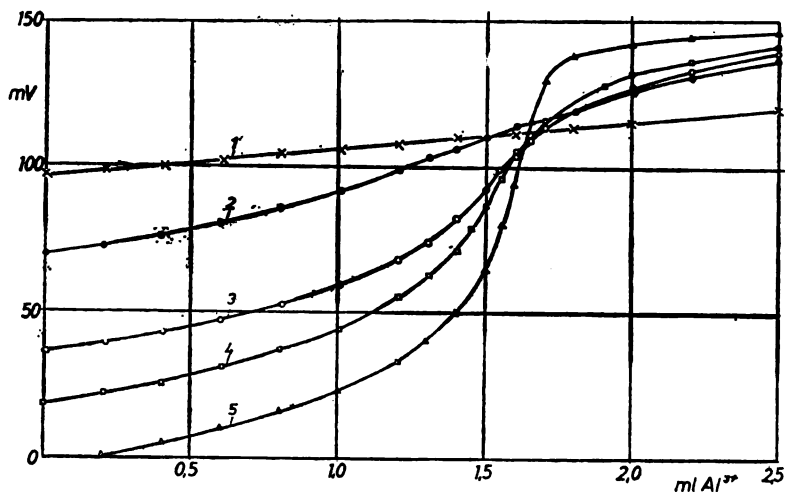
ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

За одређивање је коришћен рН-метар „Expandomatic“ фирме Beckman са засићеном каломеловом и флуоридно-селективном јонском електродом (Beckman No. — 39600) као електродним паром.

Стандардни 0,1 M NaF је прављен из реагенса р.а. чистоће^{5,6} а стандардни раствор алуминијума из жиче чистоће 99,995%. Титрација је вршена у електролиту јонске јачине 1,5 на рН 5 (подешено са ацетатним пуфером), при садржају етанола изнад 50%. Раствор се титрује са 0,1 M NaF до потенциометријског скока.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

На слици 1 дате су потенциометријске криве. Крива 1 се односи на водени раствор, види се да нема израђеног потенциометријског скока. Крива 2 се односи на раствор који садржи 25% етанола и већ се може учити појава слабо израженог потенциометријског скока. Крива 3 се односи на раствор



Слика 1 Figure

Титрација 50 ml 10^{-3} M NaF са $5,17 \cdot 10^{-3}$ M Al^{3+} у срединама различитог односа воде — етанол ($\mu = 1,5$). 1 — водени раствор; 2 — 25% етанола; 3 — 50% етанола; 4 — 75% етанола; 5 — 90% етанола

Titration of 50 ml 10^{-3} M NaF with $5,16 \cdot 10^{-3}$ M Al^{3+} in solutions with different ethanol concentrations. 1 — aqueous solution; 2 — 25%; 3 — 50%, 4 — 75%; 5 — 90% ethanol ($\mu = 1.5$)

који садржи 50% етанола, скок је сасвим јасно изражен. Криве 4 и 5 се односе на растворе који садрже 75% односно 90% етанола. Јасно се види да је прелазна тачка оштрија што је већи садржај етанола у раствору.

Из ових мерења одређен је средњи број лиганата који се везују за јон алуминијума^{8,9}:

$$\bar{n}_0 = \frac{[F^-]_t - [F^-]_{s1}}{[Al]_t}$$

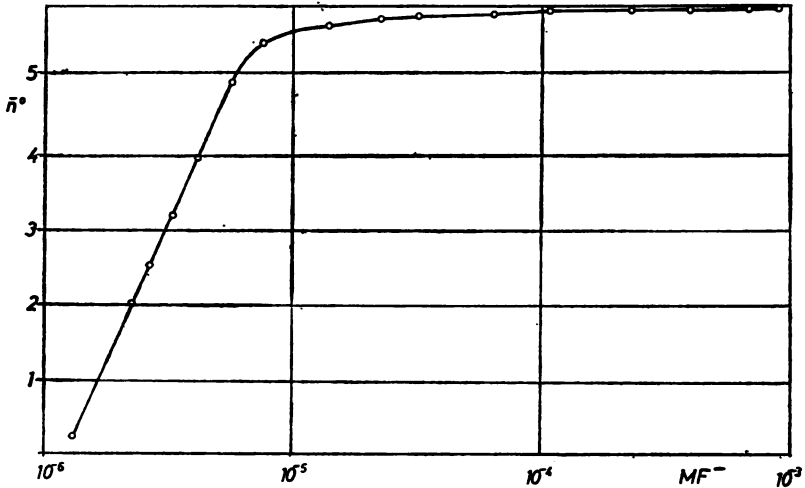
На слици 2 дата је зависност \bar{n}_0 у функцији концентрације флуоридног јона у случају када испитивани електролит садржи 75% етанола.

Из резултата се види да се у овој средини гради комплекс приближног састава AlF_6^{3-} .

Овом методом је одређиван алуминијум у присуству калцијума, магнезијума, гвожђа, титана, мангана и бакра. Резултати су показали да се алуминијум може потенциометријски титрисати са натријум-флуоридом у присуству следећих елемената а да они не сметају одређивању: $Ca : Al \leq 15$;

Mg : Al ≤ 10; Fe : Al ≤ 50; Ti : Al ≤ 8; бакар и манган не сметају ако су присутни до односа 100 : 1.

Овом методом може се титрисати алуминијум присутан у аликвоту од 50 до 1000 μg. Релативна грешка зависно од концентрације титрисаног узорка креће се од 0,5 до 5%.



Слика 2 Figure

Средњи број лиганда, \bar{n}_o , у функцији концентрације F⁻ при јонској јачини μ=1,5
Average number of ligands, \bar{n}_o , versus F⁻ concentration at ionic strength μ=1.5

Метода је примењена на природне узорке кварцног песка и разних силиката где се садржај алуминијума различито креће. Резултати су упоређени са резултатима добијених комплексометријском титрацијом са диаминоциклохексан тетрасирћетном киселином (DCTA) и дату су у таблици I. Из

ТАБЛИЦА I. TABLE

Одређивање алуминијума у разним узорцима
Determination of aluminium in different samples

Нађено % Al ₂ O ₃ титрацијом са % of Al ₂ O ₃ found by titration with NaF	
потенциометријски potentiometric	комплексометријски complexometric
0,22	0,30
0,40	0,45
0,50	0,54
1,03	1,05
1,60	1,62
2,50	2,50
3,80	3,86
7,40	7,52
12,30	12,17
15,30	15,10
18,20	18,52

резултата се види да су добијена добра слагања. Предност има потенциометријска метода јер је далеко бржа и прецизнија. Поред тога осетљивост методе је знатно већа јер се овде гради комплекс $Al : F = 1 : 6$. У кварцном песку се овом методом може одредити алуминијум до 0,01%.

S U M M A R Y

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF ALUMINIUM IN QUARTZ SAND AND SILICATE ORES

MAGDALENA R. TOMAŠEVIĆ-ĆANOVIĆ and DUŠANKA D. PUPEZIN

Institute of Technology of Nuclear and Other Raw Materials, P.O.Box 390, YU-11001 Belgrade

A potentiometric method for determination of aluminium in quartz sand and silicate ores using a fluoride ion electrode was developed. Following the determination of SiO_2 , to the aliquot of the solution, acetate buffer (pH 5) and ethanol (more than 50% of total volume) are added. The solution is titrated with 0.1 M NaF to the end-point which is sharp in the alcoholic solution. With increased amount of alcohol the potentiometric change is sharper. The fluoride ion electrode and a calomel electrode as a couple are used. Since the AlF_6^{-3} complex is being formed in the solution, the method is very sensitive. The lower limit of determination in quartz sand is 0.01 per cent of Al. The presence of elements in the following ratios interfere with the aluminium determination: Ca:Al ≥ 15 , Mg:Al ≥ 10 , Fe:Al ≥ 50 , and Ti:Al ≥ 8 . Mn and Cu do not interfere to a hundredfold excess. The relative errors of determination are from 0.5 to 5 per cent, depending on the aluminium concentration in samples.

(Received 13 June 1978; revised 23 October 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Schwarzenbach, H. Flaschka, „Complexometric Titrations“, Methuen, London 1969
2. Su Jao-Sin, W. R. Strehowski, *Anal. Chim. Acta*, **81**, 167 (1976)
3. B. Samaresh, R. K. Dutta, *Analyst*, **101**, 516 (1976)
4. В. Н. Тихонов, В. А. Бумиченко, *Изв. высших. учебн. заведений, Хим. и технол.*, **18**, 1214 (1975)
5. E. Bauman, *Anal. Chem.*, **42**, 110 (1970)
6. A. Homola, R. O. James, *Ibid.*, **48**, 776 (1976)
7. В. В. Киянский, Т. Г. Аитгурина, *Заводск. лаб.*, **42**, 787 (1976)
8. R. E. Mesmer, C. F. Baes, *Inorg. Chem.*, **8**, 618 (1969)
9. K. Srinivasan, G. A. Richnitz, *Anal. Chem.*, **40**, 509 (1968)

EXAMEN DE LA DÉCOLORATION ADSORBÉE DU DISTILLAT FUSELÉ — LÉGER AVEC LE TUF PAR LE PROCÉDÉ DE CONTACT

ALEKSANDAR Š. TOLIĆ, SLOBODAN V. ISAKOVSKI, ALEKSANDAR M. CINGARA,
JONEAUA Ghe. GAŠPAR

Institute de pétrochimie, du gaz, du pétrole et du génie chimique, Faculté Technologique, Université de Novi Sad YU-21000 Novi Sad

MIRJANA B. VOJINOVIĆ et VELIMIR D. CANIĆ

Institut de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Novi Sad, YU-21000 Novi Sad

(Reçu le 27 septembre 1977; révisé le 2 novembre 1978)

Dans ce travail sont présentés les résultats expérimentaux du procédé de la décoloration du distillat fuselé — léger avec le tuf. Le tuf est un matériel naturel d'origine volcanique n'étant pas jusqu'à ce moment employé comme un décolorant. D'après les résultats obtenus on peut constater que le tuf possède des caractéristiques favorables pour la décoloration des huiles. On a présenté une description mathématique de la décoloration des huiles obtenue par la méthode de l'expérience du facteur complet. Par la matrice orthogonale de l'expérience du facteur complet on obtient des coefficients de l'équation régressive, qu'on peut employer désormais pour déterminer des paramètres optimaux de la décoloration.

Un des procédés nécessaires pour l'amélioration des caractéristiques des huiles lubrifiantes est aussi le procédé de la décoloration adsorbée, qui par la décoloration des huiles lourdes fait éliminer en même temps des impuretés physiques. Pour cette décoloration on emploie le plus souvent des argiles décolorantes. Ces matériaux argileux peuvent être des argiles naturelles ou des argiles préalablement traitées physico-chimiques. La décoloration et le raffinage des huiles est un procédé complexe, dont la première étape est l'adsorption sélective, où les matériaux colorés et les impuretés sont adsorbés au surface de l'adsorbant.

D'après la littérature le procédé de l'adsorption peut être présenté par l'équation exponentielle de l'adsorption^{1,2}.

Notre but a été d'examiner la possibilité d'employer le tuf, c'est-à-dire le matériel naturel d'origine volcanique, comme un moyen pour la décoloration du distillat fuselé — léger.

Dans ce travail l'on présente la description mathématique de la décoloration du distillat fuselé-léger. C'est par la méthode de l'expérience du facteur complet, que l'on obtient cette équation. Par la matrice orthogonale de l'expérience du facteur on obtient des coefficients de l'équation régressive.

MODÈLES EXPERIMENTAUX STATISTIQUES

Expérience du facteur complet

Dans ce travail on a présenté la description mathématique comme une équation linéaire de la régression. La description mathématique du procédé repré-

sente un système d'équations „dépendantes“ en fonction des paramètres variés du procédé physico-chimique soumis à l'examen. Par la méthode mathématique de planification optimale on peut obtenir la description mathématique même si le mécanisme du procédé est inconnu. La description mathématique du procédé nous donne une information sur l'influence des paramètres sur une variable dépendante. C'est ainsi qu'on peut déterminer la valeur quantitative de la fonction de la réponse dans un régime déterminé de la réalisation du procédé.

La description mathématique du procédé, obtenue par la méthode de l'expérience du facteur complet, présente une description mathématique autour d'un point déterminé de l'espace des facteurs avec des coordonnées $(x_{01}, x_{02}, \dots, x_{0n})$. Si l'origine des coordonnées est déplacée dans un point choisi $(x_{01}, x_{02})^3$ il faut nécessairement présenter des variables nouvelles

$$X_i = (x_i - x_{0i}) / \Delta x_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

où Δx_i est la proportion sur l'axe x_i . La valeur X_i est nommée la variable marquée.

La fonction de la réponse se développe dans une série de Taylor³ autour de l'origine nouvelle des coordonnées.

Quand on échange des coefficients théoriques par des coefficients b , on obtient l'équation de la régression:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_n x_n + b_{12} x_1 x_2 + \dots + b_{(n-1)n} x_{n-1} x_n, \quad (2)$$

b sont des coefficients de la régression avec un pourcentage d'erreur expérimentale. On peut les obtenir par des équations simples.

EXPÉRIENCES

Le distillat fuselé — léger est obtenu du pétrole „Velebit“ par la distillation fractionnée dans le vide. Ensuite il est raffiné en laboratoire.

La température avant le raffinage a été 39°. Le raffinat est traité par l'acide sulfurique p.a. 95—97%. Au total on ajoute 0,66% d'acide sulfurique en deux parties, ce qui est calculé au volume initial de l'huile. Après un arrêt 48h sur une température ambiante le goudron se sépare décantation.

Nous avons examiné:

1. L'influence du pourcentage de tuf sur la coloration des huiles.

On a employé le tuf dans le domaine de la concentration de 5 jusqu'à 30 pour-cent, ce qui est calculé aux 30 cm³ d'huile raffiné. La température a été 80 degrés, tandis que le temps du contact durait 30 minutes.

2. L'influence de la température sur le procédé de la décoloration.

Pour ces recherches nous avons utilisé l'intervalle de la température de 60 jusqu'à 140 degrés. Le temps du contact a été 15 ou 30 minutes.

On a examiné le procédé de décoloration par des méthodes optiques. On a mesuré le changement de couleur avec le colorimètre „UNION“, le changement de la transmission sur un colorimètre possédant un filtre bleu ou vert et le changement de l'adsorption sur le spectrophotomètre UNICAM SP 800 B, dans l'intervalle de la longueur de l'onde de 600 jusqu'à 300 nm. Comme échantillon blanc on a utilisé l'eau distillée.

On a obtenu des spectres IR du distillat, du raffinat et quelques échantillons de l'huile plus réussies.

Les caractéristiques physico-chimiques du distillat et du raffinat sont présentées dans le tableau I. Le distillat et le raffinat de l'huile sont analysés par des méthodes standardes qu'on applique chez le contrôle de la qualité du pétrole et de ses dérivés, c'est-à-dire par des méthodes JUS, ASTM et DIN.

TABLEAU I. *Caractéristiques physico-chimiques des huiles*

Caractéristiques physico-chimiques	Distillat	Raffinat acide	Raffinat décoloré t = 80° τ = 30min	Raffinat décoloré t = 100° τ = 30min	Raffinat décoloré t = 140° τ = 30min	Raffinat décoloré t = 80° τ = 15min	Raffinat décoloré t = 140° τ = 15min
Densité à 15°	0,9028	0,9011	0,8977	0,8877	0,8877	0,8964	0,8996
°API	25,20	25,50	26,10	27,90	27,90	26,30	25,80
Point d' inflammabilité Cleveland [t°]	150	147	157	156	—	146	—
Couleur UNION	5L	4,5	2,5	3	3,5	3L	3L
Température de compressibilité [t°]	-40	-41	-41	-40	-40	-40	-40
Quantité de soufre [°E]	0,1421	0,2021	0,2609	0,2267	0,1455	0,2752	0,2774
Viscosité à 50° [°E]	2,0450	—	1,9900	—	—	—	—
Viscosité à 50° [cst]	9,3960	9,2811	9,6510	9,4030	9,3412	9,3633	9,2960
Viscosité à 100° F [cst]	14,1231	14,1503	14,7214	14,3560	13,8639	13,8060	14,1954
Viscosité à 210° F [cst]	2,9025	2,8941	2,8978	2,9249	2,9044	2,9284	2,9925
Index de viscosité	39,1762	36,3790	20,656	37,8016	47,1300	52,4112	56,9980
N ₆ [mg KOH/g]	0,0840	0,2240	0,0280	0,0280	0,0140	0,1680	0,0280
TAN [mg KOH/g]	0,0656	1,2047	—	—	—	0,2485	—
TBN [mg KOH/g]	0,4337	—	—	—	—	0,1638	—

Le tuf utilisé comme un adsorbant, est un matériel naturel composé de particules du phéno-cristal, du quartz, du plagioclases et de coquilles du muscovite. Le tuf appartient au groupe des tufs en poudre.

PLANIFICATION MATHÉMATIQUE DES EXPÉRIENCES

Pour faire l'optimisation de la transmissibilité de l'huile décolorée T en fonction du pourcentage du tuf C , de la température du système t et du temps du contact τ , il faut établir la dépendance fonctionnelle entre transmission T et les paramètres expérimentaux du procédé $T=f(C, t, \tau)$ où $T=y$, $C=x_1$, $T=x_2$, $\tau=x_3$. C'est ainsi qu'on reçoit la fonction $y=f(x_1, x_2, x_3)$.

Par la méthode de l'expérience du facteur complet on obtient la description mathématique du procédé de la décoloration du distillat fuselé-léger. La température de 90° est choisie comme niveau principal. L'intervalle de la variation est $\pm 10^\circ$, $100-90/10=+1$ étant l'intervalle de dessus et $80-90/10=-1$ l'intervalle de dessous (tableau II).

TABLEAU II. *Plan de l'expérimentation complète des trois facteurs*

Variables	X_1 (% de tuf)	$X_2(t)$	$X_3(\tau)$
Niveau principal	17,5	90	22,5
Intervalle de variation	7,5	10	7,5
Intervalle de dessus	25,0	100	30,5
Intervalle de dessous	10,5	80	15,0

Ayant trois variables indépendantes, la matrice orthogonale de l'expérience complète des trois facteurs a la forme (tableau III).

TABLEAU III. *La matrice orthogonale de l'expérimentation complète des trois facteurs*

Nr. de l'échantillon	X_1 (% de tuf)	$X_2(t)$	$X_3(\tau)$
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

Au moyen de cette matrice nous recevons maintenant le plan du travail expérimental (tableau IV), \bar{y}^E est la valeur expérimentale moyenne de la transmissibilité de l'huile décolorée, \bar{y}^r est la valeur mathématique moyenne de la transmission (tableau V), s_j^2 est la différence carrée de la valeur moyenne.

TABLEAU IV. *Plan de l'expérimentation complète des trois facteurs*

Nr. de l'échantillon	X_1 (% de tuf)	$X_2(t)$	$X_3(\tau)$	\bar{y}^E (% T)	\bar{y}^r (% T)
1	10	80	15	29,00	29,31
2	25	80	15	41,00	42,37
3	10	100	15	24,25	24,99
4	25	100	15	40,50	38,05
5	10	80	30	34,00	31,12
6	25	80	30	43,00	44,18
7	10	100	30	25,00	26,81
8	25	100	30	40,00	39,87

TABLEAU V. *Valeurs expérimentales de transmission*

Nr. de l'échantillon	y_{j1}	y_{j2}	y_{j3}	\bar{y}_j (% T)	S_j^2
1	29,00	29,50	28,50	29,00	0,250
2	41,00	40,00	42,00	41,00	1,000
3	24,00	24,30	24,40	24,25	0,043
4	40,50	41,50	39,50	40,50	1,000
5	34,00	33,50	34,50	34,00	0,250
6	42,00	43,00	44,00	43,00	1,000
7	25,00	24,50	24,50	25,00	0,250
8	41,00	39,00	40,00	40,00	1,000

Puisque la relation mathématique $|b| \geq s_{bt}$ est satisfaite, tous les coefficients de l'équation régressive sont importants, celle-ci, ayant la forme:

$$y = 34,590 - 6,530 x_1 - 2,156 x_2 + 0,906 x_3. \quad (3)$$

D'après les résultants obtenus on peut conclure que l'équation régressive avec les coefficients permet de déterminer des paramètres optimaux du procédé de la décoloration de l'huile.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans les expériences susmentionnées le tuf est employé pour la première fois comme un matériel décolorant. La comparaison des spectres de l'absorption du distillat avec ceux de l'huile décoloré nous amène à la conclusion que le tuf possède des caractéristiques d'un adsorbant favorable.

Au cours de ce travail on a examiné l'influence du pourcentage du tuf. Les résultants indiquent que l'accroissement de la quantité du tuf, le volume de l'huile restant constant, exerce une influence positive sur la décoloration. Cela nous démontrent les courbes de l'absorption de l'huile traitée avec le tuf.

La température joue aussi un rôle considérable chez le procédé de la décoloration du distillat fuselé — léger. La meilleure perméabilité s'obtient à une température de 80 degrés, c'est à dire c'est à peu près à cette température que l'on peut atteindre la valeur optimale de la transmissibilité. Avec l'accroissement de la température on réduit l'effet de la décoloration. C'est le résultat de la desorption ou des réactions chimiques inutiles. Ce phénomène est très bien présenté par des

spectres de l'absorption de l'huile traitée avec le tuf sur une température plus grande que 80 degrés.

La dépendance graphique de notre logarithme A et logarithme du produit $V(A^\circ - A)^*$ indique le procédé de la décoloration du distillat fuselé avec le tuf peut être présentée par l'isotherme de l'adsorption de Freundlich.

En comparant les résultats obtenus par la décoloration de l'huile avec Teraffine BRM et BRV avec ceux obtenus avec le tuf on peut constater que le procédé de la décoloration avec 25% de tuf sur une température de 80° donne une couleur commerciale satisfaisante.

Le tuf employé comme un matériel décolorant fait réduire le nombre acide de l'huile. C'est aussi une caractéristique positive du tuf.

Conformément aux résultats expérimentaux on peut résumer que le tuf possède des caractéristiques favorables pour la décoloration des huiles.

Dans ce travail est présenté la description mathématique du procédé de la décoloration de l'huile obtenue par la méthode de l'expérience complète du facteur. À l'aide de la matrice orthogonale de l'expérience complète du facteur on a calculé des coefficients de l'équation régressive qui peuvent être employés désormais pour la détermination théorique des paramètres optimaux du procédé de la décoloration.

Nous remercions le Dipl. ing. Branka Kovačević, collaboratrice de la Raffinerie „Naftagas“, Novi Sad, pour les caractéristiques de l'huile.

ИЗВОД

ИСПИТИВАЊЕ АДСОРПЦИОНОГ ИЗБЕЉИВАЊА ТУФОМ ВРЕТЕНСКОГ ДЕСТИЛАТА — ЛАКОГ КОНТАКТНИМ ПОСТУПКОМ

АЛЕКСАНДАР Ш. ТОЛИЋ*, МИРЈАНА Б. ВОЈИНОВИЋ**, СЛОБОДАН В. ИСАКОВСКИ*, ВЕЛИМИР Д. ЦАНИЋ**, АЛЕКСАНДАР М. ЦИНГАРА* и ЈОНЕАУА Г. ГАШПАР*

* *Институт за педрохемију, гас, нафту и хемијско инжењерство Технолошког факултета, Нови Сад* и ** *Институт за хемију Природно-математичког факултета, Нови Сад*

У раду су приказани експериментални резултати поступка избељивања уља, применом природног материјала, туфа. Туф као деколорантни материјал није био до сада коришћен за избељивање уља. На основу добивених резултата, може се закључити да туф поседује врло добре адсорпционе особине и да се може користити као деколорантни материјал за избељивање уља. Методом потпуног факторског експеримента, у раду је добивен математички опис поступка избељивања уља. Ортогоналном матрицом потпуног факторског експеримента израчунати су коефицијенти линеарне једначине регресије, која се може користити за теоретско одређивање оптималних параметара поступка избељивања.

(Примљено 27. септембра 1977; ревидирано 2. новембра 1978)

BIBLIOGRAPHIE

1. L. C. Mantell, „*Adsorption*“, McGraw-Hill, New York 1951
2. E. R. Grim, „*Applied Clay Mineralogy*“, McGraw-Hill, New York 1962
3. N. S. Sautin, „*Planirovanie eksperimenta v khimii i khimicheskoi tekhnologii*“, Izd-vo „Khimiya“, Leningradskoe otdelenie, Leningrad 1975.

* $V = V_1/G$, V_1 est le volume de l'huile employée (cm³), G est la masse du tuf (g) et A est l'absorption de l'huile décolorée.

УТИЦАЈ ХЛАДНЕ ДЕФОРМАЦИЈЕ НА КИНЕТИКУ ОЈАЧАВАЊА
И МИКРОСТРУКТУРУ ЛЕГУРА СИСТЕМА Cu-Be-Ni-Zr ПРИ
ТЕРМИЧКОМ ТАЛОЖЕЊУ

АЛЕКСАНДАР З. МИХАЈЛОВИЋ и ОЛГА М. НЕШИЋ

*Лабораторија за материјале, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, б.бр. 522,
11001 Београд*

(Примљено 26. децембра 1977; ревидирано 10. октобра 1978)

Трансмисионом електронском микроскопијом и тврдоћом праћене су промене у структури у закаљеној и 50% хладно деформисаној легури Cu-Be-Ni-Zr, термички третираној на 350, 400, 500 и 600° у току 15, 60, 300, 1200 и 6000 минута.

Због својих добрих електричних и механичких особина легуре система Cu-Be врло су популарне, и последњих година доста проучаване¹⁻³. Полазећи од легуре Cu-Be као основе, додавањем малих количина других легирајућих елемената, у стању смо да задржавајући добре електричне особине побољшамо механичке особине добијене тројне или четворне легуре. Једна од таквих легура је и четворна легура Cu-Be-Ni-Zr са укупним садржајем легирајућих компоненти до 2%.

Ранија наша истраживања показала су⁴ да се максималне промене у легури у времену до 100 часова дешавају у интервалу температура 350—600°. Полазећи од чињенице да дефекти унети хладном деформацијом могу при накнадном термичком таложењу да побољшају механичке особине легуре, испитали смо утицај 50%-тне деформације (степен деформације одређен је на основу ранијих испитивања) на структуру и тврдоћу ове легуре.

МАТЕРИЈАЛ И ПОСТУПЦИ

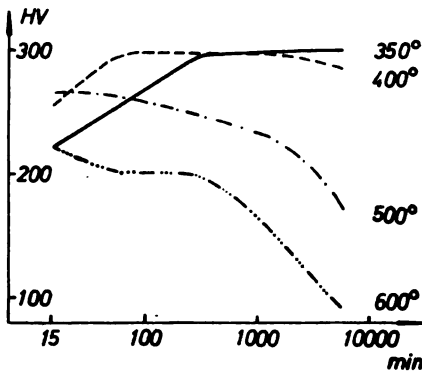
Легура CuBeNiZr која је коришћена у овом раду израђена је од OFHC бакра и предлегура CuBe, CuNi и CuZr топљењем у вакуум индукционој пећи. Добијени одливци ваљани су на топло и хладно у траке дебљине 0,5 mm. После растварајућег жарења на 950°/1h и каљења у води ради задржавања пресићеног чврстог раствора, траке су деформисане на хладно са 50% редуције, а добијени узорци термички су таложени по истом режиму као и недеформисани узорци:

Термичко таложење. Температура таложења : 350, 400, 500 и 600°. Време таложења : 15, 60, 300, 1200 и 6000 минута. Атмосфера : соно купатило. Мерење тврдоће вршено је по семимикро-методи Викерса. Фолије за електронску микроскопију припремане су електролитички у млазу ортофосфорне киселине при напону од 15—20 V.

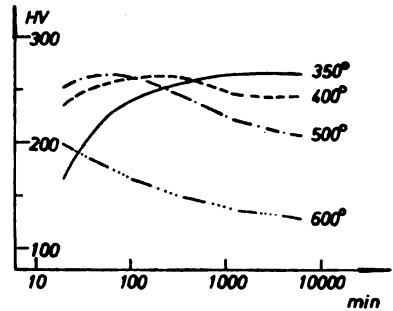
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Криве промене тврдоће за дате температуре у функцији времена таложења за деформисане узорке, сл. 1, у основи су сличне са кривама тврдоће добијеним на узорцима без претходне деформације сл. 2. Међутим запажају се две битне промене: а) постигнут је знатно виши ниво максималне тврдоће

од 300 HV, и b) максимум тврдоће за изотерме померени су ка крајим временима. Ово померање максимума ка крајим временима није међутим праћено убрзавањем процеса престајевања на свим температурама. Криве тврдоће



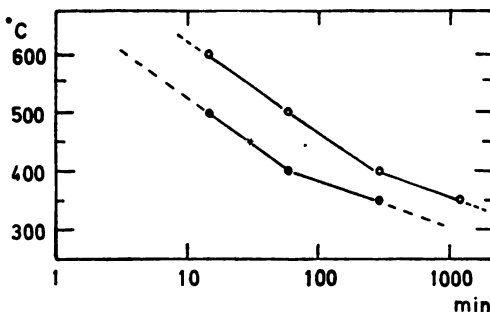
Слика 1 Figure
Промена тврдоће деформисане легуре
CuBeNiZr у функцији времена
Changes in hardness vs time, for CuBeNiZr
deformed alloy



Слика 2 Figure
Промена тврдоће легуре CuBeNiZr у
функцији времена
Changes in hardness vs time for CuBeNiZr
alloy

за 350 и 400° имају шири плато у односу на криве без претходне деформације (и на вишем нивоу) који се задржава и после загревања од 100 часова. Међутим пад тврдоће на 500 и 600° знатно је наглији; без деформације, после 100 часова таложења на 500° тврдоћа је 210, на 600°—130 HV; са деформацијом за исте услове тврдоћа је 170, односно 96 HV.

Ако се максимуми тврдоће прикажу графички у функцији времена и температуре таложења, добијају се две изломљене паралелне праве; максимуми се после хладне деформације достижу за око четири пута краће време, сл. 3. Промена нагиба линија у овом дијаграму указује да се ради о два ква-

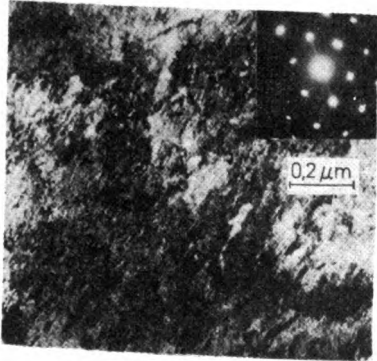


Слика 3 Figure
Померање максимума тврдоће у функцији
времена и температуре
Time vs. temperature maximum hardness
diagram. Податак из друге серије узорака.
Data from another experiment. ○ — Без
деформације. Without deformation. ● —
Са 50% деформације. 50% deformation

литативно различита процеса који се јављају у току таложења, тако да се интервал температура 350 до 600° може поделити на два интервала: I — 350 до 400°, и II — 400 до 600°, у којима два различита процеса одређују понашање легуре у току таложења. У првом долази до нуклеације и раста, у другом поред трансформације и коагулације можемо да очекујемо и појаву рекри-

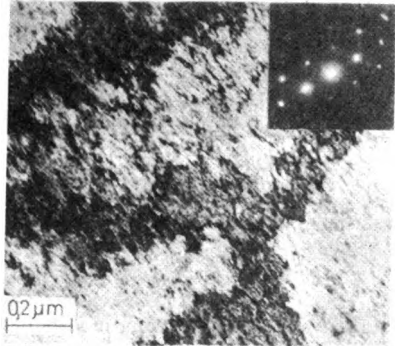
стабилизације која ће вероватно доминирати процесом таложења, посебно на 600° .

Испитивања трансмисионом електронском микроскопијом деформисаних узорака показују да у легури постоји врло велика густина дислокација, али се не запажа издвајање талого по дислокацијама и границама зрна. Већ после 15 минута, а сасвим изразито после 1 часа таложења на 350° , у светлом пољу у структури се запажа појава врло финог кохерентног талого, означеног као G. P. зоне, који се равномерно издваја по равнима $\{100\}$ матрице, што се манифестује појавом издужења на дифрактограмима у правцу $[100]_{Cu}$, сл. 4. Кохерентни талог задржава се на 350° и после 100 часова таложења. Сличност структурних карактеристика на температурама 350 и 400° — густина и величина зона и густина дислокација, мерених стандардним поступком⁶ (сл. 4 и 5), објашњавају зашто се добијају исте вредности за тврдоћу за ове



Слика 4 Figure

Структура легуре CuBeNiZr деформисане 50% и старене на $350^{\circ}/5h$
CuBeNiZr alloy, 50% deformed and aged
5 h at $350^{\circ}C$. $100\ 000\times$. $(110)_{Cu}$



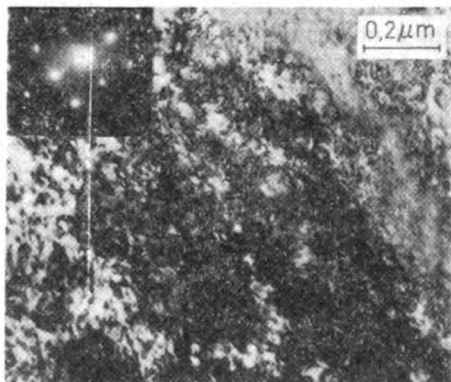
Слика 5 Figure

Структура легуре CuBeNiZr деформисане 50% и старене на $400^{\circ}/1h$
CuBeNiZr alloy 50% deformed and aged
1h at $400^{\circ}C$, $100\ 000\times$, $(110)_{Cu}$

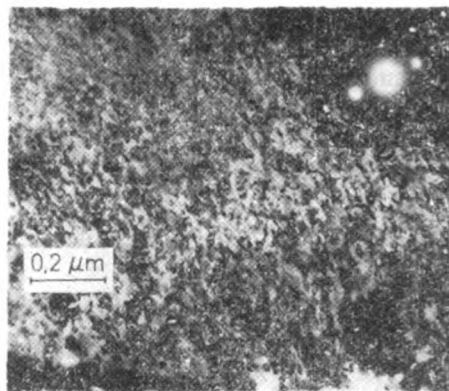
две температуре на платоу кривих тврдоће. Извесни пад тврдоће који се јавља на 400° после 100 часова таложења, објашњава се огрубљавањем зона и местимичном трансформацијом зона у плочасти кохерентни талог. На 400° први пут се сасвим јасно уочава још један ефекат који ће на 500 и 600° бити јасно изражен, то је појава дислокационе субструктуре, образовања накупина паралелних дислокација — стварање субграница, сл. 6а. Ова је појава карактеристична за полифазне системе код којих термомеханичком обрадом долази до побољшања механичких особина^{6,7}.

На 500° после једног часа таложења густина дислокација је углавном непромењена у односу на температуре 350 и 400° на местима где није дошло до стварања дислокационе субструктуре; издужења на дифрактограмима говоре да је талог још увек релативно танак, док појава екстра-тачка указује да долази до трансформације зоне у гама-прим плочасти талог, сл. 6б. Присуство прстенова око честица талого указује на постојање поља напрезања око кохерентног плочастог талого. Тврдоћа је још увек релативно висока,

230 HV. Међутим на овој температури долази местимично до битних промена у структури. Запажа се појава рекристализације у виду изолованих острваца или трака, сл. 6с. После 100 часова таложења густина дислокација је битно смањена; иако по структури ова легура показује карактеристике престареле легуре она још увек поседује тврдоћу од 180 HV.

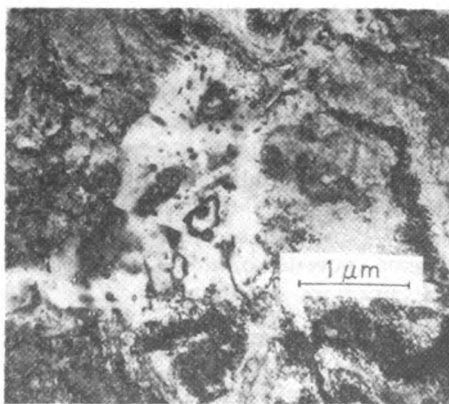


Слика 6а Figure
Структура легуре CuBeNiZr деформисане 50% и старене на 500°/15 мин.
CuBeNiZr alloy 50% deformed and aged 15 minutes at 500°C, 100 000×, (100)_{cu}



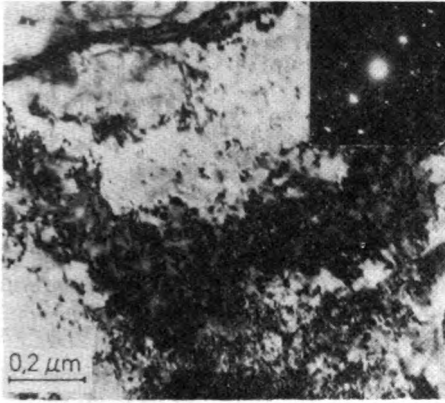
Слика 6б Figure
Структура легуре CuBeNiZr деформисане 50% и старене на 500°/5h
CuBeNiZr alloy 50% deformed and aged 5h at 500°C, 100 000×, (110)_{cu}

На 600° после таложења 15 минута и 1 час постоји сразмерно велика густина дислокација, мада је у односу на 500° знатно смањена, сл. 7а. Рекристализација на 600° јавља се већ после 15 минута таложења, али је потребно 100 часова таложења да би рекристалисало 50% узорка. То је типична структу-



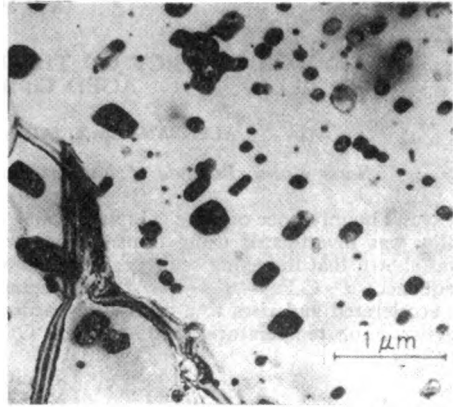
Слика 6с Figure
Структура легуре CuBeNiZr деформисане 50% и старене на 500°/100h
CuBeNiZr alloy 50% deformed and aged 100h at 500°C, 30 000×

ра престареле легуре са крупним некохерентним талогом, сл. 7б. Нагли пад тврдоће који се јавља на 600° после 5 часова таложења одговара убрзаној појави рекристализације у легури CuBeNiZr.



Слика 7a Figure

Структура легуре CuBeNiZr деформисане 50% и старене на 600°/15 мин.
CuBeNiZr alloy 50% deformed and aged 15 minutes at 600°C, 100 000×, (110)_{cu}



Слика 7b Figure

Структура легуре CuBeNiZr деформисане 50% и старене на 600°/100h
CuBeNiZr alloy 50% deformed and aged 100h at 600°C, 30 000×

ЗАКЉУЧЦИ

1) Хладна деформација (50%) испитиваних легура, уз накнадно термичко таложење, знатно повишава тврдоћу легуре до 300 HV, при чему се максимуми тврдоће за све температуре таложења померају ка крајим временима.

2) Крива за максимуме тврдоће у функцији времена и температуре показује да се у опсегу температура таложења 350—660° одиграју два процеса. Други од њих, који се дешава у интервалу 400—600°, доводи до убрзавања опадања тврдоће, због губитка кохерентности.

3) На температурама 400—600° јавља се дислокациона субструктура карактеристична за системе који ојачавају термомеханичком обрадом.

4) Опадање тврдоће на температурама 500 и 600° убрзано је појавом рџекристализације и трансформацијом гама-прим у гама некохерентни талог.

5) Унета деформација не мења начин издвајања талога у легури CuBeNiZr. Талог се издваја равномерно по целој површини матрице, без преферентног издвајања по дислокацијама или границама зрна.

SUMMARY

COLD WORK EFFECT ON THE HARDNESS AND STRUCTURE OF AN
AGED Cu-Be-Ni-Zr ALLOY

ALEKSANDAR Z. MIHAJLOVIĆ and OLGA M. NEŠIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O.Box 522, YU-11001 Belgrade

The influence of prior cold work (50% reduction) on the aging sequence of a Cu-Be-Ni-Zr alloy was investigated using transmission electron microscopy and hardness measurements. It was shown that the aging sequence in the alloy is manifested through a continuous precipitation sequence: α -G.P. — γ' — γ . At lower aging temperatures (350° and 400°C) the deformation is accelerated and rises to a maximum hardness, in comparison with the undeformed alloy. At higher aging temperatures (500° and 600°C) a recrystallization reaction was observed in some regions.

(Received 26 December 1977; revised 10 October 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Geisler, J. H. Mallery, F. E. Steigert, *J. Metals Trans.*, **100**, 307 (1952)
2. Z. Henmi, T. Nagai, *Trans. Jap. Inst. Metals*, **10**, 166 (1969)
3. W. Bonfield, B. C. Edwards, *J. Mater. Sci.*, **9**, 398 (1974)
4. A. Mihajlović, S. Malčić, O. Nešić, *J. Inst. Metals*, **90**, 19 (1971)
5. P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan, „*Electron Microscopy of Thin Crystals*“, Butterworths, London 1965, gl. 17
6. M. S. Grewal, S. A. Sastri, N. J. Grant, *Metall. Trans.*, **6A**, 1393 (1975)
7. J. Ditekiewiter, *Ibid.*, **8A**, 751 (1977).

ПРВО ОБАВЕШТЕЊЕ

У име Уније хемијских друштава Југославије Српско хемијско друштво организује у Београду, у просторијама Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду, од 17 — 19. јануара 1980. године

II ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ О ХЕМИЈСКОМ ИНЖЕЊЕРСТВУ

Молимо Вас да се пријавите на Симпозијум, са рефератом или као учесник без реферата. Планира се да Симпозијум ради у следећим секцијама:

1. Теоријски аспекти хемијског инжењерства
 - хемијско-инжењерски параметри; пренос масе, топлоте и количинс кретања; примена математичких и нумеричких метода у хемијском инжењерству; теорија хемијских и биохемијских реактора; динамика процеса и теорија управљања процесима.
2. Основне операције и процесна опрема
 - транспорт флуида; транспорт чврстог материјала; вишефазни и честичасти системи; размена топлоте; упаравање, кристализација и сушење; сепарациони системи; хемијски и биохемијски реактори.
3. Хемијско инжењерство у индустрији
 - хемијска индустрија и машиноградња; металургија; индустрија природних производа; фармацевтска индустрија и друге.
4. Хемијско инжењерство и заштита животне средине.
5. Хемијско-инжењерски системи
 - анализа система; развој, пројектовање и оптимизација система; управљање системима; планирање и пројектовање развоја процесне индустрије.

Истакнути научници и инжењери из земље и иностранства држаће пленарна и секцијска предавања.

Учесници са радовима треба да припреме кратак извод (највише 200 речи), на нашем и енглеском језику и да га пошаљу најкасније до 1. октобра 1979. године. За саопштење, укључујући и дискусију, аутори ће имати на располагању 15 минута.

Детаљна обавештења о Симпозијуму (износ котизације, програм, подаци о пленарним и секцијским предавањима, друштвени програм, смештај) биће Вам достављени на основу пријаве у II обавештењу.

Пријаву на Симпозијум молимо да пошаљете до 15. маја 1979. на адресу: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, поштански фах 462, 11001 Београд.

ПРЕДСЕДНИК
ОРГАНИЗАЦИОНОГ ОДБОРА СИМПОЗИЈУМА
Др Милан Митровић, с.р.

Гласник Хемиској друштва Београд је гласило Српској хемиској друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитет у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део трошкова штампања часописа покривен је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне штељерне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемиског друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 80,00 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 400,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЕЈАН П. РАДИЋ

Савет редакције

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

Редакција

М. БОГОСЛАВЉЕВИЋ, В. ВАЛГАНД, 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. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. БЕЛАП и В. ШЕЊПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемиско друштво, Карнегијева 4/III, п.пр. 462, 11001 Београд

САДРЖАЈ

*М. Стефановић, С. Младеновић и Б. Рихтер: Побољшана синтеза алдактона	159
*Д. Милковић, Н. Вукојевић и Ј. Хранисављевић: Нуклеофилно отварање епоксидног прстена код шећера. I. Реакције 1,6:2,3-дианхидро-β-D-рибо-хексопиранозе са диметиламином и амонијаком	167
*И. Гушман: Две теореме о тополошкој енергији и резонанције	173
Ј. М. Баранац, Д. С. Веселиновић, Г. С. Ристић и Драгиша Ч. Спиридоновић: Проучавање апсорпционих спектра ликопена са посебним освртом на њихову практично-аналитичку и паућноистраживачку применљивост	179
*У. Б. Миоћ и С. В. Рибникар: Карбамати нижих алифатичних амина у недисоцирајућим растварачима. III. Хемијске равнотеже	189
*П. Б. Пајић, М. М. Ђурић и К. Ф. Змбог: Изотопска анализа бора методом негативне термичке јонизације	195
*Б. Павловић, Д. Петровић, Н. Краснобаева и Н. Недјалкова: Аксијалне расподеле температура, електронских притисака и интензитета спектралних линија при различитим условима испаравања узорка	203
В. М. Галогожа и М. В. Мићковић: Кинетика и механизам термичког разлагања натријумбикарбоната у вакууму	211
М. Р. Томашевић-Ћановић и Д. Д. Пуџезин: Потенциометријско одређивање алуминијума у кварцном песку и силикатима	219
*А. Ш. Толић, М. Б. Војиновић, С. В. Исаковски, В. Д. Цанић, А. М. Цингара и Ј. Г. Гашић: Испитивање адсорпционог избелјивања туфом вретенског дестилата — лаког контактним поступком	223
А. З. Михајловић и О. М. Нешић: Утицај хладне деформације на кинетику ојачавања и микроструктуру легура система Cu-Be-Ni-Zr при термичком таложењу	229

* На страном језику

CONTENTS

M. Stefanović, S. Mladenović and B. Rihter: An improved aldactone synthesis	159
D. Miljković, N. Vučkojević and J. Hranisavljević: Nucleophilic opening of the epoxide ring in carbohydrates. I. Reaction of 1,6:2,3-dianhydro-β-D-ribo-hexopyranose with ammonia and dimethylamine	167
I. M. Gutman: Two theorems on topological resonance energy	173
*J. M. Baranac, D. S. Veselinović, G. S. Ristić and D. Č. Spiridonović: Absorption spectra of lycopene and their analytical and fundamental applicability	179
U. B. Mioč and S. V. Ribnikar: Carbamates of the lower aliphatic amines. III. Chemical equilibria	189
P. B. Papić, M. M. Ćirić and K. F. Zmbov: Isotopic analysis of boron by negative thermal ionization	195
B. Pavlović, D. Petrović, N. Krasnobaeva and N. Nedjalkova: Axial distribution of temperatures, electron pressures and spectral line intensities in the arc column under different conditions of sample excitation and arc stabilization	203
*V. M. Galogaža and M. V. Mitrović: Kinetics and mechanism of thermal decomposition of sodium bicarbonate particles in vacuo	211
*M. R. Tomašević-Čanović and D. D. Pupezin: Potentiometric determination of aluminium in quartz sand and silicate ores	219
**A. Š. Tolić, S. V. Isakovski, A. M. Cingara, J. Ghe. Gašpar, M. B. Vojinović and V. D. Canić: Decolouration of light spindle oil by adsorption on tuff	223
*A. Z. Mihajlović and O. M. Nešić: Cold work effect on the hardness and structure of an aged Cu-Be-Ni-Zr alloy	229

*In Serbo-Croatian with English abstract. **In French

Phys. Sci.

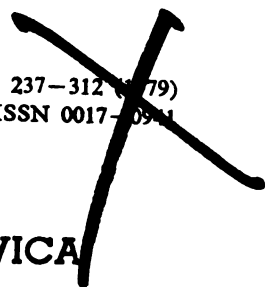
QD

1

577

Srpsko hemijsko društvo.

GHDBAX 44 (4) 237-312 (1979)
YU-ISSN 0017-0944



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

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

КЊИГА 44 VOLUME

СВЕЦКА 4 NO

PHYSICAL SCIENCE

MAR 13 1980

LIBRARY



1979

Гласник Хемиској друштва Београд је гласило Српској хемиској друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део широкова штампања часописа објављен је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемиског друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 80,00 дина.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 400,00 дина. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

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

Редакција

М. БОГОСЛАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНЦ, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТВИЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАП и В. ПЕВЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемиско друштво, Карнегијева 4/III, п.пр. 462, 11001 Београд

SYNTHESIS OF SOME METHOXYCARBONYL 2-CARBOXPYRIDINE N-OXIDES

MILICA MIŠIĆ-VUKOVIĆ, ĐORĐE DIMITRIJEVIĆ and ŽIVORAD TADIĆ

Department of Organic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

(Received 21 December 1978)

The effect of the formation of a strong intramolecular hydrogen bond between the carboxy and the N-oxyl group on the preferential hydrolysis of the 2-methoxycarbonyl group during the N-oxidation of 2,4- and 2,6-bismethoxycarbonylpyridine, and also in the partial alkaline hydrolysis of 2,4-bismethoxycarbonylpyridine N-oxide has been investigated. On the basis of the obtained results and literature data, a possible mechanism involving the participation of the N-oxyl group has been discussed. Procedures for the synthesis of 2-carboxy-4-methoxycarbonylpyridine N-oxide and 2,4-bismethoxycarbonylpyridine N-oxide are presented, together with new methods for the synthesis of 2,4-dicarboxypyridine N-oxide and 2-carboxy-6-methoxycarbonylpyridine N-oxide.

The synthesis of substituted pyridine N-oxides is normally easy to accomplish^{1,2}, except when difficulties arise either from sterical reasons^{3a} or because of the inavailability of electrons on the heteroaromatic nitrogen due to electron acceptor substituents^{3a,4}. Oxidative and hydrolytic transformations of substituents are known to occur^{2,3b}, and even the transformation of the nucleus itself^{2b}. It has specifically been reported for the ester group in position 2, that in the course of the N-oxidation reaction if the later is performed with 30% peracetic acid, hydrolysis of the 2-methoxycarbonyl group⁵ and ethoxycarbonyl⁶ group occurs. The result of the reaction is the corresponding 2-carboxypyridine N-oxide.

In our previous investigations of the reactivity of pyridine- and pyridine N-oxide carboxylic acids⁷, a number of methoxycarbonylpyridine substituted pyridine N-oxide carboxylic acids were synthesized. Among the others, synthetic procedures for the preparation of 2-carboxy-3-methoxycarbonylpyridine N-oxide, 3-carboxy-2-methoxycarbonylpyridine N-oxide (IV, Fig. 1) 2,3-bismethoxycarbonylpyridine N-oxide (II, Fig. 1) were previously reported^{7a}. It is also known to us, that 2-carboxy-5-methoxycarbonylpyridine N-oxide was obtained by N-oxidation of 2,5-bismethoxycarbonylpyridine⁵ with peracetic acid and that 2-carboxy-6-methoxycarbonylpyridine N-oxide was the outcome of the reaction of 2,6-dicarboxypyridine N-oxide with diazomethane^{7c}. 2,4-Dicarboxypyridine N-oxide (VIII, Fig. 2) has also been synthesized before by the KMnO₄ oxidation of 2,4-dimethylpyridine N-oxide⁸.

The synthetic methods for the preparation of 2-carboxy-4-methoxycarbonylpyridine N-oxide and 2,4-bismethoxycarbonylpyridine N-oxide were not reported previously, and are presented in this paper, together with new methods for the preparation of 2,4-dicarboxypyridine N-oxide and 2-carboxy-6-methoxycarbonylpyridine N-oxide. Some interesting theoretical points concerning

these syntheses and literature procedures⁵⁻⁷ for preparation of methoxycarbonylpyridine N-oxides are also discussed here. It was felt that a systematic survey of these data presents a contribution to the knowledge of the reactivity of substituents on the pyridine N-oxide nucleus.

RESULTS AND DISCUSSION

Reaction of 2,3-bismethoxycarbonylpyridine with peracetic acid yields the corresponding N-oxide^{7a} and this is the only straightforward result in the investigated series. This one (I—II) and related reactions are presented in Fig. 1.

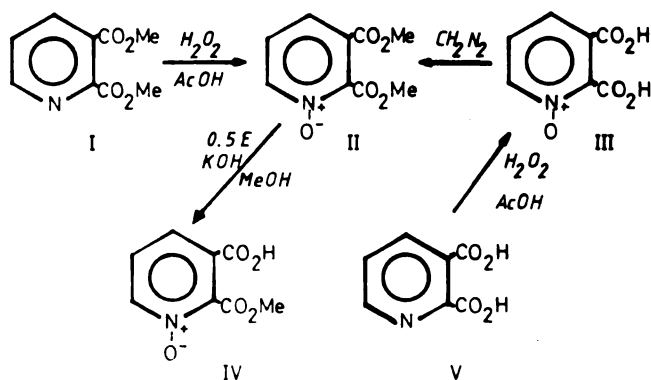


Figure. 1. Reactions involving the derivatives of 2,3-dicarboxypyridine N-oxide

Under the same conditions, 2,4-, 2,5-⁵ and 2,6-methoxycarbonylpyridine yielded the N-oxide, but simultaneously the 2-methoxycarbonyl group was hydrolysed. This reaction for 2,4-bismethoxycarbonylpyridine is shown in Fig. 2 (VI—VII). Alkaline hydrolysis of thus obtained 2-carboxy-4-methoxy-carbonylpyridine N-oxide (VII) gave 2,4-dicarboxypyridine N-oxide (IX) which on treatment with diazomethane yielded the corresponding diester (X). This last reaction which is evidently feasible with 2,3- and 2,4-isomers, fails when performed with 2,5- and 2,6-dicarboxypyridine N-oxides.

Hydrolysis of 2,4-bismethoxycarbonylpyridine N-oxide with 0,5 E KOH (Fig. 2, X—VII) gives again 2-carboxy-4-methoxycarbonylpyridine N-oxide. The structure of this last compound has been proved by decarboxylation (VII—VIII). Preferential hydrolytic cleavage of the 2-methoxycarbonyl group in the above reaction is neither in agreement with the calculated electron densities for positions 2 and 4 in the pyridine N-oxide nucleus^{2,9}, nor with our own results^{7a,c} for the reaction of 2-carboxypyridine N-oxide with diazodiphenylmethane, where the 2-carboxy group was far less reactive than the 4-carboxy group. The low reactivity of the 2-carboxy group was however attributed to the existence of a strong intramolecular hydrogen bond.

The orientation in the partial hydrolysis (0.5 E KOH) of 2,3-bismethoxycarbonylpyridine N-oxide (Fig. 1, II—IV) could have been expected both from the calculated electron densities⁹ (although no electron-release from the N-oxyl to the 2-methoxycarbonyl group could be expected here, because of the non-

-coplanarity of the substituents and the ring) and reactivities towards diazodiphenylmethane^{7a} but also from sterical reasons.

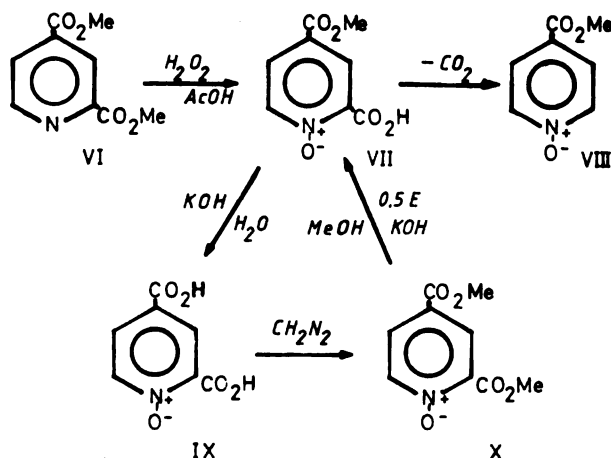


Figure 2. Reactions involving the derivatives of 2,4-dicarboxypyridine N-oxide

The above findings points out that some other effect, besides electronic and sterical ones, is also operative in this case, probably in the transition state of the hydrolytic cleavage. Having in mind the structure of the transition state and the mechanism of the N-oxidation reaction¹⁰ it is not highly probable that N-oxidation and hydrolysis of the 2-carboxy group are simultaneous processes. Therefore, it is more likely that the already formed N-oxyl group effects the orientation of the hydrolysis. It is highly indicative that the orientation is approximately as expected only for the reaction of the 2,3-derivative, which is on the other hand the only positional isomer where the formation of the intramolecular hydrogen bond is not possible for sterical reasons. Namely, it is considered that the prerequisite for the intramolecular bonding in this particular case is the coplanarity of the hydrogen-bonded ring and the pyridine N-oxide nucleus^{7c,11}. It appears therefore, that the formation of the intramolecular hydrogen bond between the N-oxyl and the 2-carboxylic group is the determining factor for the orientation of this reaction by the N-oxyl group participation in the transition state. The stereochemistry of this participation could be visualized as involving a dynamic bimolecular process and most probably requiring free roation of the 2-methoxycarbonyl group, where the incipient hydrogen bond facilitates the hydrolysis. Definite confirmation of this proposition should be possible to obtain from kinetic studies, and this will be the subject of a further study.

EXPERIMENTAL

2-Carboxy-4-methoxycarbonylpyridine N-oxide. This was synthesized by the standard method of Ochiai¹. A mixture of 2,4-bismethoxycarbonylpyridine¹² (5 g) glacial acetic acid (20 ml) and 30% hydrogen peroxide (40 ml) was heated in a water bath at 75–80° for 4 hrs and left overnight at room temperature. White needles (3.4 g) crystallized out, and a further amount was obtained (0.8 g) by the evaporation of the mother liquor. Recrystallization from ethanol gave white needles, m.p. 158–159° (decarb.). Decarboxylation indicated that at least one carboxy group was hydrolysed. To verify this, 0.2 g was heated at 170° (oil bath), until the evolution of

CO₂ ceased (30 min). Dark brown oily residue was recrystallized from methanol, yielding yellowish-white crystals, m.p. 118—119° which did not depress the melting point of an authentic sample of 4-methoxycarbonylpyridine N-oxide¹³. This confirms that the obtained product is the title compound, which was also verified by its IR spectra: ν_{\max} (KBr) 1270 cm⁻¹ (N—O)¹⁴, 1720 cm⁻¹ (C=O)¹⁵. Shoulder at 1700 cm⁻¹ and broad absorption in the region 2200—2600 cm⁻¹ probably come from the hydrogen-bonded 2-carboxy group. The same compound was also prepared by partial hydrolysis of 2,4-bismethoxycarbonylpyridine N-oxide with 0.5 E KOH in methanol. Test for the N-oxyl group positive¹⁶.

Analysis: Found: C, 48.82; H, 3.57; N, 7.25%; C₈H₇O₅N requires C, 48.74; H, 3.58; N, 7.10%.

2,4-Dicarboxypyridine N-oxide. 2-Carboxy-4-methoxycarbonylpyridine N-oxide (2 g) was treated with an excess of 5% aqueous KOH. The ester dissolved immediately with warming to the solution. Warmed gently on the IR lamp for 10 minutes. After cooling, dilute HCl was added up to a slightly acid reaction, yielding a thick white precipitate. Recrystallized twice from water, white crystals, m.p. 261—262° (lit.ref. 8, m.p. 262°). Test for the N-oxyl group positive¹⁶. IR spectra (KBr) showed the same characteristic bands as the spectra of the compound obtained by the KMnO₄ oxidation of 2,4-dimethylpyridine N-oxide⁸.

Analysis: Found: C, 46.15; H, 2.97; N, 7.65%, calculated for C₇N₅O₅N: C, 45.91; H, 2.75; N, 7.65%.

2,4-Bismethoxycarbonylpyridine N-oxide. 2,4-Dicarboxypyridine N-oxide (0.5 g) was suspended in absolute methanol (30 ml) and cooled in an ice-salt mixture. Ethereal solution of cca 1g diazomethane, dried previously over KOH was added dropwise into the suspension with mixing, until the acid completely dissolved. Left overnight in the refrigerator, the dark yellow liquid boiled with charcoal and evaporated to dryness, giving yellow crystals. Recrystallized from dry methanol, white crystals, (0.43 g), m.p. 115°. Test for the N-oxyl group positive¹⁶.

Analysis: Found: C, 50.86; H, 4.35; N, 6.61%; C₉H₉O₅N requires: C, 51.19; H, 4.30; N, 6.63%.

2-Carboxy-6-methoxycarbonylpyridine N-oxide. This was also synthesized by the standard method of Ochiai¹. A mixture of 2,6-bismethoxycarbonylpyridine (2 g), glacial acetic acid (8 ml), hydrogen peroxide (16 ml, 30%) was heated at 75—80° in a water bath for 4 hrs. Evaporated to one third volume and cooled. Obtained white crystals were recrystallized from water, then ethanol, giving 1.2 g of the title compound, m.p. 123°, in agreement with the melting point of the compound obtained by diazomethane esterification of 2,6-dicarboxypyridine N-oxide^{7c}. The IR spectra of the two compounds were also identical.

Analysis: Found: C, 49.04%; H, 3.8; N, 7.25% calculated for C₈H₇O₅N: C, 48.74; H, 3.58; N, 7.10%.

ИЗВОД

СИНТЕЗА НЕКИХ КАРБОКСИМЕТИЛ СУПСТИТУИСАНИХ 2-КАРБОКСИПИРИДИН N-ОКСИДА

МИЛИЦА МИШИЋ-ВУКОВИЋ, ЂОРЂЕ ДИМИТРИЈЕВИЋ и ЖИВОРАД ТАДИЋ

Завод за органску хемију, Технолошко-металуришки факултет Универзитета у Београду

Испитиван је утицај успостављања јаке интрамолекуларне водоничне везе између N-окси групе и карбоксилне групе у положају 2, на оријентацију парцијалне хидролизе код 2,3- и 2,6-бискарбоксиметилпиридина у току реакције N-оксидације као и при парцијалној хидролизи алкалијама код 2,4- и 2,3-бискарбоксиметилпиридин N-оксида. На основу добивених резултата и података из литературе 5,6,7a, дискутован је механизам који укључује могућу партиципацију N-окси групе. Дати су поступци за синтезу 2-карбокси-4-карбоксиметилпиридин N-оксида и 2,4-бискарбоксиметилпиридин N-оксида, као и нови поступци за синтезу 2,4-дикарбоксипиридин N-оксида⁸ и 2-карбокси-6-карбоксиметилпиридин N-оксида^{7c}.

(Примљено 21. децембра 1978)

REFERENCES

1. E. Ochiai, *J. Org. Chem.*, **18**, 534 (1953)
2. A. R. Katritzky, J. M. Lagowski „*Chemistry of the Heterocyclic N-oxides*“, Academic Press, London, New York 1971, pp. a) 21—74, b) 60—67
3. R. A. Abramovitch, „*Pyridine and its Derivatives*“, vol. 14, Suppl. Part 2, Interscience, New York 1974, pp. a) 3—15, b) 16—24
4. D. L. Heywood, J. T. Dunn, *J. Org. Chem.*, **24**, 1569 (1959)
5. M. L. Peterson, *Ibid.*, **25**, 565 (1960)
6. H. W. Crause, W. Langenbeck, *Chem. Ber.*, **92**, 155 (1959)
7. a) Đ. M. Dimitrijević, Ž. D. Tadić, M. Mišić-Vuković, M. D. Muškatirović, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1051 (1954); b) M. Mišić-Vuković, Đ. M. Dimitrijević, M. D. Muškatirović, M. Radojković-Veličković, Ž. D. Tadić, *Ibid.*, **34**, (1978); c) M. Mišić-Vuković, M. Radojković-Veljkić, Đ. M. Dimitrijević, *Ibid.*, paper accepted for publication.
8. M. Szafran, Z. Sarbak, *Roczn. Chem.*, **43**, 309 (1969)
9. R. A. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1935 (1959)
10. G. Modena, P. E. Todesco, *Gazz. Chim. Ital.*, **90**, 702, (1960); A. Dondoni, G. Modena, P. E. Todesco, *Ibid.*, **91**, 613 (1961)
11. E. S. Gould, „*Mechanism and Structure in Organic Chemistry*“, Holt, Rinehart and Winston, New York 1964, p. 30
12. H. Meier-Bode, J. Altpeter, „*Das Pyridin und seine Derivate*“ W. Knapp, Halle (Saale) 1934
13. H. L. Yale, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1933 (1953)
14. A. R. Katritzky, J. N. Gardner, *J. Chem. Soc.*, 2192 (1958)
15. A. R. Katritzky, A. M. Monro, J. A. T. Beard, D. P. Dearnaley, N. J. Earl, *Ibid.*, 2182 (1958)
16. N. A. Coats, A. R. Katritzky, *J. Org. Chem.*, **24**, 1836 (1959).

PPA CYCLIZATION OF 2-METHYL-3,4-DIPHENYL-3-BUTEN-2-OL

MILUTIN STEFANOVIĆ, LJUBOMIR KRSTIĆ and SLOBODAN MLADENOVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O.Box 550, YU-11001
Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

(Received 4 January 1979)

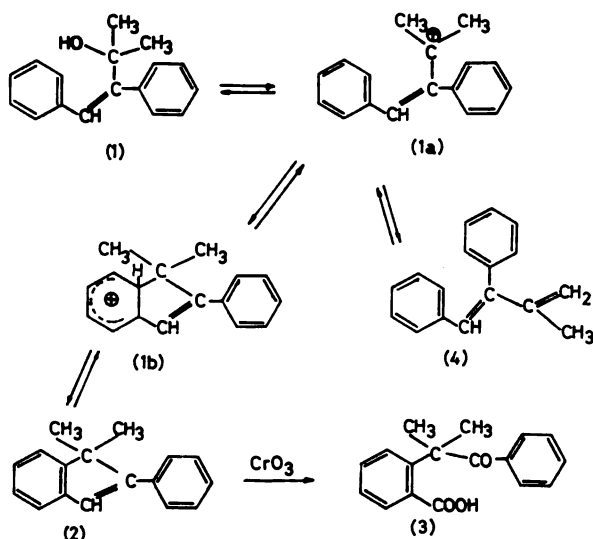
Polyphosphoric acid (PPA) was used as a promoting agent for conversion of 2-methyl-3,4-diphenyl-3-buten-2-ol (*1*) into a corresponding 1,1-dimethyl-2-phenylindene (*2*) affording ca. 60% yield of this cyclic product. Previously reported attempts to achieve cyclization of the tertiary alcohol *1* using conventional acid catalysts were rather inefficient giving only minute to 10% yields of indene derivative *2*. Thus, a novel synthetic tool for conversion of tertiary allylic alcohols into indene derivatives is successfully introduced.

Attempts to cyclize phenyl-substituted tertiary allyl alcohols of the type similar to structure *1* into the corresponding indene compounds have been described in literature as long ago as 1943. Thus Koelsch and Johnson¹ tried to cyclize 2-methyl-3,4-diphenyl-3-buten-2-ol (*1*) into a corresponding indene (*2*) using H₂SO₄ as a proton donating catalyst for this cyclization reaction. However, in spite of tremendous efforts invested which had involved series of experiments, often with a suspicious reproductivity, these authors were not able to obtain more than 10% of the indene derivative desired (*2*). Early assumptions that this reaction fails due to the presumed more stable *trans*-configuration of the starting tertiary alcohol used were met with criticism based on the grounds that this electrophilic intramolecular aromatic substitution must proceed involving a carbonium ion in the transition state (*1a*) (or less likely, *via* some other species that is closely related to the carbonium ion structure)². Since carbonium ions are known to possess a planar structure³, proximity factors depicting a distance between terminal groups participating in a cyclization (i.e., in structure *1* C-atom bearing tertiary -OH function and nuclear C-atom in *ortho*-position to the bulky side chain) obviously do not play an important role and, therefore, must be disregarded as an explanation why this cyclization reaction proceeds only with difficulty.

In a more recent development Renson and Christianes⁴ described a less straightforward route for the synthesis of indene *2* from tertiary alcohol *1* wherein conversion *1*→*2* was achieved through a three-step synthetic sequence. Since no other references dealing with preparation of indene *2* could be found in literature, it turns out that direct successful conversion *1*→*2* has not yet been achieved.

In this paper we wish to report our results obtained in the conversion of 2-methyl-3,4-diphenyl-3-buten-2-ol (*1*) into the indene moiety (*2*). For this cyclization, as an acidic catalyst of choice, we selected polyphosphoric acid (PPA) for it has been long known that this reagent is efficient in acid catalyzed cyclizations⁵, especially in the preparation of cyclic compounds in which the newly-formed 5-membered ring is fused with an aromatic ring⁶. Cyclization was performed with a great excess of PPA in ethylene glycol as solvent at 180° (see Experimental),

and under these conditions average yields of 60% of indene 2 were obtained, the rest being an oil of a high viscosity. Crystalline indene obtained is identical to an authentic sample of the same compound obtained through an independent synthetic route⁴. Besides, its structure was confirmed by interpreting spectral data collected, and also by CrO_3 oxidation of indene 2 into phenyl *o*-carboxy- α , α' -dimethylbenzyl ketone 3⁷.

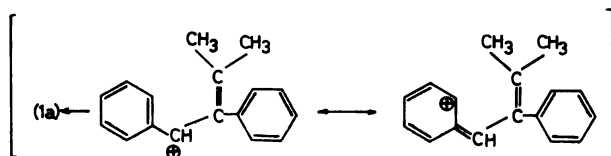


Scheme 1

Thus, it was shown that polyphosphoric acid can be used as a useful agent for performing the transformation of alcohol 1 into hydrocarbon desired (2).

When trying to explain why this simple conversion $1 \rightarrow 2$ proceeds with poor yields when assisted with mineral acids as catalysts, the reaction mechanism for this intramolecular cyclization must be taken into consideration. As shown in Scheme I, the main reaction intermediate in this reaction is a carbonium ion 1a, formed by elimination of a water molecule from the protonated form of starting tertiary alcohol⁸. Once formed, this carbonium ion (1a) may effect electrophilic attack onto a C-atom of the aromatic ring in *o*-position to the point of attachment of the allylic side chain, which leads to a formation of the second important intermediate in this reaction, the σ -complex 1b. Finally, expulsion of a proton from this activation complex restores aromaticity in a ring system that was bearing temporarily a positive charge giving rise to the production of indene product 2. However, due to a specific di-substitution pattern in the C_4 -side chain of the carbonium ion 1a — with two phenyl groups on the ethylenically linked carbon atoms of the side chain — and also to the essentially allylic structure of this side chain, the carbonium ion (1a) can take, by a resonance stabilization, different resonance structures, in some of which (shown in Scheme II) electrophilic center at carbon atom (which was bearing a tertiary -OH group), necessary for promoting a sequence $1a \rightarrow 1b \rightarrow 2$, has been practically destroyed. While it is known that carbonium ions behave as a resonance hybrid of all possible resonance structures⁹, it is believed

anyhow that resonance stabilization of a sort set forth above, decreases a tendency of the carbonium ion *1a* to enter the substitution reaction with one of the adjacent benzene rings favouring the formation of a 5-membered ring (interaction with another benzene ring would lead to a less stable 4-membered ring and was therefore not considered) that affords unsaturated hydrocarbon 2.



Scheme II

But still another factor, that is considered even more important in detracting from a synthetic attractiveness of the conversion $1 \rightarrow 2$, is a stabilization of the carbonium ion *1a* via abstraction of a proton from either one of the neighbouring methyl groups (transition $1a \rightarrow 4$ in Scheme I) that produces the trisubstituted-1,3-butadienic compound *4**. Since such a stabilization of the carbonium ion *1a* is greatly enhanced by an extended conjugation of double bonds existing in the de-protonated product *4*, this stabilization is obviously responsible for reverting „normal“ electrophilic substitution $1 \rightarrow 2$ to the reaction $1 \rightarrow 4$ ¹⁰. Moreover, the once formed product *4*, because of the presence of the 1-3-butadienic unit in its molecule, easily enters cationo-catalysed polymerization and this fact can account for large amounts of oily by-products when this reaction is promoted by mineral acids as catalysts¹¹. On the contrary, when PPA is used as an acid catalyst in this cyclization, smaller amounts of oily products (having a more fluid consistency) are formed, which means that *i*) PPA substantially inhibits stabilization of the carbonium ion *1a* according to sequence $1a \rightarrow 4$ allowing, thus, that higher amounts of the main cyclic product *2* are obtained; and *ii*) even when the dienic compound *4* is formed, PPA suppresses the degree of its polymerization and, consequently, mainly the oligomerization products of the compound *4* are formed. This last assumption was supported by our results also. Namely, in a few of our cyclization experiments, from a residual oil remaining after distillation of indene *2* we isolated minute amounts of a white, crystalline material giving the same C, H analytical data as indene *2*, and having a m.p. 122–123° (m.p. of indene *2* is 61–62°). Although the structure of this compound was not precisely assigned, based on the above physical data, this hydrocarbon is believed to be a product of dimerization of the compound *4*.

The question which is still open is a scope of the applicability of this cyclization reaction. Notwithstanding the fact that experiments designed to test the generality of this reaction have not been completed yet, it seems that polyphosphoric acid suggests itself as a suitable agent for cyclizing aryl-substituted allylic tertiary alcohols into the corresponding indene compounds.

* Stereochemistry not considered

EXPERIMENTAL

Melting points (uncorrected) were taken on a Büchi melting point apparatus. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer Spectrometer, Model 337 (in KBr pellets). NMR spectra were taken on a Varian 60A spectrometer in CDCl_3 , using tetramethylsilane (TMS) as an internal standard (chemical shifts are given in δ values). Mass spectra were obtained on a Varian CH-5 instrument. Thin layer chromatography was performed on a silica gel G, the spots being detected by spraying with 50% aqueous H_2SO_4 followed by heating to 100° .

Preparation of starting materials

Polyphosphoric acid (PPA). This acid was prepared as suggested in literature¹², and had similar physical properties with those reported. A bulky amount of PPA was stored in a vacuum desiccator over P_2O_5 until next use.

2-Methyl-3,4-diphenyl-3-buten-2-ol (1). This tertiary alcohol was prepared through a synthetic sequence phenylacetic acid \rightarrow α -phenyl-cinnamic acid \rightarrow methyl ester of α -phenylcinnamic acid \rightarrow following a reference cited in literature⁴. Physical constants of all intermediates were in strict compliance with those reported in literature for these compounds.

PPA cyclization of 2-methyl-3,4-diphenyl-3-buten-2-ol (1) into 1,1-dimethyl-2-phenylindene (2)

Five grams (0.022 M) of tertiary alcohol *1* and 150 g of polyphosphoric acid (PPA) are charged to a round-bottomed 500 ml. flask, and are dissolved in 50.0 g (0.86 M) of ethylene glycol. During reaction the reaction flask is heated in an oil bath to 180° with stirring, and cyclization reaction is let to proceed 48 hrs. From time to time the reaction is controlled by chromatography on SiO_2 thin layer, and appearance of one spot above the R_f -value of a starting tertiary alcohol *1* is observed. When the reaction is completed, the flask is cooled down and the yellow oily mass from the flask is poured into a beaker with cold water and is then left to stand for several hours. The aqueous solution is extracted with ether, the ethereal layer is washed with aqueous sodium bicarbonate until an alkaline reaction is obtained, and with water till neutral reaction. After drying over anhyd. Na_2SO_4 and evaporation of ether, the residual oil is vacuum distilled at 124° under 0.05 mmHg. Distillate obtained soon solidifies affording yellow impure crystals of indene *2*. Recrystallization from cold ethanol affords 3 g (60% yield) of white crystals of 1,1-dimethyl-2-phenylindene (*2*), m.p. 61° (lit. m.p. $61\text{--}62^\circ$)^{1,4}. IR-spectrum: 1620 (olefinic bond conjugated with benzene ring), 1480 (methyl groups), and 705 cm^{-1} (substituted benzene ring). NMR-spectrum (CDCl_3): δ 1.46 (s, 6H, 2 methyl groups), 6.90 (s, 1H, vinyl proton of the cyclopentene part of indene molecule), and 7.09—7.66 (m, 9H, poorly resolved aromatic protons). Mass spectrum: molecular ion at 220 (M^+), 205 ($M^+ - \text{CH}_3$) and other prominent peaks at 190, 178, 165, 128, 102, 91 and 77. Analysis: Found: C, 92.68; H, 7.33. Calc. for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}$: C, 92.68; H, 7.32%.

Isolation of the $\text{C}_{34}\text{H}_{32}$ hydrocarbon compound

Residual oil after distillation of indene *2* (from the experiment described above) was distilled in vacuum under more drastic conditions (temperature of oil bath $>250^\circ$, 0.01 mmHg). Fraction boiling at $220\text{--}250^\circ$ was collected and, after trituration in petroleum ether (b.p. $60\text{--}80^\circ$) and scratching with a glass rod, afforded a very small amount of crystalline material. This material was purified first by sublimation and then by recrystallization from cold ethanol, yielding white crystals, m.p. $122\text{--}123^\circ$. IR-spectrum (taken in Nujol) revealed that this substance is a hydrocarbon and did elemental analysis. Analysis: Found: C, 92.33; H, 6.99. Calc. for $\text{C}_{34}\text{H}_{32}$ (dimer of butadienic compound *4*): C, 92.68; H, 7.32%.

Oxidation of 1,1-dimethyl-2-phenylindene (2) into phenyl α -carboxy- α' -benzyl ketone (3)

Derivatization of the indene *2* was accomplished by oxidation of this hydrocarbon with CrO_3 in acetic acid. Oxidation was performed according to a known procedure¹³, and after a standard work-up the title ketone *3* was obtained which did not depress a melting point of an authentic sample of this compound. Analysis: Found: C, 76.38; H, 6.21. Calc. for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$: C, 76.10; H, 6.01%.

Acknowledgment. The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Research Fund for help in defrayment the costs of this research. They also wish to express their gratitude to Mrs. R. Tasovac, Chief of the Microanalytical Department of the Institute of Chemistry.

ИЗВОД

ЦИКЛИЗАЦИЈА 2-МЕТИЛ-3,4-ДИФЕНИЛ-3-БУТЕН-2-ОЛА СА
ПОЛИФОСФОРНОМ КИСЕЛИНОМ

МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ, ЉУБОМИР КРСТИЋ и СЛОБОДАН МЛАДЕНОВИЋ

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

Полифосфорна киселина (PPA) употребљена је као катализатор за конверзију 2-метил-3,4-дифенил-3-бутен-2-ола (1) у одговарајући 1,1-диметил-2-фенилинден (2) тако да се добива са 60% принос овог цикличног производа. Раније објављени покушаји да се оствари циклизација терцијарног алкохола (1) коришћењем конвенционалних киселих катализатора били су недовољно ефикасни дајући само минималне до 10% приносе инденског деривата (2). Тако је откривено ново успешно синтетско средство за конверзију терцијарних алкохола овога типа у одговарајућа инденска једињења.

(Примљено 4. јануара 1979)

REFERENCES

1. C. Koelsch, P. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 565 (1943)
2. L. M. Stock, „*Aromatic Substitution Reactions*“, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. 1968, p. 32
3. E. L. Eliel, „*Stereochemistry of Carbon Compounds*“, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York 1962, p. 372
4. M. Renson, L. Christianes, *Bull. Soc., Chim. Belges*, **71**, 379, 407 (1962)
5. Chapter „Polyphosphoric Acid as a Reagent in Organic Chemistry“, p. 35 in Series „*Advances in Organic Chemistry*“, Interscience Publishers, Inc., New York 1960
6. S. Dev, *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 403 (1955)
7. M. S. Newman, S. Mladenović, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4523 (1966)
8. C. R. Noller, „*Textbook of Organic Chemistry*“, W. B. Scnders Co., Philadelphia & London 1966, p. 164
9. E. S. Wallis, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 2253 (1931)
10. M. Gomberg, W. E. Gordon, *Ibid.*, **57**, 119 (1935)
11. N. G. Gaylord, H. F. Mark, „*Linear and Stereoregular Addition Polymers*“, Interscience Publishers, Inc., New York 1959, p. 59
12. R. C. Gilmore, Jr., W. J. Horton, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1411 (1951)
13. M. S. Newman, S. Mladenović, L. K. Lala, *Ibid.*, **90**, 747 (1968).

TRANSPOSITION OF 17-KETO STEROIDS INTO 16-KETO-
17 β -ACETATES UNDER MILD CONDITIONS

IVAN V. MIČOVIĆ*, MILICA M. MOJAŠEVIĆ, KRSTA M. POPOVIĆ, and JOVAN I. TRBOJEVIĆ

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

(Received 29 January 1979)

A new procedure for ketoxime conversion into ketones, originally developed for aliphatic and aromatic ketones, was applied for transposition of steroidal ketones. The transformation of the 17-keto group into 16-keto-17 β -acetate was achieved by chromous acetate reductive fission of steroidal α -acetoxy acetoximes. The reaction is very simple to carry out and it proceeds in very good yields (70—90%). Other methods of effecting analogous preparations are briefly discussed.

The key step in the synthetic preparation of 16-keto steroids from 16-oximino 17-keto compounds is the reductive hydrolysis of 16-oximino derivatives with zinc in acetic acid^{1,2}, or various modifications of the Clemmensen reduction^{2,3}. Despite the well known but very laborious procedures for preparation of 16-keto steroids developed by Stodola *et al.*^{4,5}, and later improved by Huffman and Lott^{2,6}, we felt that a better method could be developed. It is significant to emphasize that Huffman's reductive hydrolysis (AcOH/Zn) of 16-oximino-17-keto steroids was only successful in the estrogen series^{2,5,6} (52—56%), and very poor results have been obtained with other unsaturated steroids including androstenolone derivatives^{4,5,9,13}.

Our interest was therefore concentrated on the possible application of Corey's general procedure for ketoxime conversion⁷ into ketones to be applied in the field of steroids. Corey and Richman⁷ have recently reported a new procedure for regeneration of ketones from their oximes, converting the oxime first into its O-acetate with acetic anhydride at 20°, then reductively deoximating this derivative with <2 molar equivalents of chromous acetate. The yields are often in the range of 70—90%. It was also noted that the reaction occurs more readily with acetoximes of conjugated ketones than with those of nonconjugated ketones, and that the reaction occurs readily with acetoximes of hindered ketones such as camphor⁷.

The reaction has been used in a three-step conversion of olefins into ketones:² Nitrosyl chloride is added to cyclooctene and the resulting 2-chlorocyclooctanone oxime is then acetylated and treated with chromous acetate at 65° for 16 hrs. Cyclooctanone is thus obtained in 88% yield from 2-chlorocyclooctanone oxime.

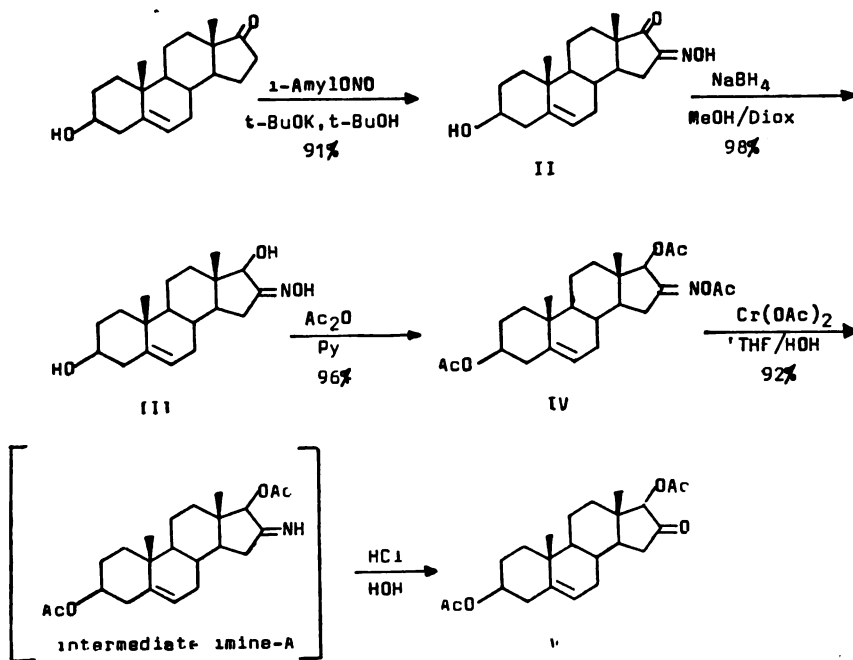
This reaction also has been used for the transposition⁷ of carbonyl group. Oximation of propiophenone, followed by reduction with sodium borohydride

* Address for correspondence: Institute of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

and acetylation, gives the α -acetoxy- α -phenyl acetoxime, which on treatment with excess of chromous acetate affords phenylacetone.

Utilizing the above method⁷ whereby propiophenone is transformed into phenylacetone, we have developed an easy and analogous procedure for transposition of 17-keto steroids into 16-keto-17 β -acetates under mild conditions. Two examples of chromous acetate reductive fission (of 17 β -acetoxy-16-acetoximino derivatives) of androstene-(I) and estrane-(IV) were thoroughly examined, showing this reaction to be applicable to hormonal analogues.

It has been known for quite some time that the oximation of steroidal 17-ketones produce 16-oximino-17-keto compounds¹⁻⁶ in nearly quantitative yield by means of iso-amyl nitrite and potassium *t*-butoxide in *t*-butanol. Therefore, preparation of 16-oximino-androstenolone-(II) and 16-oximino-1,3,5(10)-estratriene-3-methyl-ether-17-one (VI) was carried out in a usual manner¹⁻⁶ by slow addition of isoamyl nitrite into a mixture of steroidal 17-ketones, dissolved in *t*-butanol and potassium *t*-butoxide at room temperature. Vigorous stirring was necessary since the reaction mixture was quite viscous. The reaction proceeds



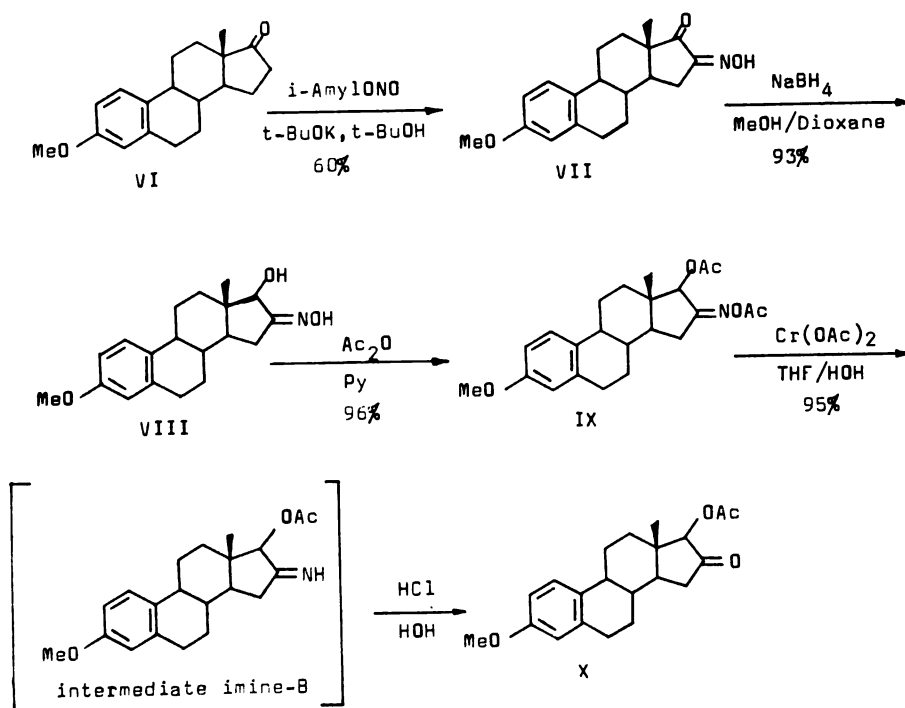
Scheme 1

in very high yield (e.g. 91%) but the presence of another product (ca. 4%) was established during the repeated chloroform extraction of the mother liquor. Most likely this polar material could be the Beckmann rearrangement product which has not been further purified nor examined.

The steroidal 16-oximino-17-ketones-(II) and -(VII) were subjected to sodium borohydride reduction at 0—5° in methanol/dioxane solvent mixture, producing exclusively 17β-hydroxy-16-oximino compounds-(III) and -(VIII) respectively, in almost quantitative yields. During the study of Beckmann fragmentation reaction of some α-hydroxy ketoximes, Miljković *et al.*⁸ have prepared *syn*-17β-hydroxy-16-oximino compound-(III) by sodium borohydride reduction of 16-oximino-17-ketone-(II) in sodium hydroxide solution.

Acetylation of -(III) and -(VIII) was accomplished in the usual manner, overnight at room temperature, and afforded α-acetoxy acetoximes-(IV) and -(IX). Neither compound undergoes Beckmann rearrangement (or fragmentation) similar to what has been found for steroidal α-keto acetoximes by Hassner and Pomerantz⁹.

The 17β-acetoxy-16-acetoximes-(IV) and -(IX) were then subjected to reductive deoxygenation by treatment with <2 molar equivalents of chromous acetate in 9:1 tetrahydrofuran/water at 50—70°¹⁰. The selection of the reagent, e.g. chromous acetate, was based on the premise that it would cause reductive fission of the oxime N-O linkage-(IV and IX) to give an imine-(A and B), which



Scheme II

then would rapidly hydrolyze to a ketone-(V and X) in the acetate ion buffered solution (pH ca. 5). There have been no literature reports that steroidal 17-β-acetoxy-16-acetoximes were prepared, except their pregnenolone counterparts have been

described⁷. The reaction rate for regeneration of the 16-carbonyl function from 16-acetoximes in estrane series is twice that of androstane (16:8 hrs). Another difference between the androstane and estrane series is not only the reaction rates, but also in how readily crystallization of products -(VII) and -(VIII) occurs, e.g. in the estrane series, oils are formed and the counterparts -(II) and (III) in the androstane series are crystalline solids.

Interestingly, during the reductive hydrolysis of α -acetoxy acetoximes-(IV) and -(IX) the only isolable products are 16-keto-17 β -acetates-(V) and -(X). The existence of the other two products can only be detected by thin layer chromatography. The removal of the 17 β -substituent for the preparation of 16-keto steroids has been thoroughly investigated by various authors¹⁻⁶.

Since the dry powdered chromous acetate is very unstable towards air oxidation, the modified procedure for its preparation developed by Corey⁷, is not as convenient. If chromous acetate is prepared in a usual way¹¹, the dried pink powder is very sensitive to air oxidation and should be kept under 85% ethanol. It can be transferred into the reaction mixture, with exposure to air without any oxidation. It seems that 85% ethanol protects chromous acetate from air oxidation, and therefore could be stored indefinitely under this solvent, as we have found almost two years later.

Finally, we believe that Corey's reductive deoxygenation reaction, which is highly effective in the presence of acid- and base-sensitive functional groups such as ketal, hemithioketal, ester, and epoxide, applied herein demonstrates its effectiveness and general applicability to the steroid area, since it has provided two steroidal key intermediates in very high yield.

EXPERIMENTAL*

Melting points were taken on a Büchi apparatus (Schmelzpunktbestimmungs-Apparat nach Dr. Tottoli) and are not corrected. IR Spectra were recorded (KBr pellets) on a Perkin-Elmer spectrophotometer, model 337. NMR spectra were recorded on a Varian A-60-A spectrometer in CDCl₃ and C₅D₅N using tetramethylsilane as an internal standard. Chemical shifts are expressed in terms of (ppm) values and coupling constants (*J*) in Hz. The reactions were followed by thin-layer chromatography (Kieselgel HF₂₅₄₊₃₆₆, nach Stahl, Type 60, Merck) utilizing UV light and visualization sprays for location of compounds. The developing solvent mixture (for tlc) is hexane:acetone=6/4;7/3;8/2;9/1. Purifications were carried out either by recrystallization or by filtration through Kieselgel columns (Kieselgel 60, 70—230 mesh ASTM, Merck) followed by recrystallization.

Preparation of 16-oximino-5-androstene-3 β -ol-17-one (II)

To a well stirred solution of 5.5g (0.14 g-atoms) of potassium in *t*-BuOH (240 ml), under dried N₂ (or Ar), was added 5.0 g (0.0173 mol) of 5-androstene-3 β -ol-17-one and isoamyl nitrite (10 ml) during 2 hrs. The resulting orange salt was stirred with ice water and the aqueous solution extracted with two 40 ml portions of ether. The alkaline aqueous solution was acidified with conc. HCl in the presence of chloroform. The aqueous layer was further extracted with chloroform until colourless. The combined chloroform layers were in turn extracted with 0.5N KOH until the organic phase remained colourless¹³. Acidification of the aqueous extracts yielded 4.8g of crude oximino-ketone-(II), m.p. 215—220°, dec. The acidic, aqueous portions remaining after chloro-

* Spectral measurements were performed in the Laboratories for Instrumental Analysis (directed by Prof. Dr. D. Jeremić), and elemental microanalysis in the Microanalytical Laboratory (Dr. R. Tasovac) of our Department.

form extraction yielded upon standing an additional 220 mg of (II) (total 91%), m.p. 234—236°, dec. [the repeated extraction of combined chloroform layer have furnished very little of impure material (II)], and 4% of unknown polar material which have not been further purified nor examined. Recrystallization of (II) from MeOH gave white needles (64% yield) m.p. 242—244° dec. The analytical sample melted at 250—251°, dec. (lit.,^{4,14} 248—249°). Various fractions obtained by repeated preparation of (II) and recrystallization from MeOH melted at 239°, dec., 241—245°, dec., or 243—247°, dec., but all had an ir. spectrum identical to that of the analytical sample. Anal. Calcd. for $C_{19}H_{27}O_3N$ (317.44): C, 71.89; H, 8.57; N, 4.41%. Found: C, 71.65; H, 8.48; N, 4.45%. $[\alpha]_D^{22} = -84.1$ ($c=2$, in dioxane); Ir; 3400 (3 β -OH), 3200 (oxime-OH), 1740 (17-C=O), 1640 cm^{-1} (C=N); NMR (C_6D_6N): δ 0.90 (3H, s, C-18), 1.01(3H, s, C-19), 3.7(1H, m, C-3), 5-30(1H,d,C-6), 5.63(1H,m, $=N-OH$).

Preparation of 16-oximino-5-androstene-3 β ,17 β -diol (III)

To a well stirred solution of 5.0g (0.0157 mol) of 16-oximino androstene (II), dissolved in MeOH (100 ml) and dioxane (100 ml), was added 1 g of sodium borohydride during 1 hr. The reaction mixture was kept at 0—10° in an ice bath until the reaction is over (based on tlc). The solvent was vacuum removed (in rotary evaporator) and 200 ml of water was added with swirling. The white precipitate of (III) was filtered off and washed with water several times. The crude material yielded upon standing overnight (air dried) 5g of 16-oximino-5-androstene-3 β ,17 β -diol-(III) (total 99%), m.p. 221—224°. The raw material can be recrystallized from MeOH if desired or can be directly used in the next step without further purification. Repeated preparation of (III) yielded an average 96—99% of crude material (III), m.p. 220—225°. The ir. spectra of various runs were identical in all respects. The purification was carried out in the next step. IR: 3400—3500 (C-3 and C-17-OH), 3100—3200 (oxime-OH), disappearance of carbonyl from 1740 cm^{-1} . Due to the extremely low solubility of oxime-(III) in deuterated solvents, and due to the existence of *syn*- and *anti*-conformers, the NMR spectrum and specific rotation of this compound will be supplied as triacetate-(IV) in the next step.

Preparation of 3 β ,17 β -diacetoxy-16-acetoximino-5-androstene-(IV)

The acetylation was carried out in a usual manner by dissolution of 2g (0.0063 mol) of (III) in pyridine (20 ml) and acetic anhydride (60 ml). The flask was stoppered and kept in dark overnight (16 hrs). The reaction mixture was poured onto the ice cold water and neutralized with conc. HCl to remove the pyridine. The white material was filtered off, washed with water and air dried, yielding 2.7g of crude-(IV) (total 96%). Recrystallization from MeOH gave 2.2g (81%) of white needles, m.p. 145—146°, $[\alpha]_D^{25} = -175.86$ ($c=0.20$ in chloroform). Repeated preparation of -(IV) yielded an average of 93—97% of crude material, m.p. 134—139°. Anal. Calcd. for $C_{25}H_{36}O_6N$ (445.57): C, 67.39; H, 7.92; N, 3.14%. Found: C, 67.64; H, 7.92; N, 3.41%. IR spectrum: 1780, 1750, and 1735 (C=O, three different acetates), 1670 (C=N), 1250, 1240, 1225, and 1200 cm^{-1} (various symmetric stretchings of three different acetates). NMR ($CDCl_3$): δ 0.82 (3H, s, C-18); 1.02 (3H, s, C-19), 1.98 (3H,s,C-3-OAc), 2.12 (6H, s-overlapped, C-17-OAc and C-16 =N—OAc), 4.55 (1H,m,C-3), 5.33 (1H,m,C-5), 5.38(1H,d,J=2,C-17).

Preparation of 3 β ,17 β -diacetoxy-16-keto-5-androstene-(V)

Acetoximino androstene-(IV) (4.00g, 0.0090 mol) and freshly prepared chromous acetate (ca 10g) were stirred in 150—200 ml of 9:1 tetrahydrofuran-water at 50—60° for 6 hrs in the stream of N_2 . At the end of this time analysis by thin layer chromatography (tlc) indicated the disappearance of the starting oxime acetate-(IV). The reaction mixture was then exposed to air to oxidize excess Cr(II), and filtered off from precipitated Cr(III). The solvent was vacuum removed and hydrolysis was carried out with dilute HCl (pH ca. 5). Extraction with methylenechloride (after drying over anhydrous Na_2SO_4) have afforded 3.40g (92%) of crude 16-keto steroid-(V), which upon recrystallization from methanol-methylene chloride gave m.p. 121°.

Anal. Calcd. for $C_{23}H_{32}O_5$ (388.51): C, 71.10; H, 8.30%; Found: C, 72.11; H, 8.64%. $[\alpha]_D^{25} = -253.93$ ($c=0.22$ in EtOH). IR: 1770, 1750, 1740 (C=O); disappearance of C=N frequency from 1670 cm^{-1} ; 1235 and 1245 (two AcO-vibrations); and very strong symmetrical stretch (C-O-C) at 1042 cm^{-1} . NMR ($CDCl_3$): δ 0.85 (3H,s,C-18), 1.06 (3H,s,C-19), 2.16 (3H,s, 17 β OAc), 2.03 (3H,s,3 β OAc), 4.55 (1H,m,3 α H), 5.02 (1H,s,17 α H), and 5.36 (1H,m,C-5).

Preparation of 16-oximino-3-methoxyestra-1,3,5(10)-triene-17-one-(VII)

To a well stirred solution of 1.0g (25.5 mmol) of potassium in *t*-BuOH (50 ml), under dried N_2 (or Ar), was added 2g (7.0 mmol) of estrone-3-methyl ether-(VI) and iso-amyl nitrite

(2 ml) during 1 hr. The resulting orange salt was stirred for three hrs, when the temperature was raised to 50° next two hrs. The reaction mixture was left overnight at room temp. and was diluted with 1% KOH (200 ml). The aq. solution was extracted with two 40 ml portions of ether. The aq. alkaline solution was acidified with HCl (1:1; pH = 5) and 16-oximino ketone-(VII) was obtained as a pale yellow precipitate. Oximino-ketone-(VII) was filtered out, washed with water and air dried, yielding the crude material-(VII), m.p. 179—183°, 1.30g (60%). Recrystallization of (VII) from ethylacetate gave white needles, m.p. 212—214°. The analytical sample melted at 213—215°. Various fractions obtained by repeated preparation of -(VII) followed by recrystallization from ethyl acetate melted at 210—214° and had an ir. spectrum identical to that of the analytical specimen. Anal. Calcd. for C₁₉H₂₃O₃N (313.40): C, 72.82; H, 7.40; N, 4.47%. Found: C, 72.90; H, 7.40; N, 4.50%. IR spectrum: 3300 (=N—OH), 1740 (C=O), 1630, 1605, 1500, 1400, 1260, 1240, 945, 900, and 840 cm⁻¹.

Preparation of 16-oximino-3-methoxy-1,3,5(10)-estratriene-17β-ol-(VIII)

To a well stirred solution of 1.0g (3.17 mmol) of 16-oximino estratriene-(VII), dissolved in hot MeOH (70 ml) and dioxane (70 ml), was added 1g (26.5 mmol) of sodium borohydride during 15 min. The reaction mixture was left 20 min. at room temperature and heated to reflux for 5 min. The end of reaction was established by tlc. The solvent was vacuum removed (in rotary evaporator) and 10 ml of water was added with swirling. The white precipitate 16-oximino-3-methoxy-1,3,5(10)-estratriene-17β-ol-(VIII) was filtered off and washed with water until neutral. The crude material yielded upon drying overnight (air dried) 0.93g (93%) of -(VIII) possessing m.p. 206—209°. The crude material can be recrystallized from MeOH (m.p. 215°), or can be directly used in the next step without any further purification. Repeated preparation of -(VIII) yielded an average 91—94% of crude material -(VIII), m.p. 204—211°. The ir. spectra of various runs were identical in all respects.

Anal. Calcd. for C₁₉H₂₅O₃N (315.42): C, 72.35; H, 7.99; N, 4.44%. Found: C, 72.30; H, 8.00; N, 4.50%. IR spectrum: 3480 (17βOH), 3260 (=N-OH), disappearance of carbonyl from 1740 cm⁻¹, 1610 (C=N), 1500, 1260, 1080, 950 cm⁻¹. NMR (C₅D₅N): δ 1.05 (3H,s,C-18Me), 3.8 (3H,s,C-30Me), 4.55 (1H, broad-s, C-17βOH), 5.50 (1H, broad-s, =N-OH), 6.80—7.50 (3H, aromatic ring-A, C-1H, C-2H, C-4H).

Preparation of 17β-acetoxy-16-acetoximino-3-methoxy-1,3,5(10)-estratriene-(IX)

The acetylation was carried out in a usual manner by dissolution of 1g (0.0032 mol) of -(VIII) in pyridine (10 ml) and acetic anhydride (30 ml). The flask was stoppered and kept in dark for 16 hrs. The reaction mixture was poured onto ice cold water and neutralized with conc. HCl in order to remove the pyridine. The white material was filtered off, washed with water and air dried, yielding 1.23g of crude-(IX) (total 96%). The attempted crystallization of -(IX) afforded gelatinous crystals which purity was established according to tlc, and physical methods

Anal. Calcd. for C₂₃H₂₉O₅N (399.50): C, 69.15; H, 7.32; N, 3.51%. Found: C, 69.21; H, 7.29; N, 3.64%. IR spectrum: disappearance of 17βOH from 3480 cm⁻¹, and 16=N-OH from 3260 cm⁻¹; 3020 (aromatic stretch), 1780 (C=O), 1750 (C=O), 1680, 1620, 1500, 1240 (C-17βOAc), 1190 (C-16=N-OAc), 1000 cm⁻¹. NMR (CDCl₃): δ 0.86 (3H,s,C-18), 2.16 (6H s, =N-OAc and C-17βOAc), 2.86 (3H,m, three allylic protons next to aromatic A-ring), 3.76 (3H,s,-OCH₃), 5.46 (1H,s,C-17αH), 6.55—7.26 (3H, from aromatic A-ring at C-1, C-2, and C-4).

Preparation of 17β-acetoxy-16-keto-3-methoxy-1,3,5(10)-estratriene-(X)

Acetoximino estratriene-(IX) (1.0g, 2 mmol) and freshly prepared chromous acetate (5g) were stirred in 100 ml of 9:1 tetrahydrofuran-water at 50—60° for 6—8 hrs in the stream of deoxygenated N₂. At the end of this time analysis by tlc indicated the disappearance of the starting oxime acetate-(IX). The reaction mixture was then exposed to air to oxidize excess Cr(II) (by bubbling air through the reaction mixture) and filtered off from precipitated Cr(III). The solvent was vacuum removed and hydrolysis was carried out with dilute HCl (pH ca. 5). Extraction with methylene chloride (and drying over anh. Na₂SO₄) have afforded 0.82g (95%) of crude 16-keto steroid-(X), which upon recrystallization from MeOH: methylene chloride gave m.p. 154—155°. Anal. calcd. for C₂₁H₂₆O₄ (342.42): C, 73.66; H, 7.65%. Found: C, 73.60; H, 7.61%. IR spectrum: 3020 (aromatic stretch), 1770 (C-17βOAc), 1740 (C-16 C=O), 1620, 1503, 1240 (acetate), disappearance of =N-OAc vibration from 1190 cm⁻¹, 1075, 1040, 880, 870 cm⁻¹. NMR (CDCl₃): δ 0.86 (3H,s, C-18CH₃), 2.22 (3H,s,C-17βOAc), 2.93 (3H, m, allylic protons at C-6 and C-9 next to aromatic C-ring), 3.86 (3H,s,C-3-OMe), 5.23 (1H,s,C-17αH), 6.7—7.56 (3H, from aromatic A-ring at C-1, C-2, and C-4).

Acknowledgements. This research was assisted financially by the Serbian Academy of Sciences and Arts and the Serbian Research Fund. The authors are indebted to professor Dr. Milutin Stefanović for encouragement during the course of this investigation. Also we wish to express our appreciations to professors Dr. Ž. Čeković and Dr. D. Miljković for very kind suggestions, as well as to professors Dr. N. L. Allinger, from the University of Georgia, and Dr. D. Piatak, from Northern State University, both U.S.A., for reading the manuscript and correcting the language.

ИЗВОД

ТРАНСПОЗИЦИЈА 17-КЕТОСТЕРОИДА У 16-КЕТО-17 β -АЦЕТОКСИ ДЕРИВАТЕ ПОД БЛАГИМ УСЛОВИМА

ИВАН В. МИЋОВИЋ, МИЛИЦА М. МОЈАШЕВИЋ, КРСТА М. ПОПОВИЋ и ЈОВАН И. ТРБОЈЕВИЋ

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

Нова метода за редуктивну хидролизу кетоксима до одговарајућих кетона, коју је Corey открио на алифатичним и ароматичним кетонима, примењена је у овом раду за транс-позицију карбонилне групе код стероида. Транспозиција C-17 карбонилне групе у положај C-16 вршена је редуктивном хидролизом 16-ацетоксимино-17 β -ацетокси стероида помоћу хром(II)ацетата у смеси тетрахидрофурана и воде у односу 9:1, а на температури од 50—60°, при чему се добивају 16-кето-17 β -ацетокси деривати стероида у приносу од 70—90%. Споредних производа нема. Реакција се врло лако изводи, а може се вршити и у присуству осетљивих функционалних група као што су кетали, хемитиокетали, естри и епоксиди, што није било могуће учинити методама које су раније примењиване за регенерацију кетона из одговарајућих оксима. Реакција је испитивана у естрогеној и андрогеној серији. С обзиром на велике тешкоће у синтези незасићених 16-кето стероида сматрамо да је ово један веома прост и елегантан начин за њихово добивање. У раду је такође дат и кратак приказ аналогних метода за увођење C-16 карбонилне функције.

(Примљено 29. јануара 1979)

REFERENCES

1. D. Varech, J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. France*, **67** (1965), and refs therein
2. M. N. Huffman, M. H. Lott, A. Tillotson, *J. Biol. Chem.*, **217**, 107 (1955); **217**, 103 (1955); **215**, 627 (1955); **213**, 343 (1955); **172**, 328 (1948); **172**, 325 (1948), and refs therein
3. J. Fajkos, J. Joska, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **26**, 1118 (1961)
4. F. H. Stodola, E. C. Kendal, B. F. McKenzie, *J. Org. Chem.*, **6**, 843 (1941)
5. F. H. Stodola, E. C. Kendal, B. F. McKenzie, *Ibid.*, **7**, 336 (1942)
6. M. N. Huffman, M. H. Lott., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2235 (1942); **66**, 150 (1944); **69**, 1835 (1947); **71**, 719 (1949); **73**, 878 (1951); **75**, 4327 (1953)
7. E. J. Corey, J. E. Richman, *Ibid.*, **92**, 5276 (1970)
8. D. Miljković, J. Petrović, M. Stajić, M. Miljković, *J. Org. Chem.*, **38**, 3583 (1973). For review and references concerning steroidal α -oximino alcohols see J. Petrović, *Ph. D. Thesis*, Faculty of Science, University of Novi Sad, Novi Sad 1976
9. A. Hasner, I. H. Pomerantz, *J. Org. Chem.*, **27**, 1760 (1962)

10. It should be noted that temperature required for reductive hydrolysis of steroidal α -acetoxy acetoximes is higher than that for aliphatic and aromatic analogues described by E. J. Corey⁷ and collaborators
11. S. Nešić, J. Vučetić, „*Neorganska preparativna hemija*“, 3rd ed., Građevinska Knjiga, Beograd 1976, p. 177; J. H. Balthis, J. C. Bailar, *Inorg. Syn.*, **1**, 122 (1939); L. R. Ocone, B. P. Block, *Ibid.*, **8**, 125 (1966)
12. M. Ohno, N. Naruse, I. Terasava, *Org. Syntheses, Coll. Vol.*, **5**, 266 (1973)
13. M. N. Huffman M. H. Lott, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4038 (1954); *J. Biol. Chem.*, **207**, 431 (1954)
14. B. M. Regan F. N. Hayes, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 639 (1956).

ANALYSIS OF UNSAPONIFIABLE MATTER IN VEGETABLE OILS

MILAN BASTIĆ and JOVAN A. JOVANOVIĆ

*Department of Organic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University,
P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade*

(Received 12 January 1979)

The unsaponifiable matter contained in sunflower, soybean, pumpkin seed, rapeseed, and olive oil was analysed, without previous fractionation, by gas-liquid chromatography on a glass capillary column and by GS-MS-C combination. The components identified in this way were compared with the results of the analysis of the narrow fractions of unsaponifiables, obtained by preparative TLC. It was shown that most components whose presence was established by the analysis of the narrow fractions could be identified by direct analysis of the unsaponifiables. Therefore, the separations of unsaponifiables into the fractions of sterols, aliphatic alcohols, 4-methylsterols, triterpene alcohols, tocopherols, saturated and unsaturated hydrocarbons could be avoided without losing much of the accuracy.

The unsaponifiable matter amounts about to one per cent of oil, and it is the most complex part. The preparative separation making use of chromatographic methods is employed to separate oil unsaponifiables mostly into the fractions of sterols, aliphatic alcohols, 4-methylsterols, triterpene alcohols, tocopherols, saturated and unsaturated hydrocarbons. Each of the fractions is then examined separately.

The composition of oil unsaponifiables is interesting both for the metabolic importance of separated components and for the oil identification. The great effectiveness of gas chromatography with a glass capillary column has led us to attempt to avoid the preparative fractionation of the unsaponifiable matter by separating it directly on the capillary column and identifying present components by the GS-MS combination.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

Materials. Crude, unrefined rapeseed oil obtained by pressing, the East Slavonia 1974 crop. Crude, unrefined olive oil, obtained from the Island of Korčula, „Lastovka“ sort from the area of Blato and Vela Luka, the crop of February 1975. Crude, unrefined pumpkin seed oil, obtained from the surroundings of Koprivnica, the 1974 crop. Crude, unrefined sunflower oil originating from Banat, the 1975 crop. Soybean oil from the district of Lazarevac, obtained by extraction in laboratory conditions.

The following sterols were used as reference samples: cholesterol (Fluka, AG, Buch SG); a sterol fraction consisting of campesterol, stigmasterol and β -sitosterol, supplied by Riken Vitamin Oil Co., Tokyo, Japan; brassicasterol and the following 4-methylsterols and triterpene alcohols: obtusifoliol, gramisterol, cycloeucaenol, citrostadienol, bytyrospermol, cycloartenol, lupeol, cycloartanol and 24-methylenecycloartanol were supplied by Prof. T. Matsumoto, College of Science and Technology, Nihon University, Japan. The standards of hydrocarbons from n-C₁₀ to n-C₃₂ and squalene were products of the Koch-Light and Fluka firms. Cycloartanol, 24-methylenecycloartanol and α -amyrin were isolated from linseed oil according to the known procedure¹.

Aliphatic alcohols with 12, 14, 16, 17, 18, 20, 23, 24, 26, 28 and 32 C-atoms, Fluka products—were also used as reference samples.

The solvent were washed and dried in the usual way and finally distilled through a 600 mm \times 8 mm column with „Heli-pak“ packing. The unsaponifiable matter was obtained from oil by saponification and extraction with diethyl ether, which was afterwards removed under nitrogen in a water bath.²

Gas-liquid chromatography

The gas capillary column chromatography of the unsaponifiable matter of the investigated oils was performed on a Carlo-Erba 2101 AC instrument with a flame ionization detector and fitted with a 40 m \times 0.3 mm ID column coated with SE-30. Operating conditions were: injection part 280°; temperature programmed 3°/min from 150°—300°; helium carrier gas, 1.5 ml/min; hydrogen flow, 10 ml/min; air flow 30 ml/min.

Combined gas chromatography — Mass spectrometer — Computer

The unsaponifiable matter were analysed on a LKB 2091 gas chromatograph — mass spectrometer combination (GC—MS), equipped with LKB 2130 computer system. The gas chromatograph was fitted with a 30 m \times 0.3 mm ID glass capillary column, coated with SE-30. Working conditions: temperature programmed 2°C/min from 150° to 300°, carrier gas He, ionization source 275°, ionization voltage 70eV, total ionic current 20 eV.

RESULTS

Unsaponifiable matter of sunflower oil

Fig. 1 shows the gas chromatogram of the unsaponifiable matter isolated from sunflower oil. Practically all peaks present to a considerable extent were identified. A comparison with components identified by analysing the narrow fractions²⁻⁵ furnishes the following picture. Six sterols were identified (peaks

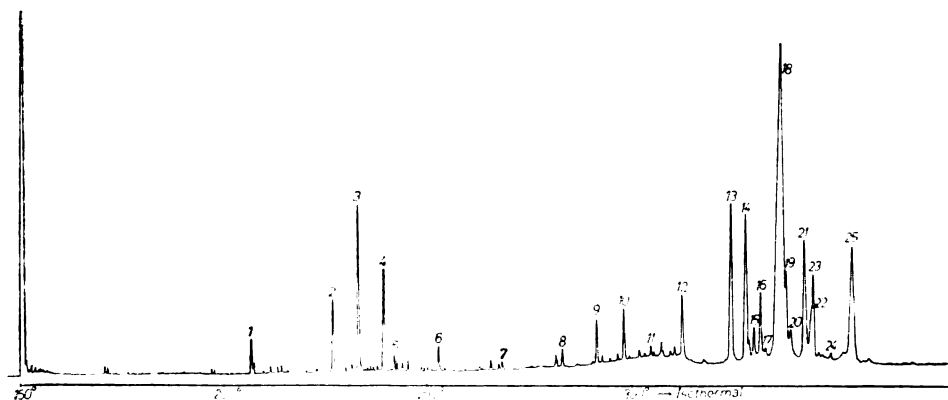


Fig. 1. Gas chromatogram of unsaponifiable matter of sunflower oil on SE 30 (40 m glass capillary column) 150°—300°/2°/min

1. hexahydrofarnesylacetone; 2. kauren; 3. phytol; 4. „geranyl-geraniol“; 5. 16-hydroxidehydrokauren; 6. lakton; 7. $n\text{-C}_{25}\text{H}_{52}$; 8. $n\text{-C}_{27}\text{H}_{56}$; 9. squalene; 10. $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$; 11. $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$; 12. $n\text{-C}_{31}\text{H}_{64}$; 13. campesterol; 14. stigmasterol; 15. 24-methylcholest-7-enol; 16. obtusifoliol; 17. sterol?; 18. β -sitosterol; 19. grammisterol; 20. 4 α -methyl-8-ergosten-3 β -ol; 21. Δ^7 -stigmastenol; 22. β -amyrin; 23. Δ^7 -avenasterol; 24. cycloartenol; 25. citrostadienol.

13, 14, 15, 18, 21, 23) out of nine sterols identified in the sterol fraction of sunflower oil^{2,4}. It was not possible to confirm the presence of cholesterol, Δ^5 -avenasterol and $\Delta^{7,9(11),24,28}$ -stigmastratrienol. Out of five triterpene alcohols identified in the narrow fraction two were discovered by the direct analysis of unsaponifiable matter (peaks 22 and 24), and out of five 4-methylsterols four^{2,5} (peaks 16, 19, 20, 25). Cycloartanol, 24-methylenecycloartanol, cyclobranol, that is 4 α -methyl-24-ethyl-cholesta-5,22-dien-3 β -ol could not be identified by the direct analysis of the unsaponifiable matter. From among the hydrocarbon fraction components it was not possible to determine *n*-C₂₃, *n*-C₂₆, *n*-C₂₈, *n*-C₃₂ and *n*-C₃₃ directly in the unsaponifiable matter. Squalene, hexahydrofarnesylacetone, kauren, phytol, „geranyl-geraniol“, 16-hydroxidehydrokauren and an unidentified lactone, discovered in the hydrocarbon and alcohol fractions, could also be identified by the direct analysis of the unsaponifiables. Four esters of fatty acids, two branched saturated ketones and one cyclic diterpene ketone, found in the hydrocarbon fraction,³ as well as ional and a number of aliphatic alcohols from C₁₄ to C₂₈, found in the alcohol fraction,^{2,5} could not be identified in the total unsaponifiable matter since they were present in too small quantities. This was also the case with the tocopherol fraction components² that could not be identified directly in the unsaponifiable matter.

Unsaponifiable matter of soybean oil

Fig. 2 shows the gas chromatogram of the unsaponifiable matter isolated from soybean oil. Except for the group of peaks at the beginning of the chromatogram all other peaks could be identified. Out of nine sterols identified in the sterol

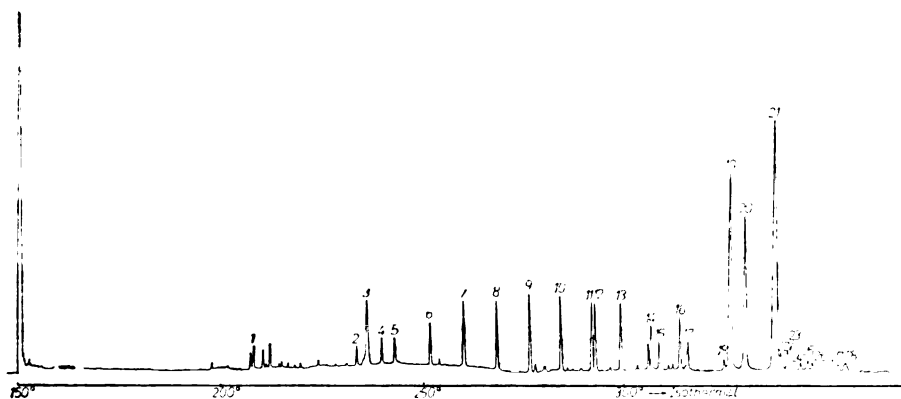


Fig. 2. Gas chromatogram of unsaponifiable matter of soybean oil on SE 30 (40 m glass capillary column) 140°—300°/2°/min.

1. hexahydrofarnesylacetone; 2. *n*-C₂₁H₄₄; 3. phytol; 4. „geranyl-geraniol“; 5. *n*-C₂₂H₄₆; 6. *n*-C₂₃H₄₈; 7. *n*-C₂₄H₅₀; 8. *n*-C₂₅H₅₂; 9. *n*-C₂₆H₅₄; 10. *n*-C₂₇H₅₆; 11. *n*-C₂₈H₅₈; 12. squalene; 13. *n*-C₂₉H₆₀; 14. *n*-C₃₀H₆₂; 15. γ -tocopherol; 16. *n*-C₃₁H₆₄; 17. α -tocopherol; 18. sterol?; 19. campesterol; 20. stigmasterol; 21. β -sitosterol; 22. grammisterol; 23. β -amyrin; 24. „verno-sterol“; 25. α -amyrin; 26. cycloartenol; 27. *n*-C₃₅H₇₂; 28. citrostadienol.

fraction,^{2,4,6,7} four could be identified by direct analysis (peaks 19, 20, 21 and 24). Cholesterol, Δ^5 -avenasterol, Δ^7 -stigmasternol, Δ^7 -avenasterol and stigmasta-4-en-3-one remained unidentified. Out of eight 4-methylsterols and triterpene alco-

hols,^{2,5,6} three triterpene alcohols (peaks 23, 25, 26) and two 4-methylsterols (peaks 22, 28) were identified by direct analysis, while obtusifoliol, lupeol and 24-methyl-encycloartanol^{2,5,6} could not be identified. Out of a series of saturated and unsaturated alcohols present in the alcohol fraction,² only phytol and „geranyl-geraniol“ (peaks 3 and 4) were found in the unsaponifiable matter. In compliance with the comparatively large content of tocopherols in soybean oil,² γ - and α -tocopherols could be identified by the direct analysis of the unsaponifiable matter. δ - and β -tocopherols, however, remained unidentified.

Unsaponifiable matter of pumpkin seed oil

Fig. 3 shows the gas chromatogram of the unsaponifiable matter isolated from pumpkin seed oil. Most of the peaks could be identified. Out of ten sterols identified in the sterol fraction,⁸⁻¹¹ eight were found by direct analysis (peaks

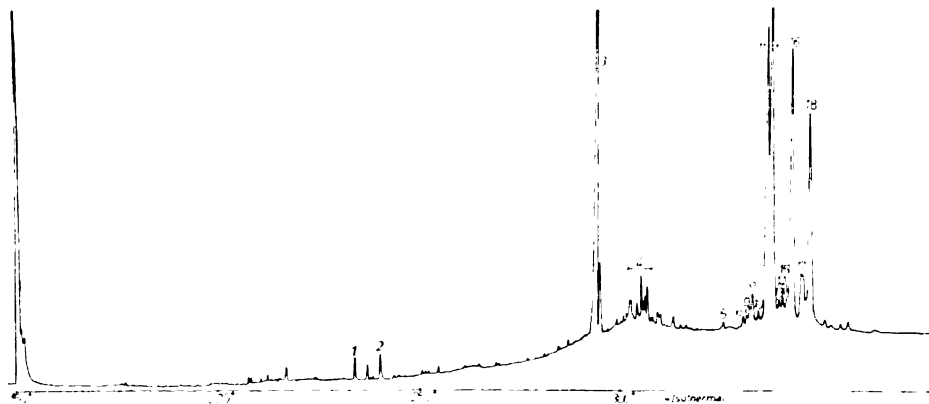


Fig. 3. Gas chromatogram of unsaponifiable matter of pumpkin seed oil on SE 30 (40 m glass capillary column) 150°/300°/2°/min.

1. phytol; 2. „geranyl-geraniol“; 3. squalene; 4. isoprenoidal polyolefins; 5. campesterol; 6. stigmasterol; 7. butyrospermol; 8. sterol?; 9. 24-methylcholest-7-enol; 10. obtusifoliol; 11. $\Delta^{7,22,25}$ -stigmastatrien-3 β -ol; 12. $\Delta^{7,22}$ -stigmastadien-3 β -ol; 13. sterol?; 14. sterol?; 15. β -amyrin; 16. $\Delta^{7,25}$ -stigmastadiene-3 β -ol; 17. Δ^7 -stigmastenol; 18. Δ^7 -avenasterol.

5, 6, 9, 11, 12, 16, 17 and 18). Only cholesterol and brassicasterol, present in the sterol fraction in traces, could not be identified. Out of 4-methylsterol and triterpene alcohol components, only butyrospermol and obtusifoliol (peaks 7 and 10) could be identified, while 24-methyl-8,24(28)-lanostadien-3 β -ol, 4 α -methyl-24-ethylcholesta-5,22-dien-3 β -ol, citrostadienol, parkeol, β -amyrin, cycloartenol, lupeol and 24-methyl-9(11),24(28)-lanostadien-3 β -ol, found in the narrow alcohol fraction², remained unidentified. This is understandable since this fraction represents only about 20% of unsaponifiables in pumpkin seed oil. For the same reason there could be found no aliphatic alcohols, or manol and manoiloxide, which are also present in the alcohol fraction². Out of the components identified in the hydrocarbon fraction³, no hexahydrofarnesylacetone, kaurene and *n*-paraffins were found by the direct analysis of the unsaponifiable matter. Isoprenoidal polyolefins and squalene, which are a characteristic of the hydrocarbon fraction of pumpkin seed oil³, could be easily noticed in the chromatogram of the total of the

unsaponifiable matter. None of the tocopherols present in pumpkin seed oil^{2,12} could be identified.

Unsaponifiable matter of rapeseed oil

Fig. 4 shows the gas chromatogram of the unsaponifiable matter isolated from rapeseed oil. It is more complex than the gas chromatograms of the hitherto discussed oils. Therefore, a comparatively smaller number of peaks could be identified. Out of 14 sterols previously found in the sterol fraction of rapeseed oil^{2,4,6,13,14}

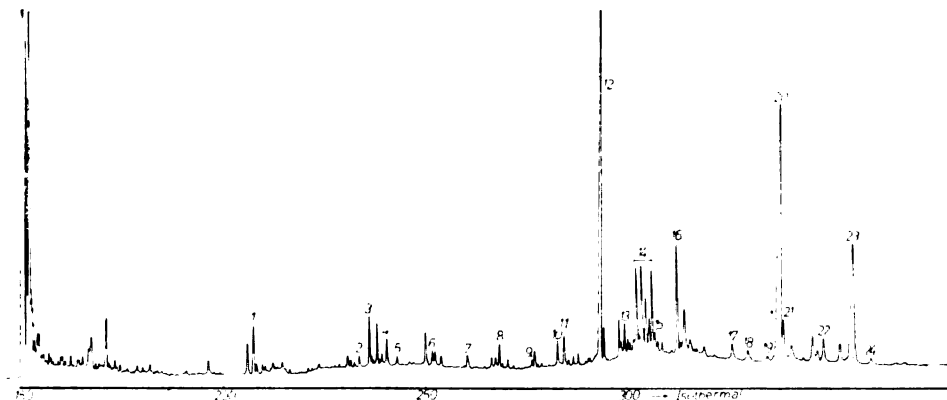


Fig. 4. Gas chromatogram of unsaponifiable matter of rapeseed oil on SE 30 (40 m glass capillary column) 150°—300°/2°/min.

1. hexahydrofarnesylacetone; 2. sec. $C_{17}H_{35}OH$?; 3. phytol; 4. R-OH C_{21} ?; 5. R-OH C_{21} ?; $n-C_{24}H_{50}$; 7. $n-C_{25}H_{52}$; 8. $n-C_{26}H_{54}$; 9. $n-C_{27}H_{56}$; 10. $n-C_{28}H_{58}$; 11. $n-C_{29}H_{60}$; 12. $\Delta^{3,5,7}$ -24-methylcholestan; 13. $\Delta^{3,5,7}$ -stigmastatrien; 14. brassicasterol; 15. campesterol; 16. 24-methyl- $\Delta^{3,5,22}$ -cholestatrien-7-one; 17. 24-methyl- $\Delta^{3,5}$ -cholestadien-7-one; 18. β -sitosterol; 19. 4,4'-dimethyl-cholestan-5(6)-en-3 β -ol; 20. $\Delta^{3,5}$ -sitostadien-7-one; 21. stigmasta-4-en-3-one.

nine were identified by the direct analysis of the unsaponifiable matter (peaks 12—18, 20, 21). Cholesterol, $\Delta^{5,22,24}$ -cholestatrien-3 β -ol, Δ^5 -avenasterol and Δ^7 -stigmastenol could not be identified. Out of seven triterpene alcohols and five 4-methylsterols identified in the alcohol fraction of the unsaponifiable matter^{2,5,15,16}, only 4,4'-dimethylcholestan-5(6)-en-3 β -ol was found by the direct analysis. In this oil sterols are prevalent and therefore other components are difficult to be identified by direct analysis. Among the other compounds present in the alcohol fraction^{2,5} only phytol was found. Out of the compounds identified in the hydrocarbon fraction³ six *n*-paraffins (peaks 6, 7, 8, 9, 10 and 11) and hexahydrofarnesylacetone were found. However, thirteen *n*-paraffins, two diterpene hydrocarbons, ethyl esters of oleic, eicosanoic and erucic acids and two branched saturated ketones, identified in the hydrocarbon fraction³, could not be discovered. None of the tocopherols present in rapeseed oil could be identified by direct analysis.

Unsaponifiable matter of olive oil

Fig. 5 shows the gas chromatogram of the unsaponifiable matter isolated from olive oil. It is the most complex one containing over 40 peaks, 24 of which could be identified. Out of nine sterols identified in the sterol fraction,^{2,6,17} five

were found by the direct analysis (peaks 17, 18, 20, 21 and 22). Cholesterol, Δ^7 -stigmasterol, Δ^7 -avenasterol and $\Delta^{5,7,9,(11),22}$ -erostatetraen- 3β -ol could not be found. Out of seven triterpene alcohols and four 4-methylsterols identified by analysing the narrow fractions², only 24-methylenecycloartanol and citrostadienol were

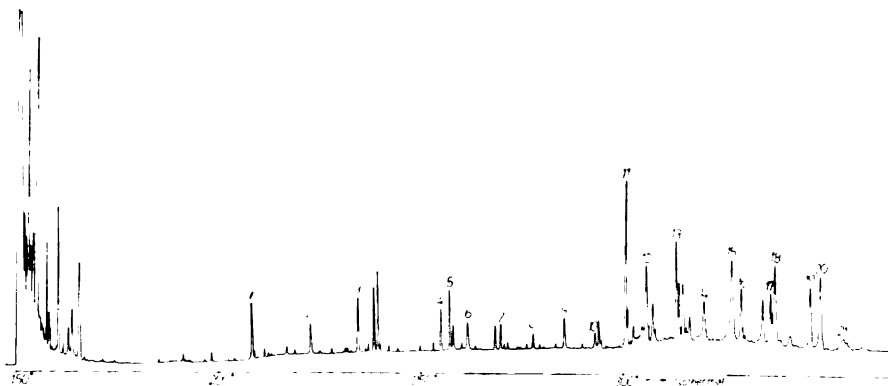


Fig. 5. Gas chromatogram of unsaponifiable matter of olive oil on SE 30 (40 m glas capillary column) 150° — $300^{\circ}/2^{\circ}/\text{min}$.

1. hexahydroformesylacetone; 2. $n\text{-C}_{21}\text{H}_{44}$; 3. phytol; 4. „geranyl-geraniol“; 5. $n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$; 6. $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$; 7. $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$; 8. $n\text{-C}_{25}\text{H}_{52}$; 9. $n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$; 10. $n\text{-C}_{24}\text{H}_{49}\text{OH}$; 11. $n\text{-C}_{27}\text{H}_{56}$; 12. squalene; 13. $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$; 14. isoprenoidal poliolefins; 15. $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$; 16. $\Delta^{3,5,7}$ -stigmastatrien; 17. campesterol; 18. stigmasterol; 19. sterol?; 20. β -sitosterol; 21. Δ^5 -avenasterol; 22. Δ^{35} -sitostadien-7-one; 23. 24-methylenecycloartanol; 24. citrostadienol.

discovered by the direct analysis. In addition to squalene, whose content is the largest, among the hydrocarbons of olive oil could be identified n -paraffins from $n\text{-C}_{21}$ to $n\text{-C}_{29}$, as well as isoprenoidal polyolefins with 29 C-atoms. However, paraffins from $n\text{-C}_{14}$ to $n\text{-C}_{20}$ and some lower isoprenoidal polyolefins could not be found. The analysis of the total unsaponifiable matter of olive oil left tocopherols and their polymers undiscovered.

DISCUSSION

It has been shown that the direct analysis of the unsaponifiable matter could determine the structure of the majority of compounds discovered by the narrow fraction analysis. It is, however, impossible to identify compounds present in smaller amounts, the most frequent case being tocopherols and compounds covered with other components present in larger amounts. Nevertheless, the advantages of the direct analysis are evident. This type of direct analysis may be used for the fast determination of the composition of complex mixtures avoiding lengthy separation by thin-layer chromatography and column fractionation and obtaining a more reliable quantitative relation between components. Besides, the direct analysis of unsaponifiables could still be used to determine the origin of the raw material under examination because the obtained gas chromatograms show following characteristic differences.

The unsaponifiable matter of sunflower oils is characterized by the sterol composition, the prevailing components being campesterol, stigmasterol and β -sitosterol. There is an exceptionally large content of Δ^7 -stigmasterol, which is found in considerably smaller amounts in other edible oils.

The gas chromatogram of soybean oil unsaponifiables is characterized by the presence of a homologous series of *n*-paraffins and a large content of three sterols (campesterol, stigmasterol and β -sitosterol). The analysis of the total unsaponifiable matter discovers in this oil γ - and α -tocopherols too.

The unsaponifiable matter of pumpkin seed oil is characterized by an exceptionally large content of Δ^7 -sterols (in contrast to the other oils, where Δ^5 -sterols are generally predominant), next by a large quantity of squalene, and a series of isoprenoidal polyolefins with 29 C-atoms.

Rapeseed oil unsaponifiables are characterized by the fact that the sterol fraction has no stigmasterol but, on the other hand, brassicasterol is present. In this oil sterols are prevalent and therefore the other components are difficult to be identified. Unlike the other oils, this oil has no squalene.

The gas chromatogram of olive oil unsaponifiables is the most complex. There is an exceptionally large percentage of β -sitosterol, as well as of squalene. The contents of isoprenoidal polyolefins with 29 C-atoms and of 24-methylene-cycloartanol are high in respect to other oils.

Acknowledgements. This work was supported by the Republican Association of Science' SR Serbia, Yugoslavia.

ИЗВОД

АНАЛИЗА НЕОСАПУЊИВОГ ДЕЛА БИЉНИХ УЉА

МИЛАН БАСТИЋ и ЈОВАН А. ЈОВАНОВИЋ

Технолошко-мешалурџиџи факултетџи Универзитџета у Београду

Неосапуњиви део уља сунцокрета, соје, бундевске коштице, уљане репице и маслине пропуштан је без предходног фракционисања кроз стаклену капиларну гасно-хроматографску колону и кроз GC-MS-C комбинацију и извршена је идентификација присутних компонената. Компоненте идентификоване на овај начин упоређене су са резултатима анализе уских фракција неосапуњивог дела добивених хроматографским разлагањем. Показало се да се директном анализом целокупног неосапуњивог дела може идентификовати већина компонената чије је присуство утврђено анализом уских фракција. Стога се разлагање неосапуњивог дела на фракције стерола, алифатичних алкохола, 4-метилстерола, тритерпенских алкохола, токоферола и засићених и незасићених угљоводоника може избећи без већих губитака у тачности резултата.

(Примљено 12. јануара 1979)

REFERENCES

1. Norme Française NFT 60—205
2. M. Bastić, *Ph. D. Thesis*, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, 1978
3. M. Bastić, Lj. Bastić, J. A. Jovanović G. Spiteller, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 885 (1978)
4. J. A. Jovanović M. Bastić, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **44**, No 5 (1979)
5. M. Bastić J. A. Jovanović *Ibid.* to be published
6. T. Itoh, T. Tamura T. Matsumoto, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**, 122 (1973)
7. A. Gargano, *Industrie Alimentari*, **14**, 101 (1975)
8. M. Bastić, Lj. Bastić, J. A. Jovanović G. Spiteller, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 525 (1977)
9. T. M. Jeong, M. S. Yang, T. Matsumoto, *J. Korean Chem. Soc.* **21**, No 3, 193 (1977)
10. W. Sucrow, *Tetrahedron Lett.*, **20**, 2443 (1972)
11. T. Jeong, T. Itoh, T. Tamara T. Matsumoto, *Lipids*, **9**, 921 (1974)
12. Lj. Bastić, *M. Sc. Thesis*, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, 1974
13. P. Capella and G. Losi, *Industrie Agric.*, **6**, 778 (1968)
14. Š. Đarmati, M. Bastić, J. A. Jovanović, M. J. Gašić, M. Spiteller and D. M. Piatak, *Bull. Soc., chim. Beograd*, **43**, 567 (1978)
15. T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**, 300 (1973)
16. J. Sawicki, *Rev. Fr. Corps. Gras*, **18**, 87 (1971)
17. E. Tiscronia and G. Bertini, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **51**, 51 (1974).

ELECTRODE PROCESSES OF NITRATE AND HALIDE INCLUSION COMPLEXES OF A TYPE A ZEOLITE ON PLATINUM ELECTRODES

MILENKO V. ŠUŠIĆ and NADEŽDA A. PETRANOVIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade

(Received 13 December 1978)

Inclusion halide and nitrate complexes of a sodium form of a type A zeolite were investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry at different temperatures up to 450°. It is shown that characteristic cyclic voltammograms with cathodic and anodic current peaks are obtained. The anodic and cathodic parts of cyclic voltammograms are in certain cases almost symmetrical. Chronoamperograms of double potential step show a similarity of the anodic and cathodic processes. The rate constants of the electrode process and coefficients of diffusion through the electrolyte layer adjacent to the electrode are calculated from chronoamperograms. It is shown that the rate constants of the anodic and cathodic processes and the diffusion coefficients of electroactive current carriers are close. On the basis of this, a scheme of the cathodic and anodic electrode processes is proposed.

In earlier investigations¹⁻³ it has been shown that synthetic zeolites show the properties of solid electrolytes and give corresponding responses to cyclic voltammetric, chronoamperometric etc. electrochemical excitations. Furthermore, the most probable cathodic and anodic electrode processes have been indicated, but without quantitative parameters. Therefore this work is devoted to a quantitative analysis of the electrode processes in the zeolites Na₁₂A, Na₁₂A · 10NaNO₃ nad Na₁₂A · qNaX (X is a halide).

EXPERIMENTAL

A Na₁₂A zeolite (Linde 4A zeolite) was used as the basic material in the form of a polycrystalline powder. From this powder by the method of equilibrating with molten sodium nitrate or sodium halide, corresponding inclusion complexes were prepared according to a previously described procedure⁴. Samples for investigation were made by pressing the polycrystalline powder under a pressure of 2.5 t into pellets 2—3 mm thick and about 8 mm in diameter. The pellets were tightly packed into a suitable three-electrode system which could be heated. A Pt wire or a Pt foil tightly fixed to the pellet always served as the reference electrode. In some cases a silver plate was used only as the working electrode or only as the counter electrode. In all other cases all the three electrodes were made of platinum. The surface area of the working electrode was always smaller by a factor of 15 (0.04 cm²) than that of the counter electrode. All measurements were made with a PAR 170 electrochemical system.

RESULTS

The obtained experimental results show that the investigated systems have electrolytic properties. Figures 1—5 show some cyclic voltammograms of Na₁₂A zeolite and of its inclusion nitrate and halide complexes, as a function of temperature

(Figs. 2 and 3), polarization potential range (Fig. 1), the nature of the electrodes (Fig. 4) and the time of heating of some forms (Fig. 5). Figure 6 shows cyclic chronoamperograms of the double potential jump for the three forms of zeolite. Bromide and chloride inclusion complexes ($\text{Na}_{12}\text{A} \cdot 4\text{NaBr}$ and $\text{Na}_{12}\text{A} \cdot 4\text{NaCl}$) give similar curves. Chronoamperograms of Na_{12}A zeolite with an Ag working electrode (not shown) correspond to cyclic voltammograms of Fig. 4, i.e. the anodic current very rapidly becomes almost constant and represents a measure of the decomposition (oxidation) rate of the silver anode.

DISCUSSION

By scanning the potential from different positive values to -2.0 V (Fig. 1) information was obtained on the nature of the cathodic and anodic processes. It is evident that no cathodic current peak appears without a previous anodic

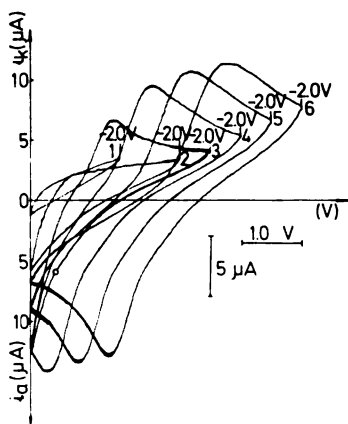


Fig. 1. Cyclic voltammogram of Na_{12}A at 355° ; three Pt electrodes, polarization rate 500 mV/s from (1) -0.5 , (2) $+0.5$, (3) $+1.0$, (4) $+1.5$, (5) $+2.0$, (6) $+2.5$ V to -2.0 V

polarization. Hence the cathodic peak is due to the reduction of the anodically deposited product. In the cathodic region in the beginning, without anodic polarization, there is only the increase of current with potential, and after anodic polarization a cathodic peak occurs. The cathodic current peak increases with increasing anodic polarization potential, since there is an increasing amount of deposited anodic product.

The anodic current peak corresponds to the oxidation of the cathodically deposited product and the constant peak height is due to the fixed value of cathodic potential, -2.0 V.

Halide complexes give similar cyclic voltammograms (Figs. 2 and 3). Considering qualitatively a great similarity, almost a symmetricity is noticed of the cathodic and anodic parts of polarization curves, if excitation potentials are appropriately chosen. However, the similarity of the anodic and cathodic parts of polarization curves indicates also the similarity of the processes which they reflect. The effect of temperature on these processes is seen from a further analysis of cyclic voltammograms. The peaks are closer and closer to each other as the temperature increases, namely they are more and more approaching the zero potential, which

indicates that the rate of the over-all reaction increases. Further it is seen that the cathodic and anodic peaks are rather broad with distinct inflections which should point out the existence of more than one anodic or cathodic processes. Namely,

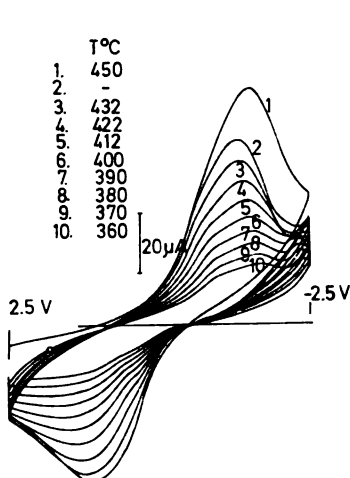


Fig. 2. Cyclic voltammogram of $\text{Na}_{12}\text{A} \cdot 3\text{NaI}$ at different temperatures; polarization rate 500 mV/s, three Pt electrodes

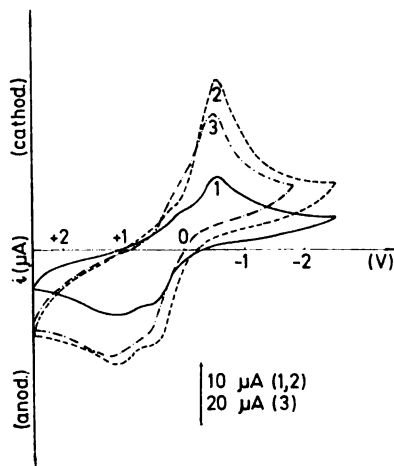


Fig. 3. Cyclic voltammogram of $\text{Na}_{12}\text{A} \cdot 4\text{NaBr}$ at different temperatures: (1) 286°, (2) 385° and (3) 440°; polarization rate 100 mV/s, three Pt electrodes

the cathodic part and anodic parts of the curve describe two cathodic and two anodic processes respectively, which has already been pointed out^{1,2}. Now in halide inclusion, complexes beside the oxidation of the Pt anode in the reaction with oxygen there occurs also the reaction with halides from the solid electrolyte. The anodic reaction of Pt with a halide is already known and has been shown in a cyclic voltammetric investigation of a $\text{NaCl} + \text{KCl}$ mixture at 540°⁵. The origin of the cathodic and anodic peaks is also very well illustrated by Figs. 1 and 4 in Na_{12}A zeolite.

On changing the platinum working electrode by a silver working electrode, only the anodic part of the cyclic voltammogram is now changed, showing that instead of electrolyte decomposition now the silver electrode decomposes. However, a special attention is paid to curve 7 of Fig. 4, which represents a cyclic voltammogram of the same sample of Na_{12}A zeolite when the platinum counter electrode is replaced by a silver electrode. As is seen, the presence of the silver counter electrode changes only the cathodic part of the cyclic voltammogram. Cathodic current does not show any longer the tendency of decrease and of formation of a peak, and almost completely overlaps the cathodic current of depassivation of the anodic layer. The rate of the cathodic process is practically controlled only by the rate of the cathodic reaction of sodium deposition $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}$, which is not the case if the counter electrode is made of platinum. This compels us to relate the rate of the cathodic process to the simultaneous rate of the anodic process on the counter electrode (anode). If the Pt counter electrode is replaced by a silver electrode, i.e. by an electrode at which the rate of anodic decomposition is by far higher than the rate of anodic decomposition of the zeolite at Pt and close or higher than the

rate of sodium deposition $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}$, then also the cathodic deposition of sodium is limited only by this rate. Hence we draw the conclusion that in investigating these forms of zeolite the Pt counter electrode as anode still behaves to a considerable

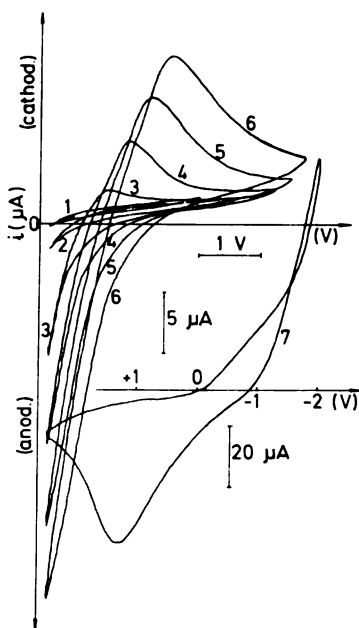


Fig. 4. Cyclic voltammogram of Na_{12}A at 354° ; two Pt electrodes + Ag working electrode, polarization rate 500 mV/s from (1) -0.5 , (2) ± 0.0 , (3) $+0.5$, (4) $+0.75$, (5) $+1.0$, (6) $+1.25 \text{ V}$ to -3.0 V ; curve 7: 265° , two Pt electrodes + Ag counter electrode, polarization rate 500 mV/s from $+2.5$ to -2.0 V

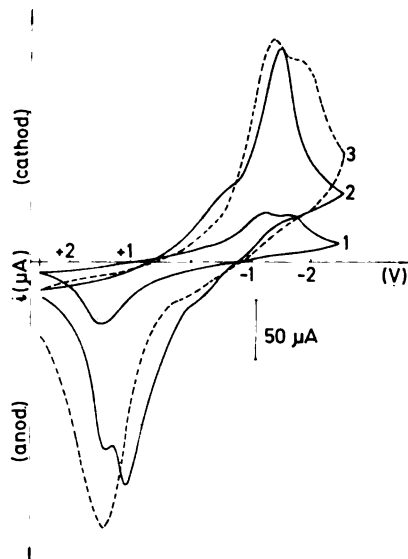
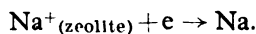


Fig. 5. Cyclic voltammograms of $\text{Na}_{12}\text{A} \cdot 10\text{NaNO}_3$, polarization rate 100 mV/s , two Pt electrodes: (1) 310° ; (2) 375° , (3) the same sample at 340° after standing at 140° for 20 h

extent as a blocking electrode. The stagnation of the cathodic current with time is due to the blocking effect of the Pt electrode which is absent when Pt is replaced by Ag. The similarity of the cathodic and anodic parts of cyclic voltammograms and chronoamperograms in the Pt electrode system is fairly associated also with the blocking effect of the Pt counter electrode.

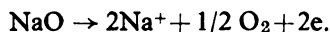
In nitrate inclusion complexes the heating above 350° leads to nitrate decomposition to produce Na_2O . It seems that the presence of sodium oxide leads to a subsequent reaction with the zeolite, hence also its electric properties are changed. In Fig. 5 it is seen that two cathodic and two anodic processes are rather separated and that the participation of individual processes in the over-all anodic or cathodic process depend also on the time of heating, and this means on the amount of decomposed sodium nitrate and on the degree of advance of the subsequent reaction.

Bearing in mind these experimental data an effort was made to explain this. Namely, in the first cathodic step only the reduction of Na^+ ions to metal occurs:



However, it is certain that a subsequent chemical reaction of oxidation, $\text{Na} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}$, must occur, since the experiment proceeds in air. Hence a cathodic layer of sodium oxide is produced on the cathode, which is the thicker the longer the polarization time and the more negative the potential.

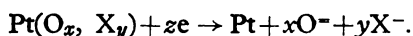
When the direction of polarization is reversed, this process occurs to a decreasing extent and the polarization curve at a certain potential goes over into the anodic region, i.e. the anodic process begins. The anodic process which can occur on an electrode coated with a sodium oxide layer is the electrochemical decomposition of this layer, i.e.



The produced Na^+ ion returns again into the zeolite, while the free oxygen may leave the system or react with the environment, or form an oxide layer on platinum. The anodic part of the curve which describes this process is formed in the shape of a peak the height of which, as well as the area bounded by the curve, depend on time and the cathodic polarization potential. When this process of decomposition of the oxide is terminated, and also before, a new process, i.e. anodic decomposition of the electrolyte (the zeolite) occurs. Since anodically electroactive components of the electrolyte may be halides, nitrates and the aluminosilicate anodic part of the zeolite, A, or its oxygen, giving halides and oxygen in *status nascendi*, on the Pt anode anodic oxide and/or halide layer is formed which anodically passivates the electrode (anodic passivation), i.e.



When the direction of potential is again reversed, i.e. when cathodic polarization begins, the above reaction proceeds to a lesser and lesser extent, and at a certain potential it begins to occur in the opposite direction, i.e. a cathodic depassivation of the anodically produced passive layer occurs, and the curve describes this process as a cathodic peak which depends on time and anodic polarization potential:



Before this process is terminated, the actual cathodic process of sodium deposition starts. From this it follows that in the cathodic region of cyclic voltammograms, i.e. at the cathodic potential of chronoamperograms and in the anodic region of cyclic voltammograms or at the anodic potential of chronoamperograms similar reactions occur:

Cathodic process:

1. $\text{Pt}(\text{O}_x, \text{X}_y) + ze \rightarrow \text{Pt} + x\text{O}^- + y\text{X}^-$
2. $\text{Na}^+_{(\text{zeolite})} + e \rightarrow \text{Na}$; $2\text{Na} + 0.5 \text{O}_{2(\text{air})} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}$

Anodic process:

3. $\text{Na}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}^+ + 0.5 \text{O}_2 + 2e$; $x\text{O} + \text{Pt} \rightarrow \text{Pt}(\text{O}_x)$
4. $\text{Pt} + (x\text{O}^-, y\text{X}^-)_{(\text{zeolite})} \rightarrow \text{Pt}(\text{O}_x, \text{X}_y) + ze.$

In the cathodic process first reaction 1, and then reaction 2 occurs at the anodically passivated electrode. In the anodic process first reaction 3 and then reaction 4 occurs

at the electrode. When the polarization is carried out on a pure electrode (only in the cathodic potential range or only in the anodic potential range), only the cathodic process, reaction 2 and the anodic process, reaction 4, occur. A further

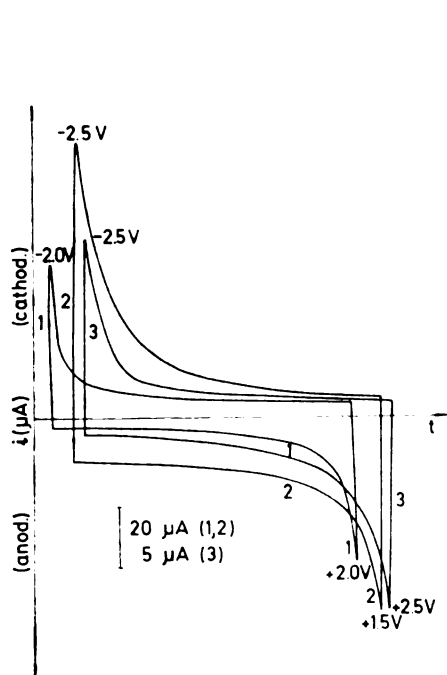


Fig. 6. Cyclic chronoamperograms (of the double potential jump): (1) Na_{12}A at 350° , three Pt electrodes; (2) $\text{Na}_{12}\text{A} \cdot 10\text{NaNO}_3$ at 242° , two Pt electrodes; (3) $\text{Na}_{12}\text{A} \cdot 3\text{NaI}$ at 314° , three Pt electrodes; $\tau = 10$ s, cathodic and anodic potentials are noted in the figure

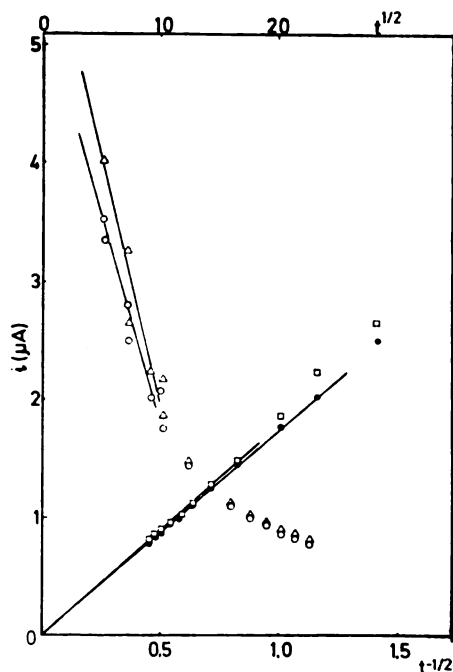


Fig. 7. i vs. $t^{1/2}$ for Na_{12}A at 315° : (○) $E_f = -2.0$ V, (Δ) $E_f = +2.0$ V; i vs. $t^{-1/2}$: (●) $E_f = -2.0$ V, (□) $E_f = +2.0$ V; three Pt electrodes; t in seconds

investigation of the systems was carried out by an analysis of chronoamperograms (Fig. 6) according to the relations used for electrolytic solutions, i.e.

$$i = nFCS\bar{k} \left[1 - \frac{2nFCS\bar{k}(\bar{k} + \bar{k})t^{1/2}}{(\pi D)^{1/2}} \right] \quad (1)$$

for a short polarization time, and

$$i = \frac{nFD^{1/2}CS\bar{k}}{\pi^{1/2}(\bar{k} + \bar{k})} \cdot t^{-1/2} \quad (2)$$

for a long polarization time⁶, the symbols being the same as in Ref. 7.

Equation (2) may be approximated by a Cottrell equation if \bar{k} is negligibly small relative to \bar{k} .

The dependence of current on $t^{1/2}$ and $t^{-1/2}$ is described by a curve which for a short polarization time may be approximated by a straight line, while according to eq. (2) straight lines are obtained for a long polarization time (Fig. 7). The rate constants of the electrode processes were determined from the intercept on the ordinate according to eq. (1). The coefficients of diffusion of electroactive species through the electrolyte, i.e. through the layer adjacent to the electrode, were determined from the slopes of the straight lines according to eq. (2).

For the redox process of the counter ion the analytical concentration of Na^+ ions was taken, while for the redox process of anodic decomposition of the electrolyte the total concentration of corresponding anionic electroactive species (O^- , NO_3^- , X^-) was taken which is equivalent to the concentration of the counter ions. The assumption was made that only Na^+ ions are charge carriers through the electrolyte. It is found that the rate constants at the given temperatures and the given potentials, determined according to eq. (1), Fig. 7, for a short polarization time at sufficiently negative or sufficiently positive potentials, at which only reaction 1 or 3 occurs for a short time, are almost equal, even though they are referring to different processes.

The explanation is as follows. Bearing in mind the similarity of the cathodic and anodic parts of the cyclic voltammograms and chronoamperograms, in the case when the platinum electrodes are used, Figs 1, 2, and 6, and absence of this similarity in the case when the silver counter electrode is used, Fig. 4 curve 7, it follows that the process of the Na_2O formation (reaction 2), and its decomposition, (reaction 3), is determined by the process on the blocking platinum counter electrode. Since on the working electrode at the positive potential, the decomposition of Na_2O occurs (reaction 3), and at the same time on the counter electrode the decomposition of $\text{Pt}(\text{O}_x\text{X}_y)$ layer takes place, (reaction 1), which have to be slower than reaction 3, it follows that, (in this three platinum electrode system), on the positive as well as negative potentials, only the rate constants of the process of decomposition of the $\text{Pt}(\text{O}_x\text{X}_y)$ layer (reaction 1), may be determined.

According to this conclusion, in Table I the rate constants of the reaction 1 at the given negative potentials and the given temperatures for the several forms of the zeolites are shown. It can be seen that the rate constants are rather small but they increase appreciably with increasing temperature.

The diffusion coefficients of anodic and cathodic electroactive species have to refer to reactions 2 and 4 respectively, since they were determined according to eq. (2), Fig. 7, from the observation of current decay after a long time, which is the time at which reactions 1 and 3 are practically terminated. Accordingly, the determined diffusion coefficient for the cathodic process should be the diffusion coefficient of Na^+ ions, while the diffusion coefficient for the anodic process should be the diffusion coefficient of O^- , NO_3^- and $(\text{O}^- + \text{X}^-)$ for Na_{12}A and the nitrate and halide complexes of the zeolite respectively. As is shown by the results, the diffusion coefficients in both cases are very close or equal and rather small. In determining the diffusion coefficients in both cases for the concentration C in eq. (2) we took the analytical value of Na^+ ions, assuming approximately that it is equal to the total equivalent concentration of anodically active species: O^- , NO_3^- and X^- . However, this should by no means lead to equal values. Therefore, taking into account the blocking effect of the counter electrode, we believe that the equality or closeness of these quantities is more associated with the blocking effect than with the diffusion of electroactive species through similar oxide layers

on the electrodes. Hence it follows that the diffusion coefficients of electroactive species are determined only by the rates of diffusion (migration) of these through the blocking layer of electrolyte on the platinum electrode. Since only the O^- , NO_3^- , and X^- ions are diffusible ions through the blocking layer, it follows that the rate of diffusion of Na^+ ions in reaction 2 is determined by the rate of diffusion of these ions. According to this, it follows that the diffusion coefficients determined at the negative potentials (Table I) are in fact the diffusion coefficients of O^- ,

TABLE I. Rate constants of reaction 1 and diffusion coefficients of the anionic species of different forms of zeolites at given potentials and temperatures

Zeolite	C_{Na} (mol/l)	°C	$-\varphi$ (V)	$k \times 10^7$ ($cm\ s^{-1}$)	$D \times 10^{16}$ ($cm^2\ s^{-1}$)
$Na_{12}A$	5.52	315	2.00	5.60	0.47
		355	2.00	11.2	18
$Na_{12}A \cdot 10NaNO_3$	9.80	210	2.50	3.17	0.059
		300	2.25	77.0	13
		310	2.50	83.3	25
$Na_{12}A \cdot 4NaBr$	9.69	315	2.00	1.32	0.047
		398	2.00	5.09	0.65
		425	2.00	10.5	2.0
$Na_{12}A \cdot 3NaI$	11.80	245	2.50	0.135	0.0016
		285	2.70	3.52	—
		314	2.50	3.70	0.15
		384	2.50	19.4	3.3
		458	1.27	25.2	22

NO_3^- , and X^- ions, respectively, through the blocking layer of the counter electrode, but not of Na^+ ions, as should be in the absence of the blocking effect.* Hence in Table I the diffusion coefficients of these anionic species are shown at the given potentials and temperatures.

Acknowledgement. This work is a part of a research programme of the Serbian Academy of Sciences and Arts. The authors are thankful to Professor Pavle Savić, the chairman of the Academy, for his support of this work.

* For the calculation of the diffusion coefficients the surface area of the blocking electrode $0.52\ cm^2$ was used.

ИЗВОД

ЕЛЕКТРОДНИ ПРОЦЕСИ НИТРАТНИХ И ХАЛОГЕНИДНИХ ИНКЛУЗИОНИХ КОМПЛЕКСА ЗЕОЛИТА — А НА ПЛАТИНСКИМ ЕЛЕКТРОДАМА

МИЛЕНКО В. ШУШИЋ И НАДЕЖДА А. ПЕТРАНОВИЋ

Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет Универзитета у Београду

Испитивани су инклузиони комплекси нитрата и халогенида са зеолитом А, методом цикличне волтаметрије и хроноамперометрије на различитим температурама до 450°. Добивени су карактеристични цикловолтамограми са катодним и анодним максимумом струје. Хроноамперограми двоструког скока потенцијала показују сличност катодног и анодног процеса. Из хроноамперограма израчунате су константе брзине електродног процеса и дифузиони коефицијенти кроз електродни слој, на различитим температурама. На основу сумираних експерименталних чињеница дата је схема катодног и анодног процеса.

(Примљено 13. децембра 1978)

REFERENCES

1. M. Šušić, N. Petranović, *Electrochim. Acta*, **23**, 1271 (1978)
2. M. Šušić, N. Petranović, *Bull. Acad. Serbe Sci. Arts, cl. Sci. Nat., Beograd*, **60**, No. 16, 1 (1977)
3. M. Šušić, N. Petranović, D. Minić, 26th I. S. E. Meeting, Baden near Vienna, 1975, Abstract p. 920; 27th I. S. E. Meeting, Zürich, 1976, Extended Abstract No. 257.
4. M. V. Šušić, N. A. Petranović, D. A. Mioč, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2667 (1971)
5. J. Hladik, Y. Pointud, G. Morand, *Compt. Rend.*, **265**, 691 (1967)
6. „Lecture Notes for the Course Advanced Instrumental Methods in Electrode Kinetics“, Dept. Chem., University Southampton, 1977, p. 43
7. M. Šušić, N. Petranović, D. Minić, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 419 (1978).

HYDROLYSIS OF THE URANYL ION IN A POTASSIUM CHLORIDE MEDIUM

NIKOLA B. MILIĆ* and GHASSAN EL KASS

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, P.O. Box 60, YU-34001 Kragujevac

(Received 6 December 1978)

The hydrolysis of uranyl ions in 3.0 M(K)Cl solution was studied by the emf method at 25°C. For the hydrolytic complexes $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3^+$, and $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_6^{2+}$ stability constants were determined ($\log \beta_{2,2} = -6.30$, $\log \beta_{3,2} = -11.20$, $\log \beta_{6,4} = -17.85$) using the Letagrop computer program. The distribution of the complexes was found by the Haltafall program.

Hydrolysis of the uranyl ion has been studied in various ionic media¹. Formation of different hydrolytic complexes, as well as different values of the stability constants of the same complexes obtained under various conditions indicates that the effect of the ionic medium on the hydrolysis of the uranyl ion is significant². In order to gain a better understanding of the mentioned effect, it is necessary to obtain more data on the hydrolysis of uranyl and other metal ions under various conditions.

In this work hydrolysis of the uranyl ion in a 3.0 M(K)Cl medium was studied by the emf method at 25°.

EXPERIMENTAL

Reagents and analysis. Uranyl chloride stock solution was prepared from recrystallized $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a.r. BDH, by double precipitation of uranium with ammonium hydroxide. After careful washing, the precipitate was dissolved in hydrochloric acid. The solution was evaporated and the residue heated to 600° to remove any possible trace of ammonia. The obtained uranium oxide was dissolved in hydrochloric acid with addition of small amounts of hydrogen peroxide. In order to remove excess of acid the solution was evaporated and uranyl chloride dissolved in diluted hydrochloric acid. The concentration of the free acid was determined by the Gran plot³.

The uranium content was determined by precipitation with ammonia and oxine, ignited at 950—1000° and determined as U_2O_8 . Both methods gave results equal within $\pm 0.2\%$.

Potassium stock solution was prepared from recrystallized KCl, Merck, *p.a.* Its concentration was determined by evaporating a known volume to dryness at 300° and constant weight.

Hydrochloric acid solution was prepared from HCl, Merck, *p.a.*, and standardized by coulometric titration and against NaOH. Both methods gave the same results within $\pm 0.2\%$.

Nitrogen gas for stirring was purified by passing through 10% NaOH and 10% H_2SO_4 and saturated with H_2O vapour by bubbling through water and the ionic medium.

Apparatus and procedure. All emf measurements were carried out as potentiometric titrations with a glass electrode (Beckman) and an Ag, AgCl electrode as a reference electrode, which

* Author to whom correspondence should be addressed

was prepared according to Brown⁴. During measurements the Wilhelm bridge⁵ and the titration vessel were inserted in a paraffin oil thermostat at $25 \pm 0.05^\circ$, which was placed in a room thermostated to $25 \pm 0.5^\circ$.

Titration of the uranyl solutions were carried out by adding the potassium hydrogen carbonate solution from one burette and the uranyl solution of the twice higher concentration in the same portions from the other burette. All solutions were prepared in 3.0 M (K)Cl medium*. In this way, the total uranyl concentration (B) and the total concentration of chloride ion (3.0 M) were kept constant, while the analytical excess of H^+ (denoted as H) was decreased, so that it became negative during the course of the titration. Concentration of free H^+ (denoted as h) in each point is calculated by the Nernst formula

$$E = E_0 + E_j + 59.16 \log h$$

where E is the measured potential, E_0 a constant which includes the standard potential of the glass electrode and E_j the liquid junction potential which is an approximately linear function of h , i.e. $E_j = j h^e$. In order to determine E_0 and j , a Gran plot was made first to get a better value of h . Using this value, the plot $E - 59.16 \log h$ versus h (or the analytical value of hydrogen concentration H) was made. The limiting value at $h \rightarrow 0$ gave E_0 , while j was obtained from the slope. E_0 was determined for each titration directly from the part of titration where no hydrolysis occurred, while j was determined in solutions not containing uranyl ions. Since the concentration of uranium was rather low, the influence of uranyl ion on j can be assumed to be negligible.

The hydroxyl number Z (average number of OH^- bonded per uranyl ion) was calculated from the analytical excess of H^+ , measured concentration of the free hydrogen ions h , and the total concentration of uranyl ions, according to the expression.

$$Z = (h - H)/B.$$

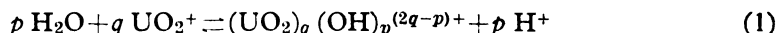
In order to check the reversibility of the reaction in some experiments (5 and 10 mM UO_2^{2+}), after having reached a certain value of the hydroxyl number ($Z=0.4$), the direction of titration was reversed by adding HCl instead of $KHCO_3$ to a solution with a negative value of H . Both titrations gave the same curve.

Emf was measured with a Beckman Research pH meter. The current source for coulometric titrations was a Metrohm Herisau Coulostat E 524.

RESULTS AND DISCUSSION

The emf data for the hydrolysis of uranyl ions (1.25, 2.5, 5.0, 10, 20, 40, and 80 mM UO_2^{2+}) in 3.0 M (K)Cl are represented as $Z = f(-\log h)$ in Fig. 1. The data show that the hydroxyl number of uranyl ions increases by increasing pH, as well as the concentration of uranyl ions. Since separate curves are obtained for each concentration of uranyl ions, it is a conclusive evidence that polynuclear species are present. A small tendency of these curves to converge to a single curve at lower pH values indicates that polynuclear species are dominant.

Supposing that the uranyl ion, UO_2^{2+} , forms by interaction with water molecules one or more hydrolytic complexes of the general formula $(UO_2)_q(OH)_p^{(2q-p)+}$, the formation constant β_{pq} for each species (p , q) can be defined as the equilibrium constant of the reaction



[In reaction (1) the hydration of the individual ions and complex formation of uranyl ions with chloride ions are omitted].

* Denotation of the medium is in accordance with ref. 1.

Denoting by b and h the concentrations of the free uranyl and hydrogen ions respectively, the concentration of the (p, q) complexes is given by the equation

$$c_{pq} = \beta_{pq} h^{-p} b^q \tag{2}$$

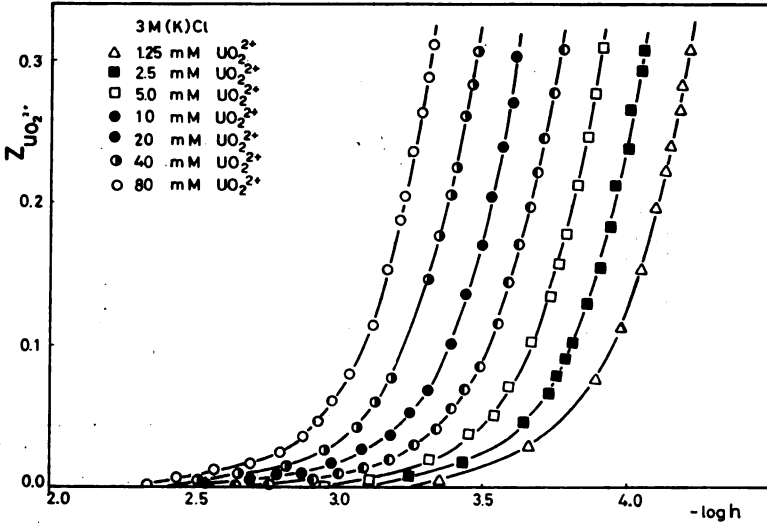


Fig. 1. Hydrolysis of the uranyl ion in 3.0 M (K)Cl medium

If the total concentration of uranyl ions, B (free and in complexes) is

$$B = b + \sum q c_{pq} = b + \sum q \beta_{pq} h^{-p} b^q \tag{3}$$

then, the hydroxyl number of uranium or the amount (in mol/l) of OH⁻ bound to B or, which is the same, the amount of H⁺ set free by reaction (1), can be represented by the expression

$$Z = \sum p c_{pq} / B = (\sum p \beta_{pq} h^{-p} b^q) / (b + \sum q \beta_{pq} h^{-p} b^q) \tag{4}$$

The composition of the complexes and their stability constants were determined by the minimization of the error square sum

$$U = \sum (Z_{\text{calc}} - Z_{\text{exp}})^2 \tag{5}$$

using the generalized least squares program Letagrop⁷. In eq. (5) Z_{calc} denotes the hydroxyl number of uranyl ion calculated from eqs. (3) and (4), while Z_{exp} denotes the experimental values of the hydroxyl number obtained from the analytical data and measured concentration of h . For various values of (p, q) of complexes, the computer searches for the set of equilibrium constants β_{pq} which will give the lowest values of the error square sum given by eq. (5).

The set of accepted complexes and their stability constants are given in Table I, together with those obtained in the 3.0 M (Na)Cl medium⁸. Table I shows that (UO₂)₂(OH)₂²⁺ and (UO₂)₄(OH)₈²⁺ complexes are found in both chlor-

ide media, but values of their stability constants are different. Other complexes are only in one of these two media. The obtained result can be explained by the effect of the ionic medium, which was considered in our previous work^{2,9}. The higher values of the stability constants obtained in the 3.0 M (K)Cl medium are in agreement with the change of the medium factor.

TABLE I. Stability constants, $\log(\beta_{pq} \pm 3) \sigma$ of the hydrolytic complexes of UO_2^{2+} obtained in 3.0 M (K)Cl and 3.0 M (Na)Cl medium

Complex	3.0 M (K)Cl (this work)	3.0 M (Na)Cl (ref. 8)
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	-6.30 ± 0.02	-6.64 ± 0.04
$(\text{UO}_2)(\text{OH})_3^+$	-11.20 ± 0.14	—
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$	—	-12.54 ± 0.08
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	—	-18.07 ± 0.11
$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_6^{2+}$	-17.85 ± 0.06	-19.96 ± 0.21
$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	—	-24.91 ± 0.22

The fact that in 3.0 M (Na)Cl more complexes are found than in the 3.0 M (K)Cl medium can be explained by higher Z values, which could not be obtained in the latter one, due to a very slow establishment of equilibrium at $Z > 0.3$.

Distribution of the complexes was determined by using the Haltfall program¹⁰. Fig. 2 shows that the complex $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ is predominant up to pH

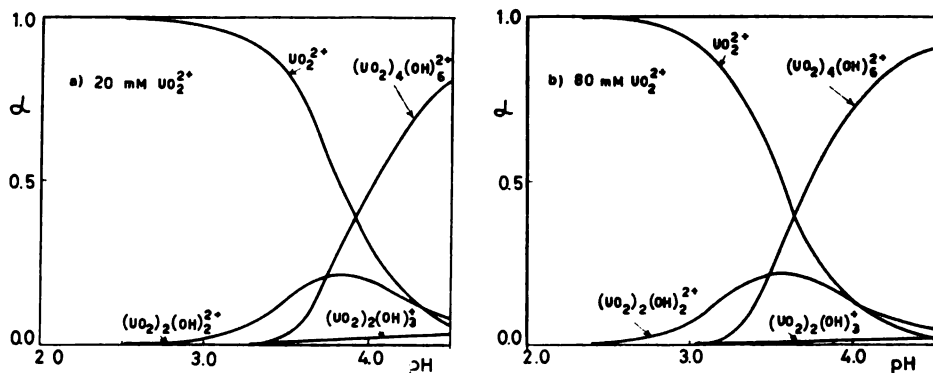


Fig. 2. Distribution of the hydrolytic complexes of uranyl ion in 3.0 M (K)Cl medium: a) 20 mM UO_2^{2+} , b) 80 mM UO_2^{2+} . For other concentrations of UO_2^{2+} similar distribution is obtained.

3.5. After that value the concentration of $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_6^{2+}$ becomes higher. This is in agreement with the general increase of polynuclearity with the increase of pH values. The complex $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3^+$ seems to be a minor species in the whole pH range.

ИЗВОД

ХИДРОЛИЗА УРАНИЛ-ЈОНА У КАЛИЈУМ-ХЛОРИДНОЈ СРЕДИНИ

НИКОЛА Б. МИЛИЋ и GHASSAN EL KASS

Институт за хемију, Природно-математички факултет, 34001 Крагујевац

Изучавана је хидролиза уранил-јона, UO_2^{2+} , у 3,0M (K)Cl средини потенциометријском методом на 25°. Хидролитички комплекси $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_3^+$, и $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_6^+$ и њихове константе стабилности ($\log \beta_{2,2} = -6,30$, $\log \beta_{3,2} = -11,20$, $\log \beta_{6,4} = -17,85$) одређени су рачунским програмом Letagrop. Расподела комплекса одређена је програмом Haltafall.

(Примљено 6. децембра 1978)

REFERENCES

1. „Stability Constants of Metal-ion Complexes“, *Chem. Soc. Special Publ.*, No. 17, 1964; No. 25, 1971
2. N. B. Milić, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 229 (1973)
3. G. Gran, *Analyst*, **77**, 661 (1952)
4. A. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 646 (1934)
5. W. Forsling, S. Hietanen, L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, **6**, 901 (1952)
6. G. Biedermann, L. G. Sillén, *Arkiv Kemi*, **5**, 425 (1953)
7. P. Brauner, L. G. Sillén, R. Whiteker, *Ibid.*, **31**, 365 (1968)
8. H. S. Dunsmore, L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 2657 (1963)
9. N. B. Milić, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **42**, 157a (1977)
10. N. Ingrid, W. Kakolowicz, L. G. Sillén, B. Warnqvist, *Talanta*, **14**, 1261 (1967).

ELECTRONIC SPECTRUM OF Ag_2 MOLECULE IN THE NEAR
 ULTRAVIOLET REGION

VOJISLAV I. SRDANOV and DIMITRIJE S. PEŠIĆ

Laboratory of Physical Chemistry, Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O.Box 522,
 YU-11001 Belgrade

(Received 21 December 1978)

The absorption spectrum of $B-X$, $C-X$ and $D-X$ systems of isotopically enriched Ag_2 molecules obtained in a King furnace was studied. From a large number of well defined, red-degraded bands the unique vibrational numbering was determined by measuring the isotope shifts in the band heads between $^{107}\text{Ag}_2$, $^{107}\text{Ag}^{109}\text{Ag}$ and $^{109}\text{Ag}_2$. Molecular constants for $^{107}\text{Ag}^{109}\text{Ag}$ (in cm^{-1}), derived for the states involved, are:

	ν_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e \times 10^3$
<i>D</i>	39014.9 ± 1.4	167.0 ± 0.8	1.2 ± 0.1	-9 ± 5
<i>C</i>	37633.6 ± 1.4	170.4 ± 0.9	0.7 ± 0.2	-19 ± 8
<i>B</i>	35828.8 ± 0.8	151.9 ± 0.4	0.9 ± 0.1	4 ± 3
<i>X</i>	0	192.8 ± 0.3	0.7 ± 0.03	1 ± 1

Our knowledge of the electronic spectrum of the Ag_2 molecule is less comprehensive than of other symmetric diatomic molecules of the IB Group. Employing different experimental techniques, six band systems with red-degraded bands [$H-X$ (169—173 nm), $E-X$ (247—256 nm), $D-X$ (256—261 nm), $C-X$ (264—271 nm), $B-X$ (275—295 nm) and $A-X$ (400—540 nm)] have been found in the electronic spectrum of diatomic silver¹⁻⁶. The first systematic study of the $B-X$, $C-X$ and $D-X$ systems of Ag_2 has been performed by Ruamps². This author obtained, with the bands of other systems, also 28 bands of the $D-X$ system in absorption, 33 bands of the $C-X$ system in absorption too, and 19 bands of the $B-X$ system both in absorption and emission. He carried out vibrational analysis but could not detect the isotope effect. By analysing these and other systems he concluded that they all have a common lower electronic state with the vibrational frequency of 192.4 cm^{-1} . Due to the fact that the bands are obtained in absorption he suggested that the lower state involved in transitions is the ground state of the molecule. Similarly to Au_2 and Cu_2 molecules he assumed that this state is $^1\Sigma_g^+$. Maheshwary³ identified the $C-X$ system with double headed bands, tentatively ascribed as Q and R heads, and the $E-X$ system. Due to the insufficient resolving power he was unable to detect isotope displacements. Using an uncondensed discharge and a medium prism spectrograph, Choong *et al.*⁴ obtained 21 bands of the $B-X$ system. These authors gave a new vibrational scheme with $\omega_e'' = 207 \text{ cm}^{-1}$, and concluded that none of the upper and lower electronic states are common with those of the known systems of Ag_2 . Using the same technique they detected a few most intense bands of the $C-X$ and $D-X$ systems. Partial results of the vibrational analysis and study of isotope shifts for the $B-X$ system have been

given by Srdanov and Pešić⁵. Very recently Brown and Ginter⁶ published results obtained by analysing of a high resolution absorption spectrum of Ag_2 in the 155—295 nm region. Their data for Ag_2 bands supported the vibrational numbering of the strongest bands of previous authors. In addition to known systems, these authors gave data for a new $H-X$ transition in the vacuum ultraviolet region. Extensive spectral blending precluded detailed rotational analysis, but on the basis of partly resolved band structures, Brown and Ginter ascribed $\Delta\Omega=0$ and $\Delta\Omega\geq 1$ transitions to $D-X$ and $C-X$ systems, respectively.

Due to the limited observation of the spectra of isotopic species, we undertook a vibrational reanalysis based on the study of extensive data and observed isotopic shifts. Owing to a high resolution of the spectrograph used, and to the pure ^{107}Ag isotope employed, it was possible to assign unambiguously quantum numbers to many bands and decipher correctly the isotopic bands. It was therefore considered worthwhile to give an account of these investigations.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Absorption spectra of Ag_2 were obtained using a vacuum graphite resistance King furnace. A small quantity of silver (natural and 90% enriched ^{107}Ag) in powder form was placed in the absorption tube of the furnace. The pressure of argon, used as a carrier gas, was about 250 mmHg. The most favourable temperature for the experiment was 2100 K. A high pressure xenon arc lamp (450 W) was used as a continuum source. The experimental set-up for the emission spectrum of Ag_2 was similar to that described by Choong *et al.*⁴ In brief, the spectrum was obtained in an uncondensed discharge (≈ 150 W) through a mixture of silver vapour and helium (5 mmHg). The discharge tube was constantly heated with a heating coil up to 1400 K, when the emission of the Ag_2 spectrum was sufficient for detection.

The spectra were photographed in the first order of a 3 m Eagle grating spectrograph (dispersion 2.6 Å/mm) and a 6.4 m Ebert grating spectrograph (dispersion 1.2 Å/mm) by using Ilford Ordinary plates and HP4 films. Exposures of 3 and 5 minutes for absorption and 10 minute. for emission were found sufficient for a good photograph of the spectrum. An iron arc provides standard wavelengths. The spectra were measured on an Abbe comparator, and the data were reduced on a CDC-3600 computer. The measurement error for well defined bands was 0.2 cm^{-1} .

RESULTS

B — X system (274—297 nm)

The most intense bands of the $B-X$ transition are reproduced in Fig. 1a. The band head data obtained from the measurements along with vibrational assignments, visually estimated intensities, and isotope displacement are presented in Table I. The intensity of the observed bands approximately corresponds to the abundance of the isotopes. All the bands were found to be red-degraded and many of them possessed partly resolved rotational structures. The wavelength uncertainty is estimated to be $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ for many bands of this system due to overlapping of the bands of different isotopic species. This is probably also the reason for a slight disagreement between Brown's and our vibrational assignments. Namely we have found that the band heads of (5,10), (6,11), (7,12), (6,12) and (8,14) bands assigned to $^{107}\text{Ag}^{109}\text{Ag}$ and $^{109}\text{Ag}_2$ molecules, belong to $^{107}\text{Ag}_2$ and $^{107}\text{Ag}^{109}\text{Ag}$ species. These data have been verified by using pure ^{107}Ag isotope. Our data for band positions show a remarkable agreement with Brown's data and fairly well with

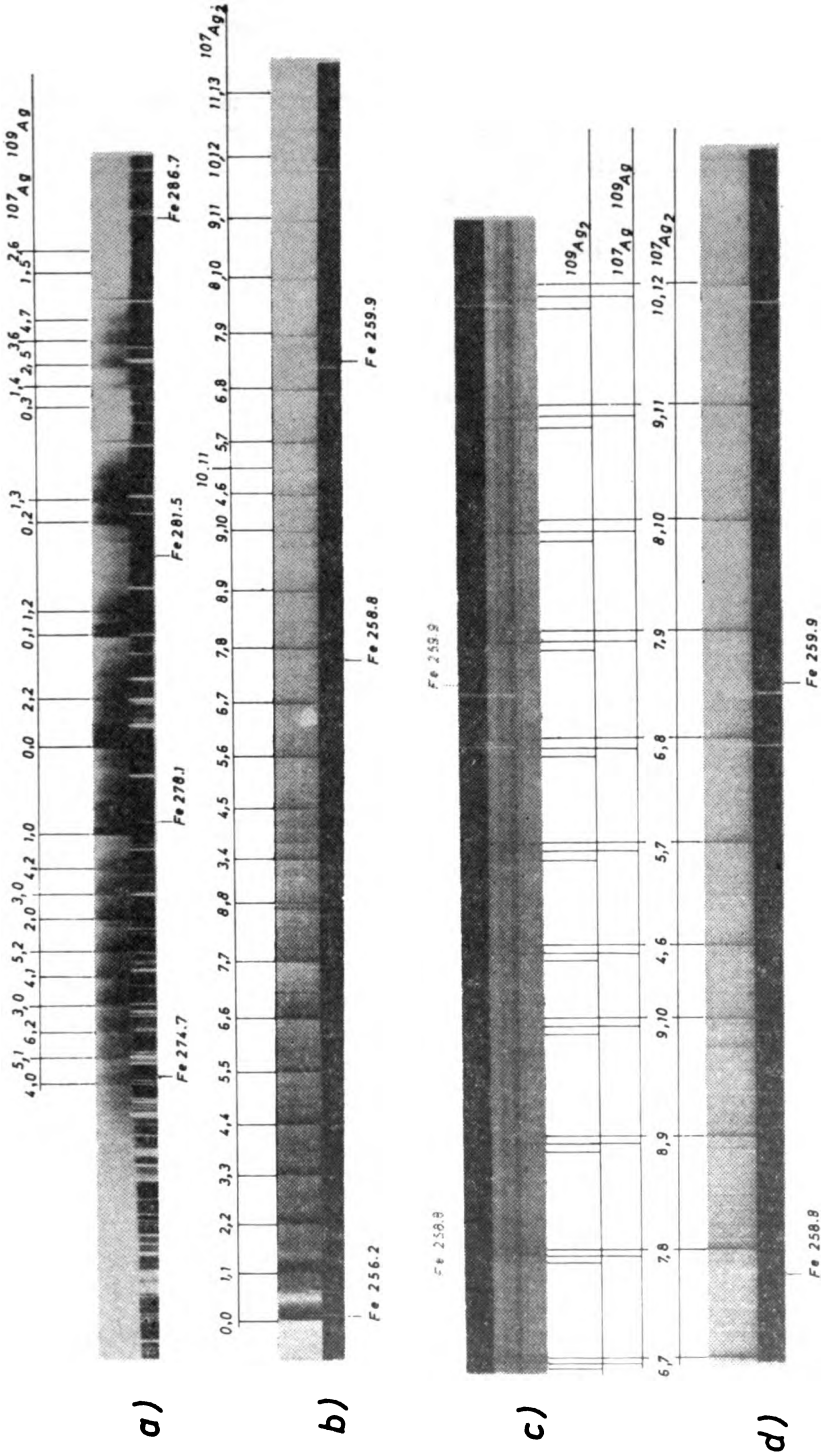


Fig. 1. Section of the bands spectrum of Ag₃ showing: a) several bands of the B-X system, b) bands of the D-X system due to ¹⁰⁷Ag₃, c) isotopic displacement in the D-X system of Ag₃, d) bands of the D-X system of ¹⁰⁷Ag₃

TABLE I

Band Head Data of B-X System /cm⁻¹/

10 ⁷ Ag ₂		10 ⁷ Ag ¹⁰⁹ Ag		10 ⁹ Ag ₂	
v'v'	v	(v' - v)° obs. calc.	v	I'	(v' - v)° obs. calc.
5,0			36541.8	1	
6,1			36492.8	1	
7,2	36443.2	3.0 2.6	36440.2	1	36437.4 -2.8 -2.6
4,0	36393.9	2.8 2.6	36396.7	1	36393.8 -2.9 -2.5
6,2	36307.3	2.4 2.1	36304.9	1	
3,0	36257.0	1.8 1.9	36255.2	E 4	36253.1 -2.1 -1.9
4,1	36210.8	1.6 1.7	36208.2	E 4	36206.3 -1.9 -1.7
5,2			36163.1	E 4	
2,0	36106.7	1.6 1.3	36105.1	E 4	
3,1			36062.4	E 4	
4,2			36019.1	E 2	
1,0			35958.3	E 8	
2,1			35915.9	E 4	
4,3			35870.7	2	
0,0			35808.9	E 10	
2,2			35727.0	E 4	
2,3			35686.5	2	
0,1			35618.3	E 8	
1,2			35578.7	2	
4,5			35537.2	1	
0,2			35428.7	4	
1,3			35390.8	7	
2,4			35349.2	4	
2,5	35198.0	-2.6 -2.8	35236.4	1	35202.7 2.1 2.6
3,6			35200.6	1	
4,7			35165.2	1	
1,5	35085.2	-3.6 -3.3	35124.3	1	35127.8 3.5 3.2
2,6	35008.4	-4.0 -3.7	35088.8	1	35092.0 3.2 3.3
5,1	34974.0	-3.5 -3.8	35012.4	1	35016.0 3.6 3.7
3,7	34941.0	-4.0 -4.0	34977.5	1	34981.3 3.8 3.8
4,8			34945.0	1	34948.9 3.9 4.2
2,9			34903.8	1	
2,7			34868.5	1	34873.1 4.6 4.2
3,8	34758.3	-4.3 -4.7	34798.0	1	
4,9	34721.0	-4.5 -4.9	34762.6	1	
5,10			34725.2	1	34730.1 4.6 4.9
6,11	34651.3	-5.5 -5.1	34692.7	1	
7,12	34616.6	-5.0 -5.3	34656.8	1	
8,13	34577.6	-5.0 -5.4	34621.6	1	
5,11	34510.3	-5.5 -5.7	34582.6	1	34587.7 5.1 5.4
6,12	34474.2	-6.0 -5.9	34515.8	1	
8,14	34404.7	-6.0 -6.2	34480.2	1	
9,15	34371.5	-6.2 -6.3	34411.8	1	34417.9 6.1 6.1
0,16	34331.0	-6.6 -6.4	34377.7	1	
8,15			34337.6	1	
9,16	34198.3	-7.0 -7.0	34298.3	1	
0,17			34205.3	1	
1,18	34130.9	-7.4 -7.2	34171.6	1	
2,19	34096.7	-7.6 -7.4	34138.3	1	34145.5 7.2 7.2
4,21	34026.0	-7.2 -7.6	34104.3	1	
5,22	33993.2	-8.1 -7.8	34033.2	1	
1,19			34001.3	1	34009.4 8.1 7.7
2,20	33928.4	-7.9 -8.0	33969.4	1	
3,21			33936.3	1	33945.0 8.7 8.0
0,19			33904.8	1	
1,20	33798.1	-8.5 -8.5	33839.4	1	
2,21	33763.3	-8.2 -8.6	33806.6	1	
3,22			33771.5	1	
4,23			33740.4	1	
5,24	33669.1	-9.5 -9.0	33709.3	1	33718.8 9.5 8.8
6,25	33636.0	-9.6 -9.1	33678.6	1	33687.2 8.6 8.9
7,26	33603.8	-8.7 -9.2	33645.6	1	
			33612.5	1	

° - band heads detected in emission.
 * - vibrational isotope shifts (¹⁰⁷Ag₂-¹⁰⁷Ag¹⁰⁹Ag), and
 (¹⁰⁷Ag¹⁰⁹Ag-¹⁰⁹Ag₂)
 † - intensities are estimated visually on an arbitrary 1-10 scale

amps². The isotope displacement confirmed the vibrational analysis which was completed by Brown and Ginter⁶.

C-X system (264-271 nm)
 The C-X system of Ag₂, a first is shown in Fig. 2, consists of three seq

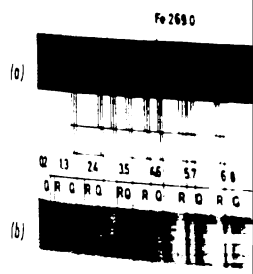


Fig. 2. Bands of the Δv = -2 sequences of the natural silver, b band

between 264 and 271 nm. The system is ascribed to the Δv ≥ 1 transition head positions for the Δv = -2 sequences displacements are given in Table II. It

Band Head Data of Δv = -2 Sequences

10 ⁷ Ag ₂		10 ⁷ Ag ¹⁰⁹ Ag		10 ⁹ Ag ₂	
v'v'	v	(v' - v)° obs. calc.	v	I'	(v' - v)° obs. calc.
1,3	37221.9	-2.0 -1.5			
2,4	37216.0				
	37201.3	-1.9 -1.9			
3,5	37192.2	-2.0 -2.0			
	37161.0	-2.1 -2.0			
4,6	37168.6	-2.0 -2.1			
	37159.6	-2.1 -2.1			
5,7	37144.8	-2.2 -2.2			
	37139.1	-2.2 -2.2			
6,8	37120.9	-2.2 -2.3			
	37116.5				
7,9	37094.8	-2.7 -2.4			
	37057.0				
(8,10)	37075.2	-2.1 -2.6			
9,11	37047.3	-2.6 -2.7			
10,12	37023.8	-2.6 -2.6			
12,14	36970.0	-2.9 -3.0			

* Calculated by using the

band positions of other sequences and they are not given here. All the r

C—X system (264—271 nm)

The *C—X* system of Ag₂, a first order spectrogram of $\Delta v = -2$ sequence is shown in Fig. 2, consists of three sequences $\Delta v = +1, 0$ and -2 in the region

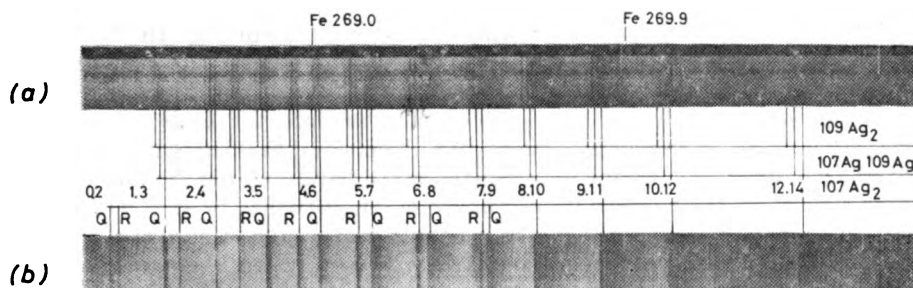


Fig. 2. Bands of the $\Delta v = -2$ sequences of the *C—X* system of the Ag₂ molecule. a) Bands of natural silver, b) bands of the ¹⁰⁷Ag₂ molecule

between 264 and 271 nm. The system consists of double-headed bands, tentatively ascribed to the $\Delta\Omega \geq 1$ transition. The measured *R* and *Q* branches band-head positions for the $\Delta v = -2$ sequence, vibrational assignments and isotope displacements are given in Table II. It should be mentioned here that our data

TABLE II

Band Head Data of $\Delta v = -2$ Sequence of <i>C—X</i> System /cm ⁻¹ /									
		¹⁰⁷ Ag ₂			¹⁰⁷ Ag ¹⁰⁹ Ag		¹⁰⁹ Ag ₂		
<i>v</i> ¹ , <i>v</i> ²	<i>v</i>	$(\nu^i - \nu)^*$		<i>v</i>	Head	<i>v</i>	$(\nu^i - \nu)^*$		
		obs.	calc.				obs.	calc.	
1,3	37221.9	-2.0	-1.9	37223.9	Q	37225.7	1.8	1.8	
	37216.0				R				
2,4	37201.3	-1.9	-1.9	37203.2	Q	37205.1	2.0	2.0	
	37192.2	-2.0		37194.2	R	37196.0	1.8		
3,5	37181.0	-2.1	-2.0	37183.1	Q	37195.0	1.9	2.0	
	37168.6	-2.0		37170.6	R	37172.4	1.8		
	37159.8	-2.1	-2.1	37161.6	Q	37163.9	2.0	2.1	
	37144.8	-2.2		37147.0	R	37149.0	2.0		
5,7	37139.1	-2.2	-2.2	37141.3	Q	37143.3	2.0	2.2	
	37120.9	-2.2		37123.1	R	37125.3	2.2		
	37116.5		-2.3		Q			2.3	
	37094.8	-2.7		37097.5	R	37100.0	2.5		
	37052.9		-2.4		Q			2.5	
(8,10)	37075.2	-2.1	-2.6	37077.3	RQ	37079.7	2.4	2.5	
	37047.9	-2.6	-2.7	37050.5	RQ	37053.1	2.6	2.7	
	37021.8	-2.6	-2.8	37024.6	RQ	37027.2	2.6	2.8	
12,14	36970.0	-2.9	-3.0	36972.9	RQ	36975.9	3.0	3.1	

* Calculated by using the constants obtained from *Q*-head data.

for band positions of other sequences are in perfect agreement with those of Brown, and they are not given here. All the measured bands fit into a simple Deslandres

scheme. The wave numbers of the band heads calculated by the constants given in Table IV give the difference $\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$ less than 1.0 cm^{-1} , except for the bands (8,8) and (8,10) where the differences are 4.3 cm^{-1} and 2.4 cm^{-1} respectively.

D — X system (256—260 nm)

The spectrum of the D—X transition is reproduced in Fig. 1b. The system consist of five developed sequences with red-degraded bands. The strongest band is attributed to the 0—0 vibrational transition. All the bands have well defined band heads with rapidly decreasing intensities towards the ends of sequences. Examination of the spectrograms reveals that the ends of the bands have a partially resolved fine structure. In the few most intense bands of the $\Delta v=0$ sequence, at some distance from the band head, minimum intensity may be seen which could, according to Brown's data, correspond to the band origins. The distances $\nu_A - \nu_0$ are $12.7, 11.0, 8.4, 5.9 \text{ cm}^{-1}$ for (0,0), (1,1), (2,2), (3,3) bands respectively. With the greatest number of the bands only the band heads are visible. The bands with higher Δv show clearly isotope separation. Table III displays a complete list of

TABLE III

Band Head Data of D-X System (cm^{-1})									
$^{107}\text{Ag}_2$			$^{107}\text{Ag}^{109}\text{Ag}$			$^{109}\text{Ag}_2$			
$\nu' \nu''$	ν	$(\nu' - \nu)_{\text{obs.}}$	$(\nu' - \nu)_{\text{calc.}}$	ν	I	$(\nu' - \nu)_{\text{obs.}}$	$(\nu' - \nu)_{\text{calc.}}$	ν	I
0,0				39014.9	E 10				
1,1				38986.7	E 10				
2,2				38958.2	E 9				
3,3				38929.3	E 9				
4,4				38899.6	E 8				
5,5	38968.3	-0.7	-0.8	38869.1	E 8	38869.9	0.8	0.8	
6,6	38856.6	-0.9	-1.0	38837.6	E 6	38838.6	1.0	1.0	
7,7	38803.7	-1.1	-1.2	38804.9	E 2	38806.1	1.0	1.2	
8,8	38769.6	-1.5	-1.4	38774.1	1				
3,4	38743.7	-1.3	-1.3	38771.0	1	38772.4	1.4	1.4	
4,5	38714.3	-1.4	-1.5	38745.0	1	38746.3	1.2	1.3	
5,6	38684.2	-1.7	-1.6	38715.8	1	38717.2	1.5	1.5	
6,7	38653.4	-1.9	-1.8	38685.8	1	38687.4	1.5	1.6	
7,8	38621.5	-1.9	-2.0	38655.2	1	38657.0	1.7	1.8	
8,9	38588.3	-2.2	-2.2	38623.5	1	38625.3	1.9	2.0	
9,10	38553.9	-2.2	-2.4	38590.5	1	38592.6	2.1	2.2	
4,6	38522.5	-2.3	-2.4	38556.3	1	38558.7	2.3	2.4	
10,11				38524.8	1	38527.0	2.5	2.3	
5,7	38502.6	-2.4	-2.4	38505.0	1				
6,8	38472.1	-2.5	-2.6	38474.7	1	38507.4	2.4	2.4	
7,9	38442.8	-2.5	-2.7	38443.5	1	38477.2	2.6	2.6	
8,10	38408.8	-2.8	-2.9	38411.7	1	38446.3	2.8	2.7	
9,11	38375.4	-3.0	-3.1	38378.5	1	38414.7	2.8	2.9	
10,12	38340.7	-3.2	-3.3	38344.0	1	38381.7	3.2	3.1	
11,13	38304.5	-3.5	-3.6	38308.1	1	38347.4	3.2	3.4	
6,9				38296.5	1	38311.7	3.5	3.6	
12,14				38270.7	1				
7,10				38265.9	1				
8,11				38234.4	1				
9,12				38202.2	1				
10,13				38168.7	1				
11,14				38133.9	1				
12,15				38097.5	1				
13,16				38059.8	1				
9,13				38027.8	1				
14,17				38020.1	1				
10,14				37994.8	1				
11,15				37961.0	1				
12,16				37925.9	1				
13,17				37889.0	1				

all the band heads found for $^{107}\text{Ag}_2$, $^{107}\text{Ag}^{109}\text{Ag}$ and $^{109}\text{Ag}_2$ molecules, the vibrational assignment, isotope splitting and the relative intensity. The observed higher rela-

tive intensities of the band heads corresponding to ¹⁰⁷Ag¹⁰⁹Ag molecules, are consistent with the natural abundances of 51.8% and 48.2% for the isotopes ¹⁰⁷Ag and ¹⁰⁹Ag respectively. The intensities of corresponding ¹⁰⁷Ag₂ and ¹⁰⁹Ag₂ bands are nearly equal which could be expected by the fact that the abundance of the isotopes is essentially the same.

DISCUSSION

The band heads data of the ¹⁰⁷Ag¹⁰⁹Ag molecule for the three systems* were simultaneously fitted into the equation

$$\begin{aligned} \nu = \nu_e + [\omega_e'(v'+0.5) - \omega_e'x_e'(v'+0.5)^2 + \omega_e'y_e'(v'+0.5)^3] - \\ - [\omega_e''(v''+0.5) - \omega_e''x_e''(v''+0.5)^2 + \omega_e''y_e''(v''+0.5)^3] \end{aligned} \quad (1)$$

by the least squares method. Calculated positions agree within $\pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$ of the experimental values for most of the bands except for (8,8) and (8,10) in the C—X system. These discrepancies may indicate a perturbation of $v'=8$ in this system, which supports Brown's assumption.

Table IV lists the vibrational constants derived by the analysis with the established correct assignments. It can be seen from Table IV that the discrepancies between $\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{obs}}$ are within the experimental error $\overline{\Delta\nu_{\text{obs}}}$ for B—X and C—X systems, but it is larger for the D—X system. The agreement of the order of $\overline{\Delta\nu} = 0.3$

TABLE IV. Molecular constants

	ν_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\overline{\Delta\nu}$	$\overline{\Delta\nu_{\text{obs}}}$
D	39014.9 ± 1.4	167.0 ± 0.8	1.2 ± 0.1	$-(9 \pm 5) \times 10^{-3}$	0.8	0.15
C	37633.6 ± 1.4	170.4 ± 0.9	0.7 ± 0.2	$-(1.9 \pm 0.8) \times 10^{-2}$	0.7*	0.5
B	35828.8 ± 0.8	151.9 ± 0.4	0.9 ± 0.1	$(4 \pm 3) \times 10^{-3}$	1.3	1.2
X	0	192.8 ± 0.3	0.7 ± 0.03	$(1 \pm 1) \times 10^{-3}$		

$$\overline{\Delta\nu} = \overline{\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}} = \frac{\sum |\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}|}{n}; \quad \overline{\Delta\nu_{\text{obs}}} = \frac{\sum \Delta\nu_{\text{obs}}}{n}$$

* except of (8,8) and (8,10) bands

cm^{-1} for this system can be obtained using the following separate constants: $\nu_e = 39028.5$, $\omega_e' = 159.2$, $\omega_e'x_e' = 0.5$, $\omega_e'y_e' = -2.5 \times 10^{-2}$, $\omega_e'' = 186.6$, $\omega_e''x_e'' = 0.3$, $\omega_e''y_e'' = -7.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. The differences in the values of the ω_e'' vibrational constants indicate a possible existence the two different lower states (X, X'). The weak intensity of the D—X' system could be partly explained by the weaker population of the X' state which is situated above the X ground state.

The values of molecular constants of the B—X and C—X systems agree with those of Brown⁶ and Ruamps² within the experimental errors. This fact strongly supports the correctness of the analysis.

* With the assumption that the lower state is common

As shown earlier (Tables I—III) most of the analysed bands show an isotope effect. Silver has two stable isotopes ^{107}Ag and ^{109}Ag with natural abundances of 51.8% and 48.2% respectively. The values of the vibrational isotope shifts, $\Delta\nu_{\text{obs}}^t$ given in the tables, were compared with $\Delta\nu_{\text{calc}}^t$ calculated from the known relation⁷

$$\begin{aligned} \Delta\nu^t = & (\rho - 1)[\omega_e'(v' + 0.5) - \omega_e''(v'' + 0.5)] - (\rho^2 - 1)[\omega_e'x_e'(v + 0.5)^2 \\ & - \omega_e''x_e''(v + 0.5)^2] + (\rho^3 - 1)[\omega_e'y_e'(v' + 0.5)^3 - \omega_e''y_e''(v'' + 0.5)^3] \end{aligned} \quad (2)$$

where $\rho = (\mu^t/\mu)^{0.5}$; μ is the reduced mass of the $^{107}\text{Ag}^{109}\text{Ag}$ molecule and μ^t signifies the mass of the isotopes $^{107}\text{Ag}_2$ and $^{109}\text{Ag}_2$. The values of isotopic displacement constants $(\rho - 1)$ calculated for the pairs $^{107}\text{Ag}_2 - ^{107}\text{Ag}^{109}\text{Ag}$ and $^{107}\text{Ag}^{109}\text{Ag} - ^{109}\text{Ag}_2$ are 0.004622 and -0.004601 , respectively. The vibrational constants ω_e , $\omega_e x_e$ and $\omega_e y_e$ for the $^{107}\text{Ag}^{109}\text{Ag}$ molecule are taken from Table IV. Observed isotope displacements are compared with those calculated from eq. (2). As can be seen from the Tables (I—III) the agreements are rather good for the systems C—X and D—X and satisfactory for the system B—X. Good agreements between $\Delta\nu_{\text{obs}}^t$ and $\Delta\nu_{\text{calc}}^t$ provide evidence for the correct vibrational assignments and proves that the Ag_2 molecule is the emitter of these bands.

The dissociation energy D_0 for the Ag_2 molecule was obtained by the Birge-Sponer extrapolation using the vibrational constants obtained by the present analysis and the formula $D_0 = \omega^2/4\omega^2_0x_0$. A rough value of 1.7 eV was calculated for the lower state X. A comparison can be made with the value of the dissociation energy of Ag_2 given by Ackerman *et al.*⁸. They determined the value $D_0 = 1.74 \pm 0.08$ eV using mass spectrometric methods. Good agreement between this and our values proves that the lower state in our systems is the ground state of the Ag_2 molecule.

In emission only a few most intense bands for each of the known systems were obtained. If the alternate vibrational analysis is applied to the bands as suggested by Choong *et al.*⁴, the discrepancies between observed and calculated isotope shifts are generally much greater than those given in this paper. This lead us to the conclusion that Choong's analysis is not correct. The new system reported by Choong to appear in emission in the region between 315 and 363 nm was not observed in our experiment.

Acknowledgements. The authors are grateful to Prof. V. Vukanović for his constant encouragement and to Dr. B. Vujisić for helpful discussions and computer programming; This work was supported by the Serbian Research Fund.

ИЗВОД

АПСОРПЦИОНИ СПЕКТАР Ag₂ МОЛЕКУЛА У БЛИСКОЈ УЛТРАВИОЛЕТНОЈ ОБЛАСТИ

ВОЈИСЛАВ И СРДАНОВ и ДИМИТРИЈЕ С. ПЕШИЋ

Лабораторија за физичку хемију, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, и.бр. 522, 11001 Београд

Испитивани су у King-овој пећи апсорпциони спектри $B-X$, $C-X$ и $D-X$ система изотопски обогаћеног Ag₂ молекула. Код великог броја трака са јасно дефинисаним челима, које се проређују ка већим таласним дужинама, детектован је изотопски ефекат између чела ¹⁰⁷Ag₂, ¹⁰⁷Ag¹⁰⁹Ag и ¹⁰⁹Ag₂ молекула. Молекулске константе за ¹⁰⁷Ag¹⁰⁹Ag, израчунате су за X , B , C и D електронско стање:

	ν_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$
D	$39014,9 \pm 1,4$	$167,0 \pm 0,8$	$1,2 \pm 0,1$	$-(9 \pm 5) \cdot 10^{-3}$
C	$37633,6 \pm 1,4$	$170,4 \pm 0,9$	$0,7 \pm 0,2$	$-(1,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$
B	$35828,8 \pm 0,8$	$151,9 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,1$	$(4 \pm 3) \cdot 10^{-3}$
X	0	$192,8 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,03$	$(1 \pm 1) \cdot 10^{-3}$

(Примљено 21. децембра 1978)

REFERENCES

1. B. Kleman, S. Lindkvist, *Arkiv Fysik*, **9**, 385 (1955)
2. J. Ruamps, *Ann. Phys. Paris*, **4**, 1111 (1959)
3. R. C. Maheshwari, *Indian J. Phys.*, **37**, 368 (1963)
4. S. P. Choong, L. Wang, Y. S. Lim, *Nature*, **209**, 1300 (1966)
5. V. Srdanov, D. S. Pešić, *6th Yugoslav Conference on General and Applied Spectroscopy*, Bled 1976
6. C. M. Brown, M. L. Ginter, *J. Mol. Spectr.*, **69**, 25 (1978)
7. G. Herzberg, „*Spectra of Diatomic Molecules*“, Van Nostrand, New York 1950
8. M. Ackerman, F. E. Stafford, J. Drowart, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1784 (1960)
9. B. Rosen, „*Spectroscopic Data Relative to Diatomic Molecules*“, Pergamon Press, Oxford 1970.

SELECTION OF CONSTANTS IN THE BWR EQUATION AND ITS
MODIFICATIONS FOR CALCULATION OF VAPOUR — LIQUID
EQUILIBRIA IN MIXTURES OF NATURAL GAS*

RATOMIR N. PAUNOVIĆ, BILJANA D. ŠKRBIĆ, DUŠAN N. MIŠČEVIĆ
and ALEKSANDAR Š. TOLIĆ

*Institute of Petrochemistry, Gas, Naphta, and Chemical Engineering, Faculty of Technology,
University of Novi Sad, YU-21000 Novi Sad*

(Received 11 October 1978)

A comparative analysis was made of VLE predictions, obtained by using: the set of BWR constants proposed by Orye, the set of BWR constants determined by Bishnoi, Miranda and Robinson, and the generalized constants determined by Starling and Han. The investigated systems were four ternary mixtures consisting of normal paraffins C₁—C₄, nitrogen and carbon dioxide, and four simulated natural gas mixtures, in a wide range of temperature and pressure values. The set of constants proposed by Orye proved to be the most successful. A marked improvement in VLE calculations was obtained by introducing interaction parameters in the mixing rules for the A₀ and the C₀ constants.

For the BWR equation of state¹:

$$P = RT\rho + (B_0RT - A_0 - C_0/T^2)\rho^2 + (bRT - a)\rho^3 + \alpha a\rho^6 + (C\rho^3/T^2)(1 + \gamma\rho^2)\exp(-\gamma\rho^2)$$

several tabulations of constants are available^{1-3,6,7}. For the analysis, two of them were selected:

1. The set recommended by Orye⁷ together with the low temperature corrections for C₀,
2. The set recommended by Bishnoi, Miranda and Robinson².

Both of the sets are based on the pure component volumetric data including the equal fugacity criterion ($f^V = f^L$), which is a necessary condition for VLE calculations.

Starling and Han⁹ have proposed the generalized constants, in terms of T_c , V_c and acentric factor for their modification of the BWR equation of state known as BWRS equation. The BWRS equation of state with the generalized constants was also included in the comparisons.

MIXING RULES

The originally proposed¹ simple mixing rules for the eight BWR constants were used. Alternatively, the modified mixing rules for the A₀ and C₀ were tried:

$$A_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j A_{0i}^{1/2} A_{0j}^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (2)$$

$$C_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j C_{0i}^{1/2} C_{0j}^{1/2} (1 - k_{ij})^3 \quad (3)$$

* Paper presented at the 6th International Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation, CHISA '78, Praha, Czechoslovakia, August 21—25, 1978.

These rules are analogous with the ones, used with the BWRS⁹ equation, i.e., the interaction parameter k_{ij} is incorporated into the coefficients forming the second virial.

RESULTS OF COMPUTATIONS

A complex computer program for bubble point, dew point and flash calculations was made, based on the well known thermodynamic equilibrium relations (see for example the paper of Starling and Han⁹). The results are presented in Tables I and II and Figs. 1—4.

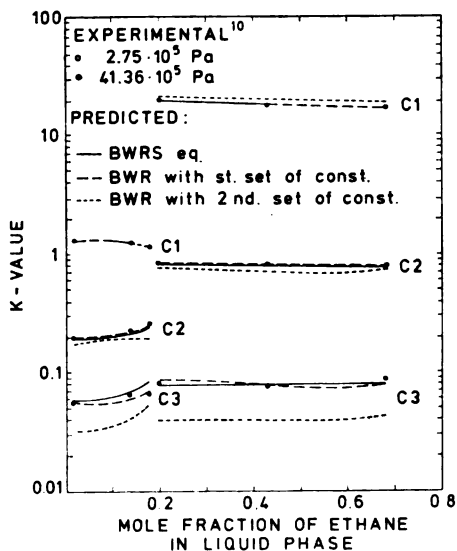


Figure 1. Comparison of K -values for methane — ethane — propane system at 199.83 K

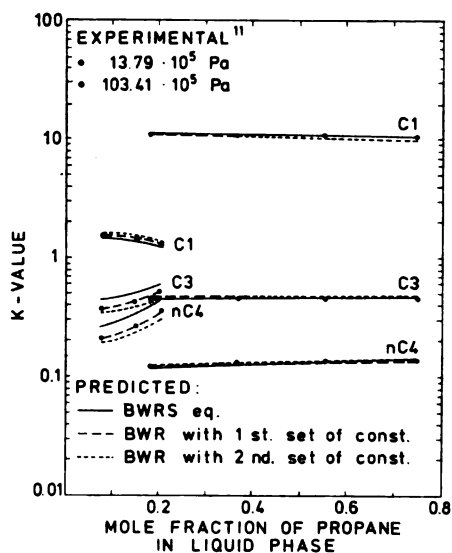


Figure 2. Comparison of K -values for methane — propane — *n*-butane system at 277.60 K

*Methane-ethane-propane*¹⁰ system

As shown in Table I, the BWR equation with the first set of constants as well as the BWRS equation give good predictions, the first one giving the worse results of the total pressure. The second set of constants gives poor estimates, especially for lower temperatures, lying considerably below the limits of temperature ranges in which the constants were determined².

*Methane-propane-butane*¹¹ system

Each of the three sets gives acceptable K -values, but the prediction of pressure obtained by the BWRS equation are rather poor.

*Propane — ethane — carbon dioxide*⁵ system

The original mixing rules give erroneous results and a marked improvement is obtained by introducing interaction coefficients k_{ij} according to eqs 2 and 3.

SELECTION OF CONSTANTS IN BWR EQUATION

Table I. Results of VLE calculations for the ternary systems

System	N ^o of points	T, K P x 10 ⁻⁵ , Pa	P/P _{Avg} ^a			K/K _{Avg} ^a			RMSE	Ref.
			1st set with k _{ij} =0	2nd set with k _{ij} =0	1st set with k _{ij} =0	1st set with k _{ij} =0	2nd set with k _{ij} =0	1st set with k _{ij} =0		
C1	11	T=213.17								
C2		P=13.78-	2.33	2.06	-	5.88	2.88	7.60	-	6.16 10
C3		60.34					7.21	31.23	-	13.44
C1		T=199.82					0.75	2.90	-	0.67
C2	17	P=2.76-	4.31	3.66	-	4.07	4.39	12.59	-	5.80 10
C3		50.00					9.73	47.53	-	9.44
C1		T=185.93					0.61	4.95	-	0.65
C2	9	P=2.21-	7.40	6.93	-	5.73	3.27	27.24	-	6.25 10
C3		37.95					13.05	67.96	-	8.76
C1		T=172.04					0.71	5.44	-	0.49
C2	7	P=2.21-	8.95	16.66	-	4.00	10.14	42.07	-	9.53 10
C3		20.67					14.51	77.38	-	16.95
C1		T=158.15					0.94	1.91	-	0.25
C2	2	P=2.21-	10.67	40.85	-	5.20	20.46	66.21	-	8.05 10
C3		6.89					23.50	93.63	-	24.64
Overall average:			5.06	7.51	-	4.87	5.38	21.08	-	6.64
							10.31	54.18	-	12.07
C1		T=110.94					1.17	2.93	-	1.94
C3	19	P=1.76-	0.71	3.73	-	6.90	1.16	3.27	-	3.05 11
C4		103.41					2.74	6.34	-	4.28
C1		T=277.61					0.51	1.15	-	0.90
C3	19	P=13.78-	2.94	3.38	-	10.62	2.25	5.51	-	5.51 11
C4		103.41					2.99	7.28	-	8.59
Overall average:			1.83	3.56	-	8.76	1.79	4.39	-	4.29
							2.87	6.81	-	6.45
C3 ^a		T=266.50					11.05	9.07	8.84	7.90
C2	30	P=12.68-	20.31	19.57	3.42	3.25	19.27	19.26	3.85	4.12 5
CO ₂		29.85					17.97	20.33	3.29	3.74
C3		T=244.30					23.98	19.94	8.75	8.45
C2	18	P=6.05-	27.50	24.63	3.94	3.77	23.39	24.34	4.74	5.18 5
CO ₂		16.40					16.10	23.39	2.68	2.38
Overall average:			23.01	21.77	3.62	3.45	20.82	21.17	4.18	4.51
							17.27	21.48	3.06	3.23
N ₂ ^{aa}		T=273.16					12.46	10.07	3.79	4.02
C1	19	P=60.79-	6.94	3.18	2.88	5.12	11.00	8.99	3.71	3.98 8
CO ₂		101.32					2.38	2.16	1.72	0.81
N ₂		T=233.16					28.31	25.76	8.00	13.69
C1	18	P=60.79-	10.81	5.83	3.52	10.40	18.28	15.66	4.16	7.57 8
CO ₂		101.32					10.14	8.92	4.63	6.27
N ₂		T=253.16					24.93	14.34	5.71	6.44
C1	17	P=60.79-	7.40	2.83	2.92	8.64	14.35	10.24	5.00	5.86 8
CO ₂		101.32					2.95	2.12	2.34	2.68
Overall average:			8.37	3.95	3.11	8.00	21.67	16.64	5.80	8.01
							14.48	11.61	4.27	5.77
							5.15	4.40	2.89	3.22

^a k₁₂=0.0031; k₁₃=0.0450; k₂₃=0.0480

^{aa} k₁₂=0.0040; k₁₃=0.0 ; k₂₃=0.0550

Nitrogen — methane — carbon dioxide⁸ system

As with the previous system, the use of modified rules greatly improves the poor results obtained with the simple ones (see Fig. 3). The 2nd set of constants

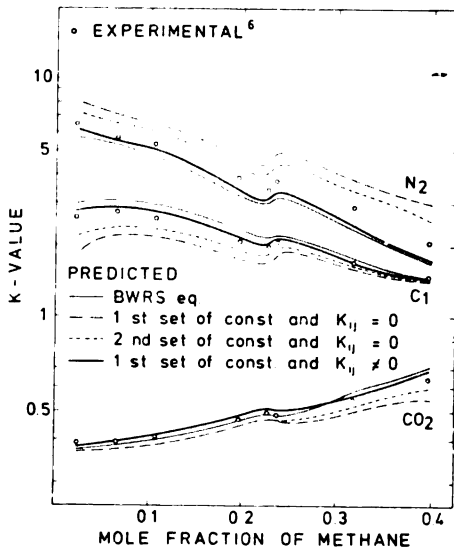


Figure 3. Comparison of K -values for nitrogen — methane — carbon dioxide system at 233.15 K and 81.06×10^5 Pa

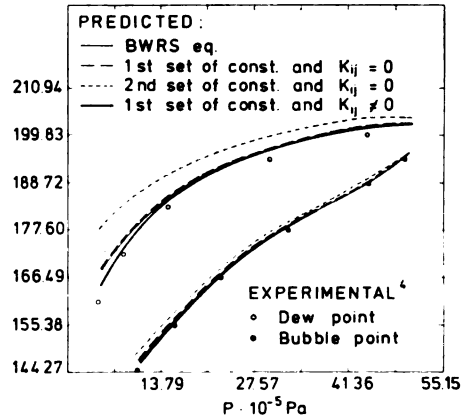


Figure 4. Comparison of dew and bubble point temperatures for natural gas sample No 1

Table II. Results of bubble and dew point calculations for the simulated natural gases⁴

Sample No	No of pts.	T, K P x 10 ⁻⁵ , Pa	Average deviation, %			
			1st set with $k_{ij}=0$	2nd set with $k_{ij}=0$	1st set* with $k_{ij} \neq 0$	BWRS
BT:	8	T=144.27-	1.26	1.67	0.95	1.24
BP:	8	254.84	4.94	5.98	1.20	4.24
DT:	5	P=4.65-	3.77	5.48	2.23	3.33
DP:	8	55.47	10.35	12.16	8.15	9.63
BT:	7	T=133.16-	2.27	3.05	1.12	2.17
BP:	7	284.11	8.12	8.58	2.10	7.53
DT:	6	P=3.13-	9.12	8.11	7.25	8.23
DP:	16	63.01	20.04	16.25	13.42	15.36
BT:	8	T=116.49-	1.54	2.02	0.85	1.23
BP:	8	220.38	6.05	8.64	2.15	4.12
DT:	9	P=2.37-	5.97	7.60	2.47	1.45
DP:	16	56.19	25.04	24.35	15.83	14.26
BT:	6	T=138.72-	2.17	5.25	1.50	1.02
BP:	6	238.72	2.43	9.78	2.30	5.66
DT:	10	P=2.09-	10.12	18.50	8.73	6.58
DP:	15	70.98	30.17	45.35	26.31	23.74
		BT:	1.77	2.84	1.08	1.42
		BP:	5.49	7.94	1.91	5.29
Overall average:		DT:	6.83	10.41	5.68	5.09
		DP:	22.85	25.95	16.95	16.49

BT: boiling temperature
 BP: boiling pressure
 DT: dew temperature
 DP: dew pressure

* : for the k_{ij} , used the values recommended by STARLING and HAN⁹

is here more successful, what may be explained by the more adequate of constants for nitrogen. It should however be noted, that any combination between the two sets does not lead to better results, and is not recommended. Namely, the sets are obtained by different mathematical methods and there is a significant deviation between constants of the first and the corresponding ones of the second set.

Simulated natural gases⁴

For the four natural gas samples, bubble and dew points were calculated. As can be seen from the Table II, the best results are obtained by using the first set of constants with modified mixing rules (eqs 2 and 3) while the second set gives worst results. Bubble point lines are reproduced with good accuracy, but it must be noted that neither BWR equation nor the BWRS equation gives reliable results for the dew point pressure.

CONCLUSIONS

The set of BWR constants proposed by Orye⁷ with the modified mixing rules for the A_0 and C_0 including the interaction parameters, proved to be the most successful in the VLE calculations. This set, as well as the generalized set of constants in the BWRS equation of state, provide the good VLE estimates for natural gas and related mixtures, in a wide range of temperature and pressure values, with the exception of dew point pressure. The set of BWR constants developed by Bishnoi, Miranda and Robinson does not give good results when is extrapolated to low temperature. The combination of constants between the two sets is not recommended.

NOTATION

$A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \gamma$	coefficients of the BWR equation of state
i, j	component i and j
K	equilibrium ratio
k_{ij}	interaction parameter
P	pressure
R	gas constant
T	temperature
X	mol fraction (in liquid phase)
ρ	density

ИЗВОД

СЕЛЕКЦИЈА КОНСТАНТИ У BWR ЈЕДНАЧИНИ СТАЊА И ЊЕНИМ МОДИФИКАЦИЈАМА ЗА ИЗРАЧУНАВАЊЕ РАВНОТЕЖЕ ПАРА — ТЕЧНОСТ У СМЕШАМА ПРИРОДНОГ ГАСА

РАТОМИР Н. ПАУНОВИЋ, БИЉАНА Д. ШКРБИЋ, ДУШАН Н. МИШЧЕВИЋ и АЛЕКСАНДАР Ш. ТОЛИЋ

Институт за петрохемију, гас, нафту и хемијско инжењерство, Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду, 21000 Нови Сад

Извршена је компаративна анализа и предложен комплет константи за прорачун равнотеже пара — течност у системима природног гаса на бази BWR једначине стања. Одабране константе дале су задовољавајуће слагање са литературним подацима.

(Примљено 11. октобра 1978)

REFERENCES

1. M. Benedict, G. B. Webb, L. C. Rubin, *Chem. Eng. Progr.*, **47**, 419 (1951)
2. R. P. Bishnoi, R. D. Miranda, D. B. Robinson, *Hydrocarbon Process.*, **53**, 197 (1974)
3. W. H. Cooper, J. C. Goldfrank, *Ibid.*, **46**, 141 (1967)
4. H. M. Gonzales, A. L. Lee, *J. Chem. Eng. Data*, **13**, 172 (1968)
5. E. S. Hamam, C.—Y. Lu, *Can. J. Chem. Eng.*, **54**, 333 (1976)
6. J. C. Lin, S. W. Hopke, *Chem. Eng. Progr., Symp. Ser.*, **70**, 37 (1974)
7. V. R. Orye, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.*, **8**, 579 (1969)
8. E. Sarashina, Y. Arai, S. Saito, *J. Chem. Eng. Japan*, **4**, 47 (1971)
9. E. K. Starling, M. S. Han, *Hydrocarbon Process.*, **51**, 129 (1972)
10. J. Wichterle, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 13 (1972)
11. C. H. Wiese, B. Jacobs, H. Sage, *Ibid.*, **15**, 82 (1970).

КИНЕТИЧКО ОДРЕЂИВАЊЕ УЛТРАМИКРО КОЛИЧИНА Cu(II) *

РАНГЕЛ П. ИГОВ

Природно-математички факултет Универзитета у Приштини, 38000 Приштина

(Примљено 13. октобра 1978)

Предложена је кинетичка метода за одређивање од $5 \cdot 10^{-10}$ до $4 \cdot 10^{-9}$ $\text{g/cm}^3 \text{Cu(II)}$, на бази каталитичке оксидације 1-амино-2-нафтол-4-сулфокиселине водоникпероксидом у присуству пиридина као активатора. Одређена је тачност и репродуктивност методе. Нађене су кинетичке једначине за испитивану реакцију. Ради оцене селективности методе испитан је утицај извесног броја страних јона на брзину реакције.

Раније смо разрадили и предложили кинетичку методу за одређивање трагова бакра [$5 \cdot 10^{-8} \text{g/cm}^3 \text{Cu(II)}$] на бази нове реакције оксидације 1-амино-2-нафтол-4-сулфокиселине (АНСК) водоникпероксидом, која се катализује малим количинама купри-јона^{2,3}. Поменута реакција има добру селективност али релативно малу осетљивост. У циљу побољшања осетљивости ове реакције употребили смо пиридин као активатор, за кога је познато још раније да делује као активатор код неких реакција које су катализоване купри-јонима^{4,5}. Примена фотометријске методе за праћење брзине реакције и пиридина као активатора омогућила нам је разраду каталитичко-кинетичке методе за одређивање од $5 \cdot 10^{-10}$ до $4 \cdot 10^{-9} \text{g/cm}^3 \text{Cu(II)}$ у присуству ацетатног пуфера. Ова метода је осетљивија од претходне² за два реда величине и убраја се у ред неколико до сад најосетљивијих кинетичких метода за одређивање бакра⁶⁻⁷.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Методика рада, апаратура и припрема реагенса су описани у радовима^{2,3}. Раствор пиридина, 1,235 *M*, припремљен је из 100% пиридина, р.а. „Merck“ који је претходно једном дестилван под смањеним притиском. Њему се додаје извесна количина хлоридне киселине да би се рН средине смањило на око 5,5. Пиридин је реакционој смеши по редоследу додаван после ацетатног пуфера.

Концентрације реагујућих супстанци после мешања биле су следеће: 0,02—0,6 *M* H_2O_2 , $3 \cdot 10^{-3}$ —0,1 *M* пиридин, $1,5 \cdot 10^{-4}$ — $3,5 \cdot 10^{-3}$ *M* АНСК, $5 \cdot 10^{-10}$ — $4 \cdot 10^{-9} \text{g/cm}^3 \text{Cu(II)}$. Сва мерења су вршена на температури од $20 \pm 0,1^\circ$. За конструисање калибрационе праве $\text{tg } \alpha - C_{\text{Cu}}$ мерено је и на температури од $25 \pm 0,1^\circ$.

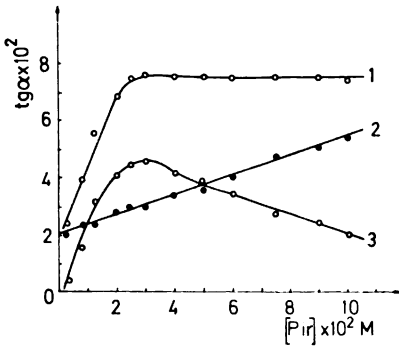
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

За обраду кинетичких података примењена је диференцијална варијанта тангенсне методе, јер постоји праволинијска зависност између апсорбанције (*A*) и времена (*t*) у току првих 5 до 10 минута. Брзина реакције је праћена на

* Делимично саопштење дато на XIX Саветовању хемичара СР Србије¹

бази промене вредности тангенса угла ($\text{tg } \alpha$) нагиба праволинијског дела кинетичке криве према апсцисној оси у координатном систему $A - t^8$.

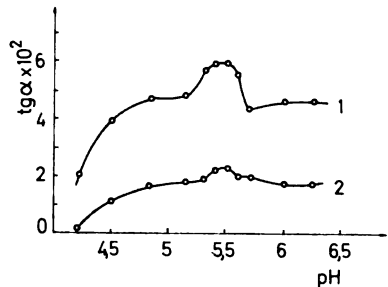
За разраду квантитативне методе применом испитиване реакције за одређивање врло ниских концентрација Cu(II) било је потребно поред осталог и детаљно испитати понашање пиридина као активатора у реакционом систему. На сл. 1 приказана је зависност брзине реакције од концентрације пиридина. Већ је напред речено да присутни пиридин повећава осетљивост реакције за два реда величине односно понаша се као активатор у односу на катализатор Cu(II) при оксидацији АНСК водоникпероксидом. Међутим, пиридин поред свог активаторског дејства показује и извесно каталитичко дејство на поменуту реакцију, јер је у малој мери убрзава када купри-јони нису присутни. Зато права 2 на сл. 1 показује извештан нагиб према апсцисној оси. Максимална разлика између реакционе брзине система АНСК- H_2O_2 -пиридин- Cu(II) и АНСК- H_2O_2 -пиридин налази се приближно при концентрацији пиридина од $0,03 \text{ M}$, где и крива диференције (крива 3, сл. 1) показује максимум. Поменута концентрација пиридина коришћена је у даљем раду. Брзина проучаване реакције под утицајем активатора најпре расте, достиже максимум, а затим опада, односно јавља се инхибиторско дејство активатора. Процеси координирања играју суштинску улогу у појави ефекта активирања, али су и узрок једне непожељне појаве код хомогено-каталитичких реакција, односно појаве инхибирања процеса. Присуство координираног активатора може убрзати процес само ако у координационој сфери катализатора има довољно



Слика 1. Figure

Зависност брзине реакције од концентрације пиридина. Почетне концентрације: АНСК- $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, H_2O_2 - $0,3 \text{ M}$, g/cm^3 Cu(II) - $5 \cdot 10^{-8}$, pH -5,5. 1-АНСК- H_2O_2 -пиридин- Cu . 2-АНСК- H_2O_2 -пиридин. 3-Крива диференције.

Dependence of the reaction rate on the pyridine concentration. Initial concentrations: ANSA- $1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$, H_2O_2 - $0,3 \text{ M}$, g/cm^3 Cu(II) - 5×10^{-8} , pH -5,5. 1-ANSA- H_2O_2 -pyridine- Cu . 2-ANSA- H_2O_2 -pyridine. 3-Differential curve.



Слика 2. Figure

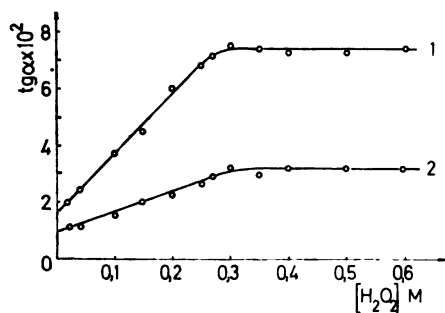
Зависност брзине реакције од pH . Почетне концентрације: АНСК- $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, H_2O_2 - $0,2 \text{ M}$, g/cm^3 Cu(II) - $5 \cdot 10^{-8}$, пиридин- $0,025 \text{ M}$. 1-АНСК- H_2O_2 -пиридин- Cu . 2-АНСК- H_2O_2 -пиридин.

Dependence of the reaction rate on pH . Initial concentrations: ANSA- $1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$, H_2O_2 - $0,2 \text{ M}$, g/cm^3 Cu(II) - 5×10^{-8} , pyridine- $0,025 \text{ M}$. 1-ANSA- H_2O_2 -pyridine- Cu . 2-ANSA- H_2O_2 -pyridine.

слободних места која може заузети супстрат реакције или неко интермеђијарно једињење са којим катализатор реагује током одигравања процеса. Ако се у датом систему стварају такви услови који јако помажу стварање комплекса

између катализатора и активатора, може доћи до опадања каталитичке активности због потпуног заузимања координационе сфере катализатора од лиганда-активатора. Зато зависност брзине реакције од концентрације активатора у оваквим случајевима увек пролази кроз максимум⁹. На основу напред реченог, опадање дејства активатора са повећањем његове концентрације (крива 3, сл. 1). може се објаснити стварањем слабоактивног комплексног једињења између Cu(II) и пиридина. Испитана је и активност деривата пиридина: α -пиколина, β -пиколина и γ -пиколина. Само је γ -пиколин показао врло слабо активаторско дејство, док друга два немају практично никаквог утицаја на брзину каталитичке реакције.

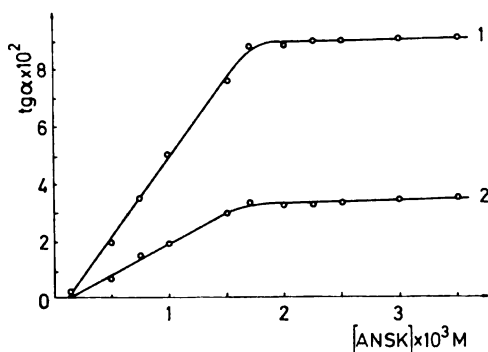
На сл. 2 представљена је функција $\text{tg } \alpha - \text{pH}$. Реакциона брзина за систем АНСК- H_2O_2 -пиридин-Cu(II) пролази кроз јако изражени максимум при рН 5,5. Максимум се помера за око 0,7 рН јединица наниже кад у реакционој смеши није присутан пиридин². За такво понашање активiranог система свакако је узрок присутни пиридин. Са повећањем рН од 4,2 па навише повећава се и реакциона брзина све до рН 5,5. При датој сталној концентрацији пиридина и при повећању рН вредности средине у поменутом интервалу, вероватно долази до стварања различитих незасићених комплекса између катализатора и активатора који су каталитички јако активни, па брзина реакције расте. Међутим, изнад рН 5,5 у реакционом систему почиње да преовлађују стварање координационо засићеног комплекса и каталитичка активност почиње да опада⁹. Сложена зависност између $\text{tg } \alpha$ и рН односно концентрације водоникових јона је очигледна, па је и реакција између АНСК, H_2O_2 , пиридина и Cu(II) и реакција између АНСК, H_2O_2 и пиридина променљивог реда у односу на H^+ . Оптимална рН вредност при којој су вршена даља мерења је 5,5. При тој вредности рН постоји највећа разлика у брзини катализоване реакције купри-јонима и пиридином и катализоване реакције само пиридином, сл. 2.



Слика 3. Figure

Зависност брзине реакције од концентрације H_2O_2 . Почетне концентрације: АНСК- $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, рН-5,5, $\text{g/cm}^3 \text{Cu(II)}-5 \cdot 10^{-8}$, пиридин-0,025 M. 1-АНСК- H_2O_2 -пиридин-Cu. 2-АНСК- H_2O_2 -пиридин.

Dependence of the reaction rate on the H_2O_2 concentration. Initial concentrations: ANSK- $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$, pH-5.5, $\text{g/cm}^3 \text{Cu(II)}-5 \times 10^{-8}$, pyridine-0.025 M. 1-ANSK- H_2O_2 -pyridine-Cu. 2-ANSK- H_2O_2 -pyridine.



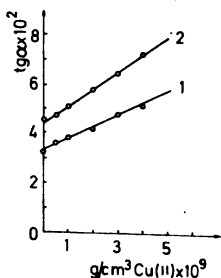
Слика 4. Figure

Зависност брзине реакције од концентрације АНСК. Почетне концентрације: $\text{H}_2\text{O}_2-0,3 \text{ M}$, пиридин-0,03 M, $\text{g/cm}^3 \text{Cu(II)}-5 \cdot 10^{-8}$, рН-5,5. 1-АНСК- H_2O_2 -пиридин-Cu. 2-АНСК- H_2O_2 -пиридин.

Dependence of the reaction rate on the ANSK concentration. Initial concentrations: $\text{H}_2\text{O}_2-0.3 \text{ M}$, pyridine-0.03 M, $\text{g/cm}^3 \text{Cu(II)}-5 \times 10^{-8}$, pH-5.5. 1-ANSK- H_2O_2 -pyridine-Cu. 2-ANSK- H_2O_2 -pyridine.

Зависност између $\text{tg } \alpha$ и концентрације H_2O_2 приказана је на сл. 3. Све до $0,3\text{ M}$ H_2O_2 постоји линеарна зависност. Веће концентрације у испитиваном интервалу немају утицаја на вредност $\text{tg } \alpha$ и оба процеса су нултог реда у односу на H_2O_2 . Током рада полазна концентрација H_2O_2 у реакционој смеши била је $0,3\text{ M}$.

На сл. 4 приказана је зависност између $\text{tg } \alpha$ и концентрације АНСК. Максимална разлика између криве 1 и криве 2 се јавља при концентрацији АНСК од $1,8 \cdot 10^{-3}\text{ M}$. За даљи рад узета је концентрација сулфокиселине од $2 \cdot 10^{-3}\text{ M}$. За мање концентрације сулфокиселине од $1,8 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ обе реакције су првог реда, а за веће концентрације су нултог реда у односу на АНСК.



Слика 5. Figure

Зависност брзине реакције од концентрације Cu(II) . Почетна концентрације: АНСК- $2 \cdot 10^{-3}\text{ M}$, H_2O_2 - $0,3\text{ M}$, пиридин- $0,03\text{ M}$, pH -5,5. 1-за 20° . 2-за 25° .

Dependence of the reaction rate on Cu(II) concentration. Initial concentrations: ANSA- $2 \times 10^{-3}\text{ M}$, H_2O_2 - 0.03 M , pyridine- 0.03 M , pH -5.5. 1-for 20° . 2-for 25° .

При оптималним условима протичања реакције (АНСК- $2 \cdot 10^{-3}\text{ M}$, H_2O_2 - $0,3\text{ M}$, пиридин- $0,03\text{ M}$, pH -5,5) мењана је концентрација катализатора од $5 \cdot 10^{-10}$ до $4 \cdot 10^{-9}\text{ g/cm}^3\text{Cu(II)}$. На сл. 5 представљене су калибрационе праве које могу послужити за одређивање до $5 \cdot 10^{-10}\text{ g/cm}^3\text{Cu(I)}$. Права са ознаком 2 је добивена при мерењу на температури од 25° и стрмија је, па према томе и погоднија за употребу од праве 1 која одговара температури од 20° .

На основу добивених података могу се предложити следеће кинетичке једначине за испитивани процес:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{pir}}^y C_{\text{АНСК}} C_{\text{Cu}} + K_2 C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{pir}} C_{\text{АНСК}} + A$$

за $C_{\text{H}_2\text{O}_2} \leq 0,3\text{ M}$ и $C_{\text{АНСК}} \leq 1,8 \cdot 10^{-3}\text{ M}$, и

$$\frac{dx}{dt} = K_1 C_{\text{pir}}^y C_{\text{Cu}} + K_2 C_{\text{pir}} + A,$$

за $C_{\text{H}_2\text{O}_2} \geq 0,3\text{ M}$ и $C_{\text{АНСК}} \geq 1,8 \cdot 10^{-3}\text{ M}$,

где су x -концентрација обојеног производа оксидације АНСК, y - променљива величина (са променом концентрације мења своју вредност), K_1 и K_2 - каталитички коефицијенти, A - брзина некаталитичке реакције.

Из напред приказаних једначина може се закључити да при сталној концентрацији оксиданса, редуктанса и активатора брзина реакције искључиво линеарно зависи од концентрације катализатора, што показују калибрационе праве 1 и 2 на сл. 5, које се могу изразити једначинама:

$$dA_1/dt = 5,4 \cdot 10^{-3} C_{\text{Cu}} + 0,033 \text{ и } dA_2/dt = 7,4 \cdot 10^{-3} C_{\text{Cu}} + 0,044,$$

за интервал концентрације бабра од $0,5$ до $4\text{ }\mu\text{g/l}$.

Тачност и репродуктивност методе дата је у табlici I¹⁰. Релативна грешка се креће од 10,4 до 19,4% за интервал концентрација од $8 \cdot 10^{-10}$ до $3 \cdot 10^{-9}$ g/cm³ Cu(II).

ТАБЛИЦА I TABLE

Тачносћ и репродуктивносћ одређивања Cu(II)
Accuracy and precision of Cu(II) determination

Одмерено Taken g/cm ³ Cu · 10 ⁹	Нађено (\bar{x}) Found g/cm ³ Cu · 10 ⁹	<i>n</i>	<i>S</i> · 10 ¹⁰	<i>W</i>	<i>G</i>
3,00	3,05	5	2,55	8,4	10,4
2,00	2,00	5	2,11	11,1	13,7
0,80	0,77	5	1,21	15,7	19,4

x — Средња аритметичка вредност, Mean value

n — Број одређивања, Number of determinations

S — Стандардна девијација појединачних мерења, Standard deviation

W — Коefицијент варијације, Coefficient of variation

G — Релативна грешка, Relative error

Испитан је и утицај неких страних јона на брзину проучаване реакције, таблица II. Појединачно присуство у реакционој смеси NH₄⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ (1:10⁴), Mg²⁺ (1:10³), Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Co²⁺,

ТАБЛИЦА II TABLE

Утицај неких страних јона на одређивање ултрамикро количина бакра, C_{Cu} = 2,5 · 10⁻⁹ g/cm³,
 $q = C_{Cu} : C_{Ion}$

Influence of some foreign ions on the determination of ultramicro amounts of copper, C_{Cu} = 2,5 × 10⁻⁹ g/cm³, $q = C_{Cu} : C_{Ion}$

Јон Ion	<i>q</i>	tg α · 10 ²	Јон Ion	<i>q</i>	tg α · 10 ²
—	—	4,50	Fe ³⁺	0,2	катализује (catalyses)
NH ₄ ⁺	10 ⁻³	4,40	Pd ²⁺	0,1	4,45
K ⁺	10 ⁻³	4,45	Cl ⁻	10 ⁻³	4,45
Mg ²⁺	10 ⁻²	4,40	SO ₄ ²⁻	10 ⁻³	4,45
Ca ²⁺	0,1	4,40	J ⁻	0,1	4,40
Sr ²⁺	0,1	4,40	F ⁻	0,1	4,40
Ba ²⁺	0,1	4,40	C ₂ O ₄ ²⁻	0,1	4,20
Al ³⁺	1	4,40	H ₂ C ₄ O ₂ ⁻	0,1	4,20
Zn ²⁺	0,1	4,40	citrat	0,1	4,25
Cd ²⁺	0,1	4,45	HAsO ₄ ²⁻	0,1	4,30
Hg ²⁺	0,1	4,60	PO ₄ ³⁻	0,1	4,25
Mn ²⁺	0,1	4,45	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	0,1	4,30
Pb ²⁺	0,1	4,40	WO ₄ ²⁻	0,1	4,20
Sn ²⁺	1	4,40	VO ₃ ⁻	0,1	4,30
Co ²⁺	0,1	4,45	EDTA	0,1	4,00
Ni ²⁺	0,1	4,47			

Ni^{2+} , Pd^{2+} , J^- , F^- (1:10) и Al^{3+} (1:1) у приказаном односу према катализатору практично немају утицаја на брзину проучаване реакције. Fe^{3+} (1:5) катализује реакцију. Sn^{2+} (1:1), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6^{2-}$, цитрат, HAsO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, WO_4^{2-} , VO_3^- и EDTA (1:10) поседују мање или више инхибиторско дејство на каталитички процес оксидације АНСК водоникпероксидом у присуству пиридина.

S U M M A R Y

KINETIC DETERMINATION OF ULTRAMICRO AMOUNTS OF Cu(II)

RANGEL P. IGOV

Faculty of Science, Priština University, YU-38000 Priština

A kinetic method is proposed for determination from 5×10^{-10} to $4 \times 10^{-9} \text{g/cm}^3 \text{Cu(II)}$. It is based on oxidation of 1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid (ANSA) with hydrogen peroxide in the presence of pyridine as an activator. The optimal conditions for the reaction were determined as $C_{\text{ANSA}} = 2 \times 10^{-3} \text{M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.3 \text{M}$, $C_{\text{pyr}} = 3 \times 10^{-2} \text{M}$, $\text{pH} = 5.5$. The relative error in determination of Cu(II) quantities ranging from 8×10^{-10} to $3 \times 10^{-9} \text{g/cm}^3$ was found to lie between 10 and 19%. Kinetic equations were derived for the studied reaction. A large number of foreign ions practically does not influence the reaction rate, while Fe^{3+} catalyses it and Sn^{2+} , citrate, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6^{2-}$, HAsO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, WO_4^{2-} , VO_3^- and EDTA inhibit it more or less.

(Received 13 October 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ј. Вајганд, Р. П. Игов, *Гласник Хем. друштва Београд*, **40**, 95 (1975)
2. Р. П. Игов, В. Ј. Вајганд, *Ibid.*, **43**, 321 (1978)
3. Р. П. Игов, *Докторска дисертација*, Природно-математички факултет, Приштина 1976
4. L. Szebelledy, M. Ajtai, Cit. L. Erdey, *Chem. Abstrs*, **38**, 6227⁹ (1944); *Kém. Lapja*, **3**, 45 (1942)
5. И. Ф. Долманова, В. М. Пешкова, *Ж. анал. хим.*, **19**, 297 (1964)
6. И. Ф. Долманова, В. П. Подувенко, В. М. Пешкова, *Ibid.*, **27**, 592 (1973)
7. В. И. Рычкова, И. Ф. Долманова, *Ibid.*, **29**, 1222 (1974)
8. К. Б. Яцимирский, „Кинетические методы анализа“, Химия, Москва 1967
9. П. Р. Бончев, „Комплексообразование и каталитична активност“, Наука и изкуство, София 1972
10. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, „Математические методы в химической технике“, Химия, Ленинградское отделение 1971, стр. 609.

ДОБИЈАЊЕ ХЕКСАФЛУОРОФЕРАТНЕ КИСЕЛИНЕ

ВЕРА Ч. ШЋЕПАНОВИЋ, СЛОБОДАН Д. РАДОСАВЉЕВИЋ и СЛОБОДАНКА Р. МАРИНКОВИЋ

Завод за општу и неорганску хемију, Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду

(Примљено 11. априла 1978; ревидирано 28. децембра 1978)

Извршени су први покушаји синтезе хексафлуорофератне киселине. По аналогији са раније изведеним синтезама хексафлуороалуминијумове киселине из $\text{Al}(\text{OH})_3$ и HF , хексафлуорофератна киселина је синтетизована реакцијом између $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и HF . Константовано је да се ова реакција одиграва врло брзо и квантитативно, на собној температури, уколико се употребе: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, свеже сталожени на хладно и раствор 38—40% HF . Добијени раствор је безбојан, бистар и има јако киселу реакцију, $\text{pH} \approx 1$. Пошто су у овом раствору слободни Fe^{3+} и F^- јони нађени само у веома малим количинама сматрамо да је добијен раствор H_3FeF_6 . ИЦ-спектар кристала издвојених после упаравања раствора такође је потврдио присуство комплексних флуороферат(III) — јонова.

Хексафлуорофератна киселина, H_3FeF_6 , до сада није описана у литератури. Постоје само оскудни подаци о неким солима ове киселине, као на пример о Na_3FeF_6 , K_3FeF_6 , $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, Rb_3FeF_6 , Cs_3FeF_6 , $\text{Ba}_3(\text{FeF}_6)_2$, Li_3FeF_6 ¹⁻³.

Проучавајући систем $\text{FeF}_3 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ методама физичко-хемијске анализе Тананаев и Деичман⁴ су при односу 46% HF и 16,73% FeF_3 добили чврсту фазу, за чији су састав предложили три могуће формуле: $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{HF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{HF}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_3\text{FeF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, при чему су дали предност последњој.

Рис⁶ сматра да испитивања Тананаева и Деичмана нису била довољна за поуздано утврђивање формуле добијеног једињења.

По аналогији са поступком који су разрадили Шћепановић и др.⁷, за добијање хексафлуороалуминијумове киселине, H_3AlF_6 , у овом раду смо покушали да добијемо H_3FeF_6 , реакцијом између $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и HF . Pascal¹ наводи само да се $\text{Fe}(\text{OH})_3$ раствара у растворима HF , али не даје никакве ближе податке о условима ове реакције.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Добијање H_3FeF_6 смо покушали реакцијом између свеже припремљеног $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и раствора 38—40% HF , у стехиометријском односу, према једначини:



Фери-хидроксид смо припремали из раствора FeCl_3 , таложењем помоћу 3М раствора NH_4OH , на собној температури и на температури кључања раствора. Познато је да талог

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ има различит састав у зависности од температуре при којој се таложи^{8,9}. После таложења и филтрирања, талог $\text{Fe}(\text{OH})_3$ добијен на собној температури је испиран хладном, дестилисаном водом, а талог $\text{Fe}(\text{OH})_3$ добијен на топло испиран је топлом дестилисаном водом све до престанка реакције на хлоридне јоне.

Испрани талози су одмах са филтра квантитативно пренети у пехар од пластичне масе. Затим је додата одмерена количина раствора 38—40% HF . У свим огледима регистровано је време потребно за потпуно растварање талога $\text{Fe}(\text{OH})_3$ уз стално мешање. Сви огледи су вршени на собној температури. Ни у једном случају реакције нису биле бурне, нити је примећено загревање реакционе смеше. Изведени су огледи и са стехиометријским односом реактаната према једначини (1) и са вишком HF . Резултати и запажања постигнута у изведеним огледима приказани су у табели I.

Синтетизовани раствори киселине су стављени и у судове од лабораторијског стакла и у судове од пластике. После два месеца стајања стакло је било само незнатно нагрижено, а у растворима који су били у пластичним судовима појавила се мала количина прозračних игличастих кристала.

У циљу потврде да је стварно добијен раствор H_3FeF_6 , односно да у раствору нису присутни слободни јони Fe^{3+} и F^- , већ да су они везани у комплексне јоне, извршена су следећа испитивања:

- квалитативне реакције на јон Fe^{3+}
- квантитативно одређивање слободних F^- јонова у раствору H_3FeF_6 , помоћу флуоридне јон-селективне електроде
- снимљени су ИЦ-спектри кристала издвојених после упаравања раствора H_3FeF_6 . Од осетљивих реагенаса за Fe^{3+} јон примењени су: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, KCSN и NH_4CSN . Само са првим реагенсом $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ помоћу кога се може доказати присуство од само 0,1 ppm Fe^{3+} јона добијена је позитивна реакција, док су остала три реагенаса дала негативне реакције.

Одређивањем слободних F^- јонова, помоћу јонселективне електроде, у синтетизованом раствору киселине нађено је $5,308 \cdot 10^{-3} \text{ M F}^-/\text{l}$, тј. 0,17% од укупне количине F^- јонова унетих преко HF .

Упаравањем синтетизованог раствора киселине на воденом купатилу појављују се најпре безбојни кристали, који се после хлађења упареног раствора издвајају у облику белих кристала. Издвојени кристали, сушени на собној температури, снимљени су методом праха на ИЦ-спектрометру. У ИЦ-спектру нађени су следећи пикови и траке:

- код 480 cm^{-1} изразити пик, за који је Lattre¹⁰ утврдио да припада комплексним флуороферат(III)-јонима, пошто је исти пик добио у ИЦ-спектрима натријум-и амонијум-флуороферата, а такође и у ИЦ-спектру хидратисаног фери-флуорида¹⁰;
- Траке у области таласних бројева $1650\text{—}1610 \text{ cm}^{-1}$ и $3500\text{—}3100 \text{ cm}^{-1}$, које према Gadsden-у¹¹ указују на присуство хидратно везане воде;
- Трака код 740 cm^{-1} није могла са сигурношћу да се идентификује. Једино је проверено да се ова трака не јавља у ИЦ-спектру талога $\text{Fe}(\text{OH})_3$, па се може рећи да не потиче од овог једињења.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Свеже припремљени (мокри) талог $\text{Fe}(\text{OH})_3$, било да је добијен таложењем на собној температури или на температури кључања раствора, квантитативно се раствара према једначини (1) у растворима 38—40% HF , који садрже стехиометријски потребне или веће количине HF . Добијени раствори су потпуно бистри, безбојни и јако кисели; рН износи око 1.

Талози $\text{Fe}(\text{OH})_3$ добијени таложењем на температури кључања раствора (таблица с, огледи 1, 2, 3 и 4), много се спорије растварају од талога $\text{Fe}(\text{OH})_3$ добијених на собној температури (огледи 5 и 6). Вишак HF знатно убрзава растварање талога $\text{Fe}(\text{OH})_3$ добијених на топло (видети огледи 1 и 2), мада се ови талози и са вишком HF знатно спорије растварају, него талози $\text{Fe}(\text{OH})_3$ добијени на хладно (видети огледи 5 и 6).

ТАБЕЛА I TABLE
 Услови и време израђања реакције између $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и HF
 Conditions and duration of the reaction between $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and HF

No	Количина талога $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (према узетој количини FeCl_3) Amount of precipitated $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (accord- ing to the amount of FeCl_3) г	Количина 38—40% HF^* Amount of 38—40% HF^* cm ³	Време за које се $\text{Fe}(\text{OH})_3$ квантитативно раствори Dissolution time of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ min
1	2,67 добијен на тачки кључања pptd. at b.p.	27,25 (4 пута већа од стехиометријске) (fourfold of stoichiometric)	10
2	1,33 "	27,25 (8 пута већа од стехиометријске) (eightfold of stoichiometric)	16
3	1,33 "	3,40 (stechиометријска) (stoichiometric)	51
4	1,07 "	2,72 "	40
5	1,07 добијен на собној температури pptd. at room temp.	2,72 "	0,5
6	2,14 "	5,45 "	1

* Количина HF у cm^3 је добијена прорачуном на бази средње концентрације HF (39%), чија је густина 1,13 g/cm^3 .
 Amount of HF in cm^3 calculated on the basis of the average concentration of HF (39%, density 1.13 g/cm^3).

Узрок овако различитој брзини реаговања талога $\text{Fe}(\text{OH})_3$ са раствором HF лежи свакако у различитој структури талога добијених на различитим температурама. Талози $\text{Fe}(\text{OH})_3$ добијени на собној температури имају већи садржај воде и аморфну структуру (у рендгенском спектру нема никаквих линија), док талози добијени при температури кључања имају кристалиничну структуру, пошто су у њиховом рендгенском спектру нађене дифузне линије^{8,9}.

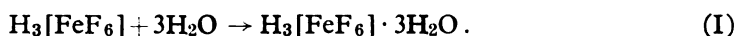
Резултати испитивања слободних Fe^{3+} и F^- јонова у синтетизованом раствору H_3FeF_6 показали су да је присуство слободних јонова веома мало. Позитивна реакција за Fe^{3+} јон добијена је само са изванредно осетљивим $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, док је реакција са осталим врло осетљивим реагенсима $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и роданидима била негативна. Квантитативно одређивање F^- јона показало је да је у синтетизованом раствору киселине 99,83% флуора комплексно везано, а само 0,17% у облику слободног F^- јона.

Осим ових испитивања даљу потврду да се гвожђе и флуор налазе у раствору у облику комплексних јонова пружа и ИЦ-спектар кристала издвојених после упаравања раствора.

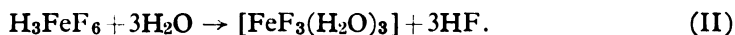
На основу свих ових испитивања може се закључити да је добијени раствор — раствор комплексне киселине H_3FeF_6 . Овде морамо напоменути да је наведена формула само једна од више могућих формула. Наиме, добро је познато да флуоридни лиганди у воденим растворима могу лако да буду замењени молекулима H_2O , или каткад OH^- јонима, па су исто тако могуће и вероватне нпр. и следеће формуле: $\text{H}_2[\text{FeF}_5(\text{H}_2\text{O})]$ или $\text{H}[\text{FeF}_4(\text{H}_2\text{O})]$ и др. Највероватније је да су под одређеним условима, у раствору у равнотежи са $[\text{FeF}_6]^{3-}$ јонима и други комплексни јонов.

Издвајање белих кристала, после упаравања раствора синтетизоване киселине, може се претпоставити да се одиграва на један од следећих начина:

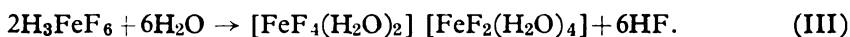
1. Издвајање трихидрата саме киселине:



2. Издвајање трихидрата FeF_3 , који је према подацима из литературе⁶ беле боје:



3. Издвајање хидрата аутокомплексних соли:



Највероватнији је први начин — издвајање хидрата саме киселине пошто у преосталом филтрату није нађена повећана количина флуоридних јонова, што би био случај када би се издвајање кристала одвијало према реакцијама (II) и (III).

Наша даља истраживања биће усмерена у правцу детаљнијег испитивања састава и структуре раствора киселине и кристала који настају после упаравања раствора.

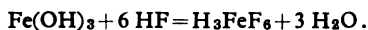
S U M M A R Y

SYNTHESIS OF HEXAFLUOROFERRIC ACID

VERA Č. ŠČEPANOVIĆ, SLOBODAN D. RADOSAVLJEVIĆ and SLOBODANKA R. MARINKOVIĆ

Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

Recently H_3AlF_6 in solution has been synthesized⁷ by treating $Al(OH)_3$ with a HF solution. An attempt was made to obtain hexafluoroferric acid by an analogous method starting with $Fe(OH)_3$ according to the reaction



It was found that freshly precipitated $Fe(OH)_3$ reacts rapidly and quantitatively with hydrofluoric acid, yielding a clear solution with $pH \approx 1$. Only minute quantities of Fe^{3+} and F^- exist in the solution. The ir. spectrum of crystals remaining after evaporation is consistent with the presence of the complex fluoroferrate (III) ion.

(Received 11 April 1978; revised 28 December 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Pascal, „*Nouveau traité de chimie minérale*“, Vol. XVIII, Masson et Cie, Paris 1959, pp. 4, 222, 225, 244, 275, 292, 296, 319
2. Э. Н. Дейчман, И. В. Тананаев, А. А. Шахназарян, *Изв. Акад. Наук СССР, Неорг. матер.*, **6**, 1977 (1970)
3. Э. Н. Дейчман, И. В. Тананаев, А. А. Шахназарян, *Ж. неорган. хим.*, **15**, 3351 (1970); **15**, 3364 (1970); **16**, 740 (1971); **16**, 745 (1971)
4. J. Mellor, „*A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*“, Vol. XIV, Longmans, Green and Co., London, New York, Toronto 1953, p. 7.
5. И. В. Тананаев, Э. Н. Дейчман, *Ж. прикл. хим.*, **19**, 1018 (1946)
6. И. Рысс, „*Химия фтора и его неорганических соединений*“, Госхимиздат, Москва 1956, стр. 591—599
7. V. Ščerpanović, S. Radosavljević, J. Mišović, *J. Fluorine Chem.*, **3**, 403 (1973)
8. И. Колтхоф, Е. Сандел, „*Анорганска квантитативна анализа*“, Научна књига, Београд 1963, стр. 296
9. J. Mellor, „*A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*“, Vol. XIII, Longmans, Green and Co., London, New York, Toronto 1953, p. 859
10. A. De Lattre, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1610 (1951); **20**, 1180 (1952)
11. I. A. Gadsden, „*Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*“, Butterworths, London 1975.

ПРЕТХОДНА САОПШТЕЊА

COMMUNICATIONS PRELIMINAIRES

GHDB-587

661.783/.789:547.461:546.562

PLANAR COORDINATION IN IONIC SOLIDS: BIS(ETHYLENEDIAMINO)COPPER(II)
— DIPHthalATOCUPRATE(II)

ĐORĐE R. STOJAKOVIĆ and SLOBODAN D. RADOSAVLJEVIĆ

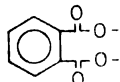
Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade

(Received 19 December 1978)

Crystalline solids consisting of infinite stacks of planar molecules or ions have been of considerable interest in recent years¹ in view of the fact that they, either as such or following a suitable chemical modification, often exhibit a remarkable anisotropy in their physico-chemical properties along the stacking direction². A variety of such quasi „one-dimensional“ materials have been prepared, derived from either organic or inorganic precursors³.

Our approach in the synthesis of systems that, upon further chemical treatment, could conceivably yield new such anisotropic solids has been to co-crystallize large complex cations and anions, the complex ions chosen being made of transition metal centres that favour square-planar coordination around them and of suitable organic ligands. Such a choice could presumably facilitate the stacking arrangement of cations or anions (or both) within the crystal lattice.

We report here the preparation of a polycentric coordination compound $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cu}(\text{phthal})_2]$ where en = ethylenediamine, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$; phthal = phthalate di-

anion, . The compound can be

prepared by reacting a dilute aqueous solution of the $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ ion with a dilute metastable aqueous solution of $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phthal})_2]^{4-}$, at 20–80°. The product is obtained in the form of light-blue crystalline plates (yield

>70%) and is insoluble in all common solvents. No change is observed when the compound is heated to 160°. Its composition has been established by quantitative analysis, and its infrared spectrum exhibits most of the characteristic features found in the spectra of the parent $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{phthal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ species.

Large crystals of $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cu}(\text{phthal})_2]$, suitable for single crystal X-ray diffraction analysis, can be grown by carrying out the synthesis under the conditions in which the reacting solutions are brought into contact by way of slow diffusion. Preliminary structural investigations⁵ have established that the compound crystallizes in the monoclinic crystal system, the unit cell parameters being: $a = 6.58 \text{ \AA}$; $b = 23.12 \text{ \AA}$; $c = 7.51 \text{ \AA}$; $\alpha = 90.04^\circ$; $\beta = 97.12^\circ$; $\gamma = 89.93^\circ$; $z = 2$.

It is interesting to note in this context that it is *not* $[\text{Ni}(\text{en})_2][\text{Cu}(\text{phthal})_2]$ that forms when the above synthesis is carried out by utilizing the $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ instead of the $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ ion. Rather, $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cu}(\text{phthal})_2]$ is the only product that precipitates from the reaction solution. This somewhat unexpected observation could be rationalized by a ligand exchange process that presumably takes place between the $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ and the $[\text{Cu}(\text{phthal})_2]^{2-}$ ions. The problem is currently being further investigated.

The work assessing the suitability of $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cu}(\text{phthal})_2]$ as a possible precursor for the synthesis of a new anisotropic system is in progress.

ИЗВОД

ПЛАНАРНА КООРДИНАЦИЈА У ЈОНСКИМ КРИСТАЛИМА:
БИС(ЕТИЛЕНДИАМИНО)БАКАР(II) — ДИФТАЛАТОКУПРАТ(II)

БОРЂЕ Р. СТОЈАКОВИЋ и СЛОВОДАН Д. РАДОСАВЉЕВИЋ

Завод за општу и неорганску хемију Технолошко-металуршког факултета
Универзитета у Београду, 11001 Београд

Синтетизован је нови полицентрични комплекс $[\text{Cu}(\text{en})_2[\text{Cu}(\text{phthal})_2]$ [en=етилендиамин, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$; phthal=фталатни анјон, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2^{2-}$] реакцијом воденог раствора $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ јона и метастабилног воденог раствора $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{phthal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, на температурама од 20—80°.

Састав једињења утврђен је хемијском анализом и инфрацрвеном спектроскопијом. Једињење кристалише у моноклиничном кристалном систему. Аналогна реакција између раствора $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ и $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{phthal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ такође води настанку $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cu}(\text{phthal})_2]$.

(Примљено 19. децембра 1978)

REFERENCES

1. A. F. Garito, A. J. Heeger, *Accounts Chem. Res.*, **7**, 232 (1974); I. F. Shchegolev, *Phys. Status Solidi A*, **12**, 9 (1972)
2. Z. G. Soos, D. J. Klein, „*Molecular Associations*“, Academic Press, New York 1975, Ch. 1; H. J. Keller, „*Low-dimensional cooperative phenomena*“, Plenum Press, New York, 1975; C. S. Schramm, D. R. Stojaković, B. M. Hoffman, T. J. Marks, *Science*, **200**, 47 (1978)
3. J. H. Perlstein, *Angew. Chem.*, **89**, 534 (1977); J. S. Miller, A. J. Epstein, *Progr. Inorg. Chem.*, **20**, 1 (1976)
4. „*Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Kupfer*“, Teil B — Lieferung 2, System — Nummer 60, Verlag Chemie, Weinheim 1961, p. 749
5. I. Krstanović, Đ. Stojaković, S. Radosavljević, to be published.

НОВА АДИЦИОНА ЈЕДИЊЕЊА АЛУМИНИЈУМ-ХЛОРИДА И ТРИАЛКИЛ ФОСФИН-ОКСИДА

СЛОБОДАН Д. РАДОСАВЉЕВИЋ И ДЕЈАН Д. ПОЛЕТИ

*Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду и Институт за хемију,
технолозију и металургију, 11001 Београд*

(Примљено 28. децембра 1978)

Алуминијум-хлорид је једна од најпознатијих Луисових киселина и због те особине коришћен је при синтези великог броја адиционих једињења са Луисовим базама, најчешће типа O — донора¹. Са етрима, на пример, алуминијум-хлорид гради стабилна адициона једињења, као што су: $Cl_3Al \cdot O(C_6H_5)_2$ и $Cl_3Al \cdot O(CH_3)_2$ ^{2,3}. Један од начина синтезе оваквих једињења је додавање Луисове киселине у суспензију алуминијум-хлорида у бензолу ($AlCl_3$ се овде налази у облику димерног халогенида, Al_2Cl_6), при чему се растворљивост алуминијум-хлорида повећава услед стварања адиционог једињења растворног у бензолу⁴.

Фосфорил- и тиофосфорил-халогениди, као и њихови органски деривати су релативно јаке Луисове киселине које формирају адициону везу преко једног од слободних електронских парова кисеоника, односно сумпора. Запажено је да јачина ових база опада у низу $R_3PO > Cl_3PO > Cl_3PS$ ^{5,6}. У литератури је описано неколико једињења алуминијум-хлорида и фосфорил-хлорида са молским односима 1:1, 1:2, и 1:6⁷.

Још 1906. год. синтетизована су нека адициона једињења неорганских соли и триалкилфосфин-оксида⁸, међутим, тек у новије време налазимо на низ адиционих једињења алуминијум-хлорида, где се као Луисове базе појављују делимично или потпуно супституисани фенилфосфин-сулфиди⁹, трифенилфосфин-оксид¹⁰ и неки фосфати, као $(n-C_4H_9O)_2PO$ ¹¹.

У доступној литератури не постоје подаци о једињењима типа $Cl_3Al \cdot OPR_3$, где су R метил, етил или бутил радикали. У току њихове синтезе дошли смо и на нову идеју да при синтези у бензолу пратимо ток реакције помоћу индикатора — метилвиолета за кога је познато да даје упадљиву промену боје у растворима Луисових киселина и база.

При мешању старских раствора алуминијум-хлорида и триметилфосфин-оксида без приметне топлоте реакције настаје бели талог. Анализа је показала да је добијено једињење етерат, формуле $Cl_3Al \cdot OP(CH_3)_3 \cdot O(C_6H_5)_2$. Ова појава је доста честа када се синтеза врши у етру. Једињење је стабилно до 150° и при даљем загревању се распада уз отпуштање етра. Као продукт се добија једињење $Cl_3Al \cdot OP(CH_3)_3$, тачке топљења 160° .

Једињење $Cl_3Al \cdot OP(CH_3)_3$ може се добити и директном синтезом из полазних реактанта без присуства растварача. Реакције се одиграва на око 95° . После хлађења добија се бели прах, тачке топљења 159 — 162° .

Чињеница да се у етру као растварачу добија једињење са једним молекулом етра везаним у молекулу адиционог једињења, навела нас је да покушамо синтезу у бензолу на начин описан у литератури⁴. Алуминијум-хлорид је суспендован у бензолу и у суспензију је укапаван бензолски раствор триметил- односно трибутилфосфин-оксида до промене боје метилвиолета из жуте (кисели облик, тј. вишак $AlCl_3$) у плаву (базни облик, тј. вишак фосфин-оксида). Завршетак реакције праћен је потпуним растварањем $AlCl_3$ у тренутку додатка стехиометријске количине фосфин-оксида, тако да се добија бистар раствор. Додатак вишка фосфин-оксида доводи до стварања талоба недефинисаног састава, који вероватно садржи више од једног молекула фосфин-оксида по једном молекулу алуминијум-хлорида.

Једињења синтетисана у бензолу нису издвајана из раствора, јер су коришћена за даље синтезе.

Све синтезе вршене су у инертној атмосфери сувог азота. Растварачи су пре употребе сушени и дестилисани, а реактанти су пречишћавани и сушени на одговарајући начин. Карактеризација добијених једињења

је вршена волуметријским одређивањем алуминијума (комплексометријски) и хлора (по Volhard-у).

Добијена једињења су хигроскопна, али мање од реактанта. Ово је последица повећања координационог броја алумини-

јума. Међутим, присуство воде доводи до распадања једињења, па то омета припрему узорка за ИЦ спектроскопску анализу, чиме би се извршила даља карактеризација једињења. Даља испитивања су у току.

S U M M A R Y

NEW ADDITION COMPOUNDS OF ALUMINIUM CHLORIDE AND TRIALKYLPHOSPHINE OXIDE

SLOBODAN D. RADOSAVLJEVIĆ and DEJAN D. POLETI

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

New compounds of the type $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{OPR}_3$ have been synthesized. $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ can be obtained by mixing ethereal solutions of AlCl_3 and $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$. Heating of this product yielded $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$. The

latter has also been synthesized by a direct method (without any solvent). When preparations were carried out in benzene solutions, methyl violet was used to indicate the end of the reaction.

(Received 28 December 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Gmelin, „*Handbuch der anorganischen Chemie, Aluminium*“, Syst. No 35, Teil B, Verlag Chemie, Weinheim, 1933 (Nachdruck 1953), str. 213
2. P. Hagenmüller, J. Rouxel, *Compt. Rend.*, **247**, 1623 (1958)
3. W. Menzel, M. Froenlich, *Chem. Ber.*, **75B**, 1055 (1942)
4. J. R. Bercaw, A. B. Garrett, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1841 (1956)
5. W. Van der Weer, F. T. Jellinek, *Rec. Trav. Chim.*, **84**, 4651 (1968)
6. P. O. Kinel, J. Lindquist, M. Zackrisson, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 190 (1959)
7. W. L. Greenveld, A. P. Zuur, *Rec. Trav. Chim.*, **76**, 1005 (1957)
8. R. Pickard, J. Kenyon, *J. Chem. Soc., Trans.*, 1906, 262
9. L. Maier, *Z. Anorg. Chem.*, **345**, 29 (1966)
10. W. Van der Weer, F. Jellinek, *Rec. Trav. Chim.*, **85**, 842 (1966)
11. C. M. Mikulski, L. L. Pytlevsky, N. M. Karayanis, *Inorg. Chem.*, **14**, 1559 (1975)

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

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

L'abonnement annuel à la revue est 50,00 \$ U. S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga“, B. p. 36, 11001 Belgrade, Yougoslavie

The Bulletin de la Société chimique Beograd publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 50.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga“, P. O. Box 36, 11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемичког друштва Београд“ публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Сlobодан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 50 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Югословенская книга“, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550. 11001 Beograd

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

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

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČEĽAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIĆO, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠEĆRANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VBLIČKOVIĆ

Editeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnegie, B. p. 462. YU-11001 Belgrade

САДРЖАЈ

* <i>М. Мишић-Вуковић, Ђ. Димитријевић и Ж. Тадић</i> : Синтеза неких карбоксиметил супституисаних 2-карбоксипиридин N-оксида	237
* <i>М. Стефановић, Љ. Крстић и С. Младеновић</i> : Циклизација 2-метил-3,4-дифенил-3-бутен-2-ола са полифосфорном киселином	243
* <i>И. В. Мишовић, М. М. Мојашевић, К. М. Поповић и Ј. И. Трбојевић</i> : Транспозиција 17-кетостероида у 16-кето-17 β -ацетокси деривате под благим условима	249
* <i>М. Басић и Ј. А. Јовановић</i> : Анализа неосапуњивог дела биљних уља	257
* <i>М. В. Шушић и Н. А. Петрановић</i> : Електродни процеси нитратних и халогенидних инклузионих комплекса зеолита А на платинским електродама	265
* <i>Н. Б. Милић и G. El Kass</i> : Хидролиза уранил-јона у калијум-хлоридној средини	275
* <i>В. И. Срданов и Д. С. Пешић</i> : Апсорпциони спектар Ag ₂ молекула у блиској ултравиолетној области	281
* <i>Р. Н. Пауновић, Б. Д. Шкрбић, Д. Н. Мишчевић и А. Ш. Толић</i> : Селекција константи у BWR једначини стања и њеним модификацијама за израчунавање равнотеже пара — течност у смешама природног гаса	291
<i>Р. П. Игов</i> : Кинетичко одређивање ултрамикро количина Cu(II)	297
<i>В. Ч. Шћепаковић, С. Р. Радосављевић и С. Р. Маринковић</i> : Добијање хексафлуорофератне киселине	303
* <i>Ђ. Р. Стојаковић и С. Д. Радосављевић</i> : Планарна координација у јонским кристалима: бис(етиленадиамино)бакар(II)-дифталокупрат(II) (Претходно саопштење)	309
<i>С. Д. Радосављевић и Д. Д. Пољети</i> : Нова адациона једињења алуминијум-хлорида и триалкилфосфинооксида (Претходно саопштење:)	311

* На енглеском језику

CONTENTS

<i>M. Mišić-Vuković, Đ. Dimitrijević and Ž. Tadić</i> : Synthesis of some methoxycarbonyl 2-carboxypyridine N-oxides	237
<i>M. Stefanović, Lj. Krstić and S. Mladenović</i> : PPA cyclization of 2-methyl-3,4-diphenyl-3-buten-2-ol	243
<i>I. V. Mičović, M. M. Mojašević, K. M. Popović and J. I. Trbojević</i> : Transposition of 17-keto steroids into 16-keto-17 β -acetates under mild conditions	249
<i>M. Bastić and J. A. Jovanović</i> : Analysis of unsaponifiable matter in vegetable oils	257
<i>M. V. Šušić and N. A. Petranović</i> : Electrode processes of nitrate and halide inclusion complexes of a type A zeolite on platinum electrodes	265
<i>N. B. Milić and G. El Kass</i> : Hydrolysis of the uranyl ion in a potassium chloride medium	275
<i>V. I. Srdanov and D. S. Pešić</i> : Electronic spectrum of Ag ₂ molecule in the near ultraviolet region	281
<i>R. N. Paunović, B. D. Škrbić, D. N. Miškević and A. Š. Tolić</i> : Selection of constants in the BWR equation and its modifications for calculation of vapour — liquid equilibria in mixtures of natural gas	291
* <i>R. P. Igov</i> : Kinetic determination of ultramicro amounts of Cu (II)	297
* <i>V. Č. Šćepanović, S. D. Radosavljević and S. R. Marinković</i> : Synthesis of hexafluoroferric acid	303
<i>D. R. Stojaković and S. D. Radosavljević</i> : Planar coordination in ionic solids: bis ethylenediamino copper(II)-diphtalocuprate(II) (Preliminary communication)	309
* <i>S. D. Radosavljević and D. D. Poletić</i> : New addition compounds of aluminium chloride and trialkylphosphine oxide (Preliminary communication)	311

* In Serbo-Croatian with English abstracts

Phys. Sci.

QD

1

577

GHDBAX 44 (5) 313-322 (1979)

YU-ISSN 0017-0468

Српско хемичко друштво

DOCUMENTA CHEMICA JUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 44 VOLUME

СВЕСКА 5 NO

PHYSICAL SCIENCE

MAR 13 1980

LIBRARY



1979

*Гласник Хеміјскої друштва Београд је іласило Српскої хеміјскої друштва и једновременно научни часопис за теоријску и примењену хеміју Универзитетскій у Београду, Новом Саду и Крајувцу и Института за хеміју, техноло-
гију и металургију, Београд. Део шроикова шиламања часописа іокривен је
дојрносима Републике заједнице науке Србије и Самоуправе штересна за-
једнице за научни рад Војводине*

Гласник Хеміјског друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хеміје на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хеміју, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 80,00 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 400,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР

Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, Д. ДЕЛИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХА-
ИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ,
Љ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРА-
ЖИЋ, С. БОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-БУРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦИ, У. МИОЧИЋ, А. МУК,
М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАТИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ,
А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТИЋИЋ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАП и В. ПЕЋЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хеміјско друштво, Карнегијева 4/III, п.пр. 462, 11001 Београд

COMPOSITION OF STEROL FRACTIONS IN SOME VEGETABLE OILS

JOVAN A. JOVANOVIĆ and MILAN BASTIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

(Received 24 January 1979)

The sterol fractions separated by thin-layer chromatography from the unsaponifiables of sunflower, rapeseed, olive, and soybean oils were analysed by gas liquid chromatography and combined gas liquid chromatography-mass spectrometry. Among the known sterols, 17 components have been found which were hitherto unidentified in sterol fractions of vegetable oils. Seven of them could be identified as 24-methylcholest-7-en-3 β -ol (in sunflower oil), 24-methyl- $\Delta^{5,22}$ -cholestatrien-7-one,³ 24-methyl- $\Delta^{5,6}$ -cholestadien-7-one (in rapeseed oil), $\Delta^{5,6}$ -sitostadien-7-one (in rapeseed and olive oils), stigmasta-4-en-3-one (in rapeseed, olive and soybean oil), $\Delta^{5,7,9(11),22}$ -ergostatetraen-3 β -ol (in olive oil) and „vernosterol“ (in soybean oil). On the basis of mass spectra data to 3 of them were ascribed the following tentative structures: $\Delta^{3,5,7}$ -24-methylcholestan, $\Delta^{3,5,7}$ -stigmastatriene and $\Delta^{5,22,24}$ -cholestatrien-3 β -ol (in rapeseed oil). Seven components remained unidentified.

Recently, the sterol composition of 4-desmethylsterol fractions of some vegetable oils has been analysed¹⁻⁶. Δ^5 -Sterols, such as stigmasterol, campesterol, β -sitosterol and Δ^5 -avenasterol were found to be the major components of the 4-desmethylsterol fraction of most vegetable oils investigated, while pumpkin seed oil sterols consisted mainly of Δ^7 -sterols, i.e. of α -spinasterol, Δ^7 -stigmasterol and Δ^7 -avenasterol⁶.

Analysing the 4-desmethylsterol fraction of some Yugoslav vegetable oils by gas liquid chromatography on a glass capillary column we concluded however that numerous components of this fraction still remained unidentified. In the present study the 4-desmethylsterol fractions of unsaponifiable matter of sunflower, rapeseed, olive and soybean oils have been investigated by a glass capillary column gas-liquid chromatography combined with mass spectrometer and computer.

The following trivial names are used in this paper: Cholesterol=cholest-5-en-3 β -ol, Campesterol=(24R)-24-methylcholest-5-en-3 β -ol, Stigmasterol=(24S)-24-ethylcholesta-5,22-dien-3 β -ol, 24-methylcholest-7-enol=24-methylcholest-7-en-3 β -ol, β -sitosterol=(24R)-24-ethylcholest-5-en-3 β -ol, Brassicasterol=(24R)-24-methylcholesta-5,22-dien-3 β -ol, Δ^7 -stigmasterol=24-ethylcholest-7-en-3 β -ol, Δ^7 -7-en-3 β -ol, Δ^7 -avenasterol=(24Z)-24-ethylidenecholest-7-en-3 β -ol, Δ^5 -avenasterol=(24Z)-24-ethylidenecholest-5-en-3 β -ol, and „Vernosterol“=5 α -stigmasta 8(14),15,24(28)-trien-3 β -ol.

EXPERIMENTAL

Materials:

- Crude, unrefined sunflower oil, taken from Banat, Serbia, 1975 crop;
- Crude, unrefined rapeseed oil from East Slavonia, 1974 crop;
- Crude, unrefined olive oil, 1975 crop, from the Island of Korčula, „Lastovka“ brand, from Blato and Vela Luka;

— Soybean seeds, taken from the vicinity of Lazarevac, Serbia, were prepared by Soxhlet extraction in laboratory conditions, with methylene chloride.

Authentic specimens of a 4-desmethylsterol fraction consisting of campesterol, stigmasterol and β -sitosterol were supplied by the Riken Vitamin Oil Co., Tokyo, Japan. Cholesterol was supplied by Fluka AG, Buch SG, and brassicasterol was supplied by Prof. T. Matsumoto (College of Science and Technology, Nihon University, Japan).

Saponification. The oil (100 g) in 1000 ml alcoholic 1.0 *N* potassium hydroxide was refluxed for one hour under nitrogen. The reaction mixture was diluted with 2000 ml of distilled water and the unsaponifiables were extracted with one 1000 ml portion and three 800 ml portions of diethyl ether (DEE). The DEE extracts were combined, washed three times with 700 ml of distilled water and dried over anhydrous sodium sulphate, and the DEE was removed by evaporation under nitrogen.

Thin-layer chromatography. The unsaponifiables were fractionated on 20 × 20 cm plates, coated with an alkaline modification (0.2 *N* KOH) of Silica Gel G. A sample of 30 mg was uniformly applied along a line 1.5 cm from one edge of the plate and developed with a hexane — diethyl ether mixture (1:1) for sixty minutes. The plate was sprayed with 0.2% of 2,7-dichlorofluorescein solution in ethanol, and the bands were observed under UV light. Five separate zones containing 4-desmethylsterols, 4,4-dimethylsterols (triterpene alcohols), 4-monomethylsterols, tocopherols and hydrocarbons with squalene were cut off and quantitatively extracted with diethyl ether.

Gas-liquid chromatography. Gas-liquid chromatography (GLC) in a glass capillary column was performed on a 2101 AC Carlo-Erba instrument with the glass capillary column of 40 m × 0.3 mm ID, coated with SE-30, programmed at 2°/min from 250° to 300°, with He as a carrier gas (1.5 ml/min) and with a flame ionization detector (H_2 10 ml/min, air 30 ml/min). The injection temperature was 280°. Under these conditions the retention time of β -sitosterol was 46.16 min. RRT is expressed by the ratio of the retention time for the substances under examination to the retention time for β -sitosterol in this paper. Peak area percentages of each chromatogram are calculated by approximating the total area to 100%, by the use of an electron integrator (Auto Lab System).

Gas chromatograms were obtained on the Varian A-25 recorder with recorder speed of 0.5 cm/min. Retention indices were determined using *n*-alkanes (C_{18} — C_{22}) at initial temperature of 150° programmed at 2°/min. The sterols were distinguished as free alcohols and TMS-derivatives.

Combined gas chromatography — mass spectrometry — computer* The analyses were performed on a LKB 2091 gas chromatograph — mass spectrometer combination (GC—MS), equipped with a LKB 2130 computer system (PDP 11-OJ Digital Equipment Corporation). The gas chromatograph was fitted with a 30 m × 0.4 mm ID glass capillary column coated with SE-30. Working conditions: temperature program 250—300°/2°/min, carrier gas He, ionization source 275°, ionization voltage 70 eV, total ionic current 20 eV.

RESULTS AND DISCUSSION

Sterol fraction of sunflower oil

Figure 1 shows the gas chromatogram of the TLC fraction obtained on the capillary column SE-30 (40 m). It amounted to 48 per cent of unsaponifiable matter, that is 0.38 per cent of oil. Peaks 1, 2, 3, 6 (Fig. 1) were identified on the basis of their mass spectra and identical GC-indices with authentic samples. The mass spectrum of component 5 was not sufficiently clear for identification. On the basis of methylene indices and mass spectra of free sterols and their TMS-derivatives components 7, 8 and 9 in Fig. 1 were identified as Δ^5 -avenasterol^{3,7,9}, Δ^7 -

* We performed GC and GC-MS-C analyses in the laboratories of Prof. G. Spiteller, University of Bayreuth, F. R. Germany.

-stigmasterol³ and Δ^7 -avenasterol^{1,7,9}. A discussion of their mass spectra was given in one of our previous papers⁶.

Component 4 showed the following mass spectrum considering m/e values above 200 (the base peak in the entire spectrum was the fragment m/e 55, instead of fragment m/e 255 which had the relative intensity 38%): m/e — 400 (62%, M^+), 385 (31%), 382 (10%), 367 (17%), 273 (39%), 255 (100%), 246 (25%), 231 (51%), 229 (43%), 227 (18%), 215 (16%), 213 (38%).

Fragments m/e 213, 229 and 255 point to Δ^7 -sterol^{10,11}. The fragment m/e 246 occurs in the spectra of Δ^7 -sterol and originates from the loss of the side chain and the fragmentation of ring D¹². Some authors consider it typical for Δ^7 -sterol¹³⁻¹⁵. Basically the same mass spectrum with the relative intensity differences less than 10% was given for 24-methylcholest-7-en-3 β -ol^{3,6}. This sterol has not been found in the sterol fraction of sunflower oil until now.

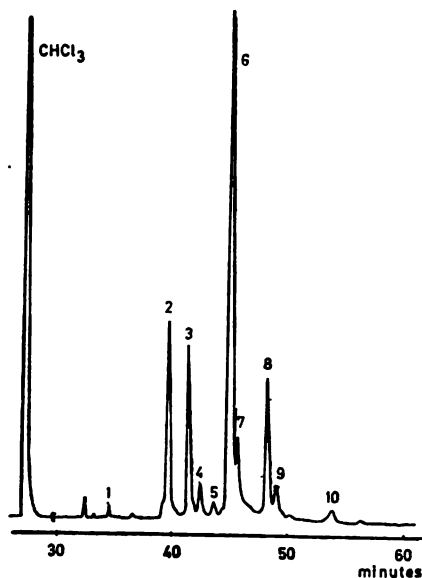


Fig. 1. Gas chromatogram of sterol fraction in sunflower oil. 1. cholesterol; 2. campesterol; 3. stigmasterol; 4. 24-methylcholest-7-enol; 5. unidentified; 6. β -sitosterol; 7. Δ^5 -avenasterol; 8. Δ^7 -stigmasterol; 9. Δ^7 -avenasterol; 10. $\Delta^{7,9(11),24(28)}$ -stigmasteratrienol.

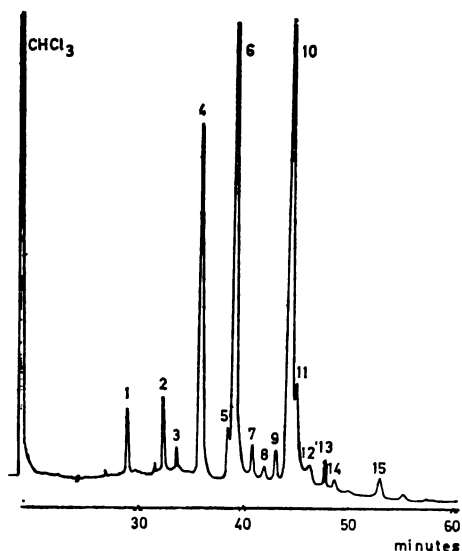


Fig. 2. Gas chromatogram of sterol fraction in rapeseed oil. 1. 24-methyl- $\Delta^{3,5,7}$ -cholestatrien; 2. $\Delta^{3,5,7}$ -stigmasteratrien; 3. cholesterol; 4. brassicasterol; 5. unidentified; 6. campesterol; 7. 24-methyl- $\Delta^{3,5,22}$ -cholestatrien-7-one; 8. $\Delta^{5,22,24}$ -cholestatrien-3 β -ol; 9. 24-methyl- $\Delta^{3,5}$ -cholestadien-7-one; 10. β -sitosterol; 11. Δ^5 -avenasterol; 12. Δ^7 -stigmasterol; 13. $\Delta^{3,5}$ -sitostadien-7-one; 14. stigmasta-4-en-3-one; 15. unidentified.

Component 10 showed the mass spectrum of poor quality with M^+410 and without an intensive ion at m/e 143, which is characteristic of the 3 β -hydroxy- $\Delta^{5,7}$ -system. In the spectrum were present the fragments m/e 312, 294 and 279 which are a characteristic of sterols containing $\Delta^{25(28)}$ -double bonds^{7,16,17}. All this indicates that it could be $-\Delta^{7,9(11),24(28)}$ -stigmasteratrienol which had already been discovered

by Schiller and Homberg in the sterol fraction of sunflower oil (about 0.3%)¹⁸. Seher and Vogel¹⁹ did not find this component because it was probably covered by Δ^7 -avenasterol

Sterol fraction of rapeseed oil

Figure 2 shown the gas chromatogram of the TLC fraction obtained on the capillary column (40 m). It amounted to 66 per cent of unsaponifiable matter, i.e. 0.65 per cent of oil. Peaks 3, 4, 6 and 10 were identified on the basis of their mass spectra and the same GC-indices with authentic samples as cholesterol, brassicasterol, campesterol and β -sitosterol. The mass spectra of components 5 and 15 were of poor quality and therefore unsuitable for interpretation.

Component 1 showed the following mass spectrum considering m/e values above 100 (all fragments above m/e 200 are given; in the range between m/e 100 and 200 all fragments with an intensity greater than 15% are given): m/e — 380 (83%, M^+), 365 (13%), 261 (32%), 253 (10%), 211 (19%), 177 (19%), 171 (16%), 165 (19%), 163 (28%), 158 (41%), 149 (38%), 143 (86%), 141 (41%), 135 (100%), 131 (32%), 128 (40%), 121 (22%), 119 (62%), 117 (33%), 109 (25%), 107 (25%), 105 (57%).

The absence of fragments M-18 and M-33 points out that there is no hydroxy function in the molecule. As this component was isolated with the sterol fraction, dehydration must have taken place in the gas chromatograph. Fragment m/e 253 (M — side chain) indicates that the side chain is made of 9 C atoms and that the three double bonds are located in the ring part of the skeleton. Fragment m/e 211, which results from the loss of the side chain and part of ring D, points to the $\Delta^{3,5,7}$ steroid system. On the basis of this data component 1 was identified tentatively as $\Delta^{3,5,7}$ -24-methylcholestan.

Component 2 showed a mass spectrum very similar to that of component 1. M^+ 394 indicates that it has one methyl group more. The key differences m/e 275 (M — 119), 253 (M — 141), 211 (M — 183), as well as the fragments m/e 158, 143, 135 (100%), indicate that the side chain is composed of 10 C atoms and that an ethyl group is most likely at C-24. Consequently component 2 could be identified tentatively as $\Delta^{3,5,7}$ -stigmastatriene.

Component 8 showed a following mass spectrum considering m/e values above 200 (all fragments above m/e 300 are given; in the range between m/e 200 and 300 only fragments with relative intensities greater than 10% are given): m/e — 382 (100%, M^+), 367 (33%), 274 (32%), 261 (31%), 255 (18%), 228 (10%), 213 (21%).

The mass spectrum points to the structure of cholesterol, with two double bonds in the side chain, most probably in positions 22 and 24. We, therefore, consider that component 8 is most likely $\Delta^{5,22,24}$ -cholestatrien- 3β -ol.

Components 1, 2 and 8 had been undiscovered before in vegetable oils.

Components 7, 9 and 13 were identified as 24-methyl- $\Delta^{3,5,22}$ -cholestatrien-7-one, 24-methyl- $\Delta^{3,5}$ -cholestadien-7-one, and $\Delta^{3,5}$ -sitostadien-7-one. Their identification has been described in one of our previous papers²⁰. So far they have not been found in the sterol fractions of vegetable oils, and they are probably oxidation products of brassicasterol, campesterol and β -sitosterol which are the main components of the sterol fraction of rapeseed oil. We believe that these

7-keto-steroids are not artefacts, since in other oils having large amounts of β -sitosterol no presence of $\Delta^{3,5}$ -sitostadien-7-one was ascertained.

Component 14 showed the following mass spectrum considering m/e values above 120 (above m/e 300 all peaks present in the spectrum are given; in the range between m/e 120 and 300 only fragments with relative intensities greater than 10% are given): m/e — 412 (26%, M^+), 397 (12%), 381 (3%), 370 (10%), 355 (3%), 327 (6%), 314 (6%), 289 (19%), 271 (14%), 244 (10%), 229 (43%), 211 (13%), 187 (18%), 174 (21%), 163 (17%), 161 (19%), 159 (18%), 149 (24%), 147 (37%), 145 (23%), 137 (19%), 135 (30%), 131 (18%), 124 (100%), 121 (34%).

Basically the same mass spectrum was given for stigmasta-4-en-3-one²¹. Consequently component 14 was considered to be stigmasta-4-en-3-one which hitherto was not found in rapeseed oil.

Sterol fraction of olive oil

Figure 3 shows the gas chromatogram of TLC fraction obtained on the capillary column (40 m). It amounted to 13 per cent of unsaponifiable matter, i.e. 0.20 per cent of oil.

Components 2, 3, 5 and 7 showed identical mass spectra and GC-indices as campesterol, stigmasterol, β -sitosterol and Δ^5 -avenasterol.

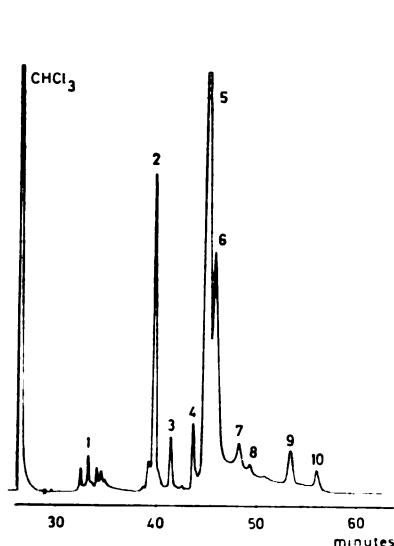


Fig. 3. Gas chromatogram of sterol fraction in olive oil. 1. $\Delta^{5,7,9(11),22}$ -ergostatetraen-3 β -ol; 2. campesterol; 3. stigmasterol; 4. unidentified; 5. β -sitosterol; 6. Δ^5 -avenasterol; 7. $\Delta^{3,5}$ -sitostadien-7-one; 8. unidentified; 9. stigmast-4-en-3-one; 10. unidentified.

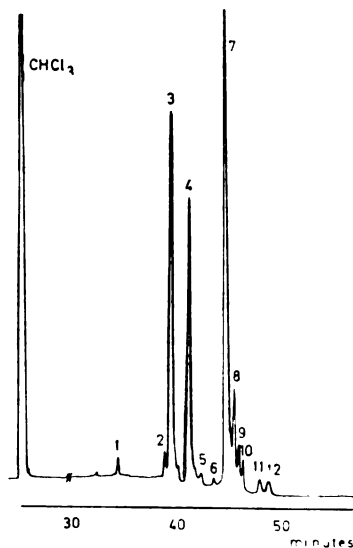


Fig. 4. Gas chromatogram of sterol fraction in soybean oil. 1. cholesterol; 2. unidentified; 3. campesterol; 4. stigmasterol; 5. unidentified; 6. unidentified; 7. β -sitosterol; 8. Δ^5 -avenasterol; 9. Δ^7 -stigmasterol; 10. Δ^7 -avenasterol; 11. stigmasta-4-en-3-one; 12. „vernosterol“.

In this fraction β -sitosterol (peak 5) was prevalent (85 per cent). Δ^5 -avenasterol (peak 6) was present in considerably larger quantity than in other oils in which is usually found in traces.

Component 7 showed identical mass spectrum as $\Delta^{3,5}$ -sitostadiene-7-one^{22,28}. It was identical with component 13 in the sterol fraction of rapeseed oil.

Component 9 showed an identical mass spectrum as component 14 in the sterol fraction of rapeseed oil. Hence it was identified as stigmasta-4-en-3-one.

Component 1 showed a following mass spectrum (above m/e 250 all peaks present in the spectrum are given, under 200 only fragments with relative intensities greater than 10% are given): m/e — 394 (30%, M^+), 376 (37%), 361 (10%), 333 (8%), 291 (7%), 277 (6%), 269 (5%), 267 (8%), 265 (5%), 251 (100%), 225 (12%), 209 (23%), 195 (22%), 179 (14%), 155 (15%), 141 (10%), 125 (13%), 107 (9%), 95 (18%), 81 (38%), 69 (78%), 55 (62%).

An identical mass spectrum was given for $\Delta^{5,7,9(11)22}$ -ergostatetraen-3 β -ol²⁴, found in a sort of mushroom. Hence component 1 was given the same structure. Components 1, 7 and 9 had been undiscovered before in olive oil.

No presence of Δ^7 -stigmastenol and Δ^7 -avenasterol was observed which is contrary to the work of Itoh *et al.*¹. Components 4, 8 and 10 could not be identified. Component 10 showed the same mass spectrum as the unidentified component 15 in rapeseed oil.

Sterol fraction of soybean oil

Figure 4 shows the gas chromatogram of the TLC fraction obtained on a glass capillary column SE-30 (40 m). It amounted to 40 per cent of unsaponifiable matter, i.e. 0.55 per cent of oil. Peaks 1,3,4,7,8,9 and 10 were identified as in the case of sterol fractions of sunflower oil as cholesterol, campesterol, stigmasterol, β -sitosterol, Δ^5 -avenasterol, Δ^7 -stigmastenol and Δ^7 -avenasterol. The mass spectra of components 2, 5 and 6 were of poor quality and therefore unsuitable for interpretation. Component 6 showed the same mass spectrum as the unidentified component 4 in olive oil. Component 11 was identified on the basis of mass spectra identity as stigmasta-4-en-3-one²¹. It is discovered for the first time in the sterol fraction of soybean oil.

Component 12 showed the following mass spectrum considering m/e values above 250 (the base peak in the entire spectrum was the fragment m/e 43): m/e — 410 (100%, M^+), 395 (18%), 367 (6%), 314 (14%), 297 (38%), 285 (15%), 271 (29%), 255 (17%).

Basically the same mass spectrum was given for „vernosterol“, which was isolated from the seed oil of *Vernonia Authelminitica*, the Compositae family, a member of which is also sunflower²⁵. Consequently the structure of „vernosterol“ has been ascribed to component 12.

The quantitative compositions of sterol fractions of investigated oils are presented in Table I. For each component are given RRT values based on RT of β -sitosterol and methylene indices.

β -Sitosterol is the main component of the sterol fraction in all investigated oils. Campesterol and Δ^5 -avenasterol were found in all the oils examined. Stigmasterol was found in major amount only in sunflower and soybean oils. Investigated oil samples showed following characteristics of sterol composition: high content of Δ^7 -stigmastenol in sunflower oil; high content of brassicasterol in rapeseed oil; in olive oil a high percentage of β -sitosterol was prevalent (85 per cent); the

presence of „vernosterol“ and relative high quantity of campesterol, stigmasterol and β -sitosterol in soybean oil.

On the basis of this characteristics it is evident that the composition of the oils investigated in this work could be done. However, in order to obtain reliable „fingerprints“ of each oil it should be necessary to extend the investigation to sam-

Table I
Compositions (%) of Sterol Fractions of 4 Vegetable Oils

Sterols	RRT ^a of individual sterols	Methylene indices ^b	Sunflower oil	Rapeseed oil	Olive oil	Soybean oil
24-methyl- $\Delta^{3,5,7}$ -cholestatrien	0.657	29.35		2		
$\Delta^{3,5,7}$ -stigmasterien	0.735	30.40		2		
cholesterol	0.764	31.28	tr	tr		0.5
$\Delta^{5,7,9(11),22}$ -ergostatetraen-3 β -ol	0.772	31.60				tr
brassicasterol	0.851	31.80		9		
campesterol	0.883	32.36	7.1	23	3	23
stigmasterol	0.919	32.68	8.2		0.5	19
24-methyl- $\Delta^{3,5,22}$ -cholestatrien-7-one	0.920	32.72		1		
24-methylcholest-7-en-3 β -ol	0.945	32.85	1.8			
$\Delta^{5,22,24}$ -cholestatrien-3 β -ol	0.946	32.98		0.5		
24-methyl- $\Delta^{3,5}$ -cholestadien-7-one	0.974	33.18		1		
β -sitosterol	1.00	33.38	68.4	55	85	48
Δ^5 -avenasterol	1.013	33.68	2.2	1.5	8	3
Δ^7 -stigmasterol	1.067	33.85	11.2	1		1
Δ^7 -avenasterol	1.089	34.05	0.5			1.5
$\Delta^{3,5}$ -sitostadien-7-one	1.095	34.32		1	0.3	
stigmasta-4-en-3-one	1.12	34.50		tr	0.5	2
$\Delta^{7,9(11),24(28)}$ -stigmasterienol	1.201	34.62	tr			
"vernosterol"	1.204	34.86				2

- a) Relative retention time for β -sitosterol (retention time 46'10") taken as 1.00;
- b) Methylene indices are determined graphically on the basis of retention by linear interpolation between the values for neighbouring n-paraffins

ples from other parts of the world. The results published so far¹⁻⁶, show that the composition does not markedly depend on the region of the cultivation and consequently the sterol fraction could be accepted as a sound characteristic of the oil.

Acknowledgements. This work was supported by the Republican Association of Science, SR Serbia, Yugoslavia.

ИЗВОД

САСТАВ СТЕРОЛНЕ ФРАКЦИЈЕ НЕКИХ БИЉНИХ УЉА

ЈОВАН А. ЈОВАНОВИЋ и МИЛАН БАСТИЋ

Технолошко-медицунски факултет Универзитета у Београду

Стерољне фракције издвојене хроматографијом на танком слоју из неосапунивог дела уља сунцокрета, уљане репице, маслине и соје анализирани су гасном хроматографијом и комбинацијом гасна хроматографија — масена спектрометрија. Поред већ познатих стерола нађено је 17 компонената које до сада нису биле идентификоване у стеролној фракцији биљних уља. 7 од њих су идентификоване као 24-метилхолест-7-ен-3 β -ол (у уљу сунцокрета), 24-метил- $\Delta^{5,22}$ -холестадиен-7-он, 24-метил- $\Delta^{5,6}$ -холестадиен-7-он (у уљу репице, $\Delta^{5,5}$ -ситостадиен-7-он (у уљу репице и маслиновом уљу), стигмаста-4-ен-3-он (у уљима репице, маслине и соје), $\Delta^{5,7,9(11),22}$ -ергостатетраен-3 β -ол (у уљу маслине) и „верностерол“ (у уљу соје). На основу масених спектра за три су дате следеће привремене структуре: $\Delta^{5,5,7}$ -24-метилхолестан, $\Delta^{5,5,7}$ -стигмастатриен и $\Delta^{5,22,24}$ -холестатриен-3 β -ол (у уљу репице). 7 компонената је остало неидентификовано.

(Примљено 24. јануара 1979)

REFERENCES

1. T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **50**, 122 (1973)
2. T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Ibid*, **50**, 300 (1973)
3. T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Lipids*, **9**, 173 (1974)
4. T. M. Jeong, T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Ibid*, **9**, 921 (1974)
5. T. M. Jeong, T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Ibid*, **10**, 634 (1975)
6. M. Bastić, Lj. Bastić, J. A. Jovanović, G. Spiteller, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **54**, 525 (1977)
7. C. W. Brooks, B. A. Knight, W. Sucrow, A. Raduchel, *Steroids*, **20**, 487 (1972)
8. P. W. Parodi, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **52**, 345 (1975)
9. W. Sucrow, *Tetrahedron Letters*, **20**, 2443 (1972)
10. C. W. Brooks, R. C. Horning, J. S. Young, *Lipids*, **3**, 391 (1960)
11. C. W. Brooks, R. C. Henderson, W. Steel, *Biochim. Biophys. Acta*, **206**, 431 (1973)
12. B. A. Knight, *J. Gas Chromatogr.*, **5**, 272 (1967)
13. J. Clark-Lewis, I. Dainis, *Australian J. Chem.*, **20**, 1961 (1967)
14. N. S. Vulfson, V. G. Zaikin, *Usp. Khim.*, **42**, 625 (1973)
15. Ze'ev Zaretskii, „*Mass Spectrometry of Steroids*“, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 1976
16. J. B. Bergman, O. Lingren, C. M. Svahn, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 1961 (1965)
17. P. Benveniste, L. Hirth, G. Ourisson, *Phytochemistry*, **5**, 45 (1966)
18. A. Schiller, E. Homberg, *Fette Seifen Anstrichmittel*, **74**, 261 (1972)
19. A. Seher, H. Vogel, *Ibid.*, **78**, 106 (1976)
20. Š. Djarmati, M. Bastić, J. A. Jovanović, M. Gašić, M. Spiteller, D. M. Piatak, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **9**, 567 (1978)
21. E. Stenhagen, S. Abrahamsson, F. W. McLafferty, „*Registry of Mass Spectral Data*“, Vol. 4, J. Wiley and Sons, New York 1974, p. 2553
22. *Ibid.*, p. 2546
23. K. Biemann, „*Mass Spectrometry of Organic Chemical Applications*“, McGraw-Hill, New York 1962, p. 344
24. F. J. Hammerschmidt, *Ph. D. Thesis*, Göttingen 1974
25. J. A. Fioriti, M. G. Kolor, R. P. McNaught, *Tetrahedron Letters*, **34**, 2971 (1970).

STEROLS FROM MARINE SPONGE *DISIDEA TUPHA*

NIKOLA P. DOGOVIĆ, MICHAEL SPITELLER*, and MIROSLAV J. GAŠIĆ**

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

(Received 19 March 1979)

The composition of the sterol fraction from the Disideidea sponge *Disidea tupha* was investigated and the results compared with earlier published data for related species.

During the last years the investigation of the composition of sterol mixtures isolated from marine organisms was greatly intensified. The basic reason for such increase of interest seems to be the fact that in many instances the biogenesis of sterols as well as their biological function in marine organisms is still unclear; also, for many organisms it is even not known whether the sterols are *de novo* synthesized or arise from dietary incorporation. Considering the great diversity of structural types of sterols recently isolated from marine organisms it, becomes apparent that in order to establish their origin, a very precise and complete analysis of the composition of sterol mixtures and the isolation of those structurally related types which represent „missing links“ in an anticipated biosynthetic pathway is required¹. The results of such investigations are also helpful in chemotaxonomic classification since it is generally accepted that the sterol composition is characteristic for a given phylum².

From the extensive studies by Cimino, Minale, Fattorusso *et al.*³⁻⁵, information on the chemical composition of numerous Mediterranean sponges belonging to the order Dictyoceratida is already available; however, data on the sterol composition in the family Disideidae are scarce and incomplete.

In the course of our systematic investigation of marine organisms of the Southern Adriatic^{6,7}, we have undertaken a study of several sponges and wish to report on the sterol composition isolated from the species *Disidea tupha*⁸. This brownish-white sponge is usually found in relatively shallow waters in specific biotops.

EXPERIMENTAL

The freshly collected specimens (August, 1977) were homogenized in a blender in a small amount of ethanol, filtered, and the residue extracted with ethyl acetate two more times; the combined extracts were concentrated under reduced pressure to yield the lipid fraction as a dark oil (12 g) which was further partitioned successfully using hexane, carbon tetrachloride and chloroform vs. 10, 25, 35% water in methanol, respectively. The sterols were located in the hexane phase (8.2 g). Column chromatography on silica gel (9:1 benzene-ether) yielded 0.16 g (2%) of sterol fraction which was further examined by GC/MS (TMS-derivatives).

* Institute of Organic Chemistry, University of Bayreuth, F. R. of Germany

** Address for correspondence: Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

Gas liquid chromatographic analyses (GLC) were performed with a 2101 AC Carlo Erba instrument with FID. A glass capillary column (30 m × 0.3 mm ID) coated with SE-30, helium carrier gas (1.5 ml/min), an injector temp. of 280°, and temp. program from 250° to 300° at 2°/min were utilized.

Combined GC-MS analyses were done with an LKB 2091 instrument equipped with an LKB 2130 data system (PDP 11 computer). The same GLC conditions as above were used except the temp. program was conducted from 150° to 300° at 4°/min. The mass spectrometer ionization voltage was 70 eV, and source was maintained at 275°.

Infrared spectra were measured with a Perkin-Elmer 337 spectrometer on KBr pellets, ultraviolet spectra with a Perkin-Elmer 137 instrument, and NMR spectra on a Varian A-60-A instrument.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the gas chromatogram of the mixture of sterol trimethylsilyl derivatives. From this mixture, nine components were identified on the basis of their relative retention times and their characteristic fragmentation patterns in

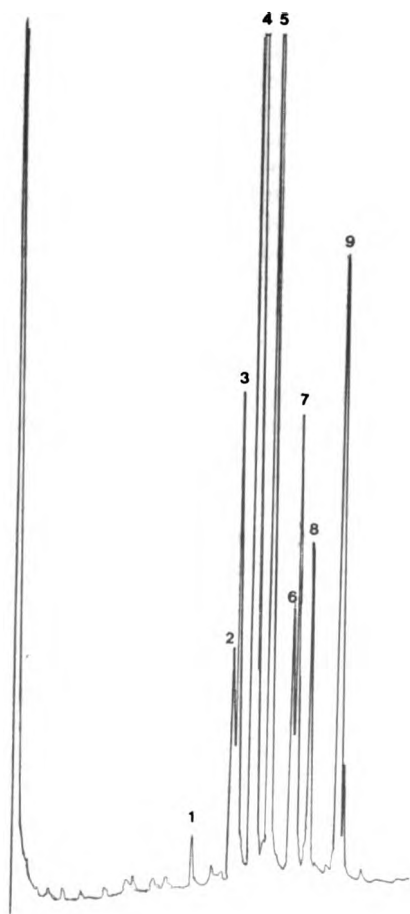


Figure 1

Nº	R	%
1		0.7
2		5.1
3		9.9
4		31.4
5		19.6
6		4.9
7		7.0
8		5.4
9		12.9

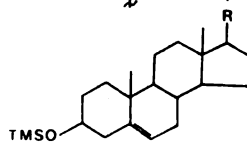


Figure 2

mass spectra, by direct comparison⁷. Prior to this detailed examination, the overall structural characteristics were deduced from NMR, IR and UV spectra. Thus, for instance, the Δ^5 -unsaturation was established by the presence of a signal corresponding to one olefinic proton at δ 5.3 and by two methyl singlets (C_{18} and C_{19}) at δ 0.65 and 1.0, respectively. UV spectra indicated the absence of conjugated diene chromophores. The structure of nine components identified is given in Figure 2. As can be seen, all the sterols are of structural types commonly found in marine organisms.

In their study of sterol mixtures from 25 species of Porifera, the main purpose of which was to establish the presence of compounds with the aplystane skeleton, De Rosa *et al.*⁹ investigated two species of the Disideidae family, namely *Ianthella ardis* from two locations (Bermuda and Jamaican N. Shore) and the Mediterranean species *Disidea avara*. Although a complete structural analysis and identification of sterols present in the above mentioned organisms was not accomplished, it was established that only conventional C_{26} — C_{30} sterols were present and their relative ratio determined (see Table, lines 1, 2 and 3); for *D. avara*, a high content of $\Delta^{5,7}$ -sterol dienes ($\sim 40\%$) was also noted.

TABLE

Sponge	Sterol type ($M^+ - CH_2CO_2H$)					Main features
	C_{26}	C_{27}	C_{28}	C_{29}	C_{30}	
<i>I. ardis</i> (Bermuda)	Trace (352)	60% (366,368)	20% (380,382)	20% (394,396)	—	Δ^5
<i>I. ardis</i> (Jamaican N. Shore)	Trace (352)	67% (366,368)	13% (380,382)	20% (394,396)	—	Δ^5
<i>D. avara</i> (Naples)	Trace (350,352)	62% (364,366, 368)	18% (378,380, 382)	20 396	1% (406,408)	Δ^5 , $\Delta^{5,7}$ (40%)
			Sterol type ($M^+ - TMSOH$)			
<i>D. tupha</i> (South Adriatic)	0,7% (352)	46,4% (366,368)	31,5% (380,382)	18,3% (394,396)	—	Δ^5

Our results clearly show that the composition of the sterol mixture in *D. tupha* is distinctly different from the one in the closely related Mediterranean species *D. avara*. The former contains no $\Delta^{5,7}$ -sterol dienes compared to a $\sim 40\%$ presence in the latter. On the other hand, although the ratio of C_{27}/C_{28} sterols in *D. tupha* is different from the one in *I. ardis* from both locations, the overall composition in the two Disideidae species appears to be quite similar.

Note added in proof

In a recent publication which appeared during the course of preparation of this manuscript, Dølveth *et al.*¹⁰ report on the sterol composition isolated from a sponge belonging to the same family, namely *Disidea herbacea*. Diversity of sterol nuclei was noted in this complex mixture (12 identified), most of them belonging to the conventional types (C_{26} — C_{29} , 5α , Δ^5 , Δ^7 , $\Delta^{5,7}$), with the exception of a tri-unsaturated sterol (24 *Z*)-stigmasta-5,7,24(28)-trien-3 β -ol as the major

component. It was pointed out that these sterols may also originate from dietary incorporation or from endosymbionts so that the overall composition of the mixture was classified as more typical for algae.

Acknowledgment. The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support and to Dr. J. Stjepčević and Mr. S. Mandić from the Marine Biology Station — Kotor for collection and identification of the species.

ИЗВОД

СТЕРОЛИ МОРСКОГ СУЊЕРА *DISIDEA TUPHA*

НИКОЛА П. ДОГОВИЋ, *МИХАЕЛ ШПИТЕЛЕР и МИРОСЛАВ Ј. ГАШИЋ

*Хемијски институт Природно-математичког факултета и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд, и *Институт за органску хемију, Универзитет у Бајројту, С.Р. Немачка*

Испитиван је састав стеролне фракције екстрата морског сунђера *Disidea tupha* и добивени резултати упоређени са раније објављеним подацима о саставу стерола у сродним врстама морских сунђера реда Dictyoceratida, фамилија Disideida.

(Примљено 19. марта 1979)

REFERENCES

1. C. Djerassi, R. M. K. Carlson, S. Popov, and T. H. Varkony in „*Marine Natural Products Chemistry*“, edited by D. J. Faulkner, part III, Plenum Press, New York and London, 1977
2. P. J. Scheuer, „*Chemistry of Marine Natural Products*“, Chapter 2, Academic Press 1973
3. G. Cimino, in ref. 1, p. 61, and references therein.
4. L. Minale and G. Sondano, in ref. 1, p. 87, and references therein
5. L. Minale, *Pure Appl. Chem.*, **48**, 7 (1976)
6. Š. Djarmati, M. Bastić, J. Jovanović, M. J. Gašić, M. Spitteller, D. M. Piatak, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 567 (1978)
7. M. Šaban, Š. Djarmati, D. M. Piatak, M. J. Gašić, *Ibid.*, **43**, 573 (1978)
8. R. Riedl, „*Fauna und Flora der Adria*“, Paul Parey Verlag, Hamburg und Berlin, 1963
9. M. de Rosa, L. Minale, G. Sodano, *Comp. Biochem. Physiol.*, **46B**, 823 (1973)
10. C. Delseeth, L. Toela, P. J. Scheuer, R. J. Wells, C. Djerassi, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 101 (1979).

LUMINESCENCE EXCITATION AND EMISSION SPECTRA AND THE
ELECTRONIC STRUCTURE OF SOME OCTAHEDRAL COMPOUNDS
OF MANGANESE(II)

ILIJA Đ. BURIĆ, KOSTA I. NIKOLIĆ, and ALEKSANDAR Đ. ALEKSIĆ

Institute of Physics, P.O.Box 57, YU-11001 Belgrade

(Received 9 January 1979; revised 15 February 1979)

Luminescent properties of the crystalline complex compounds of manganese(II) chloride with 3-ethyl-4-methylpyridine hydrochloride and with 4-ethyl-3-methylpyridine hydrochloride were studied by analysing their absorption, excitation and emission spectra of luminescence. In these compounds with red luminescence the ratio of $MnCl_2$ to alkylpyridine base is 1. Their excitation and emission spectra show that there is an octahedral configuration of the Mn(II) ion which gives rise to red luminescence. From the excitation spectra the value of $10Dq$ was determined to be about 8000 cm^{-1} for both compounds. The phenomenon of luminescence has been explained by the ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$ transition.

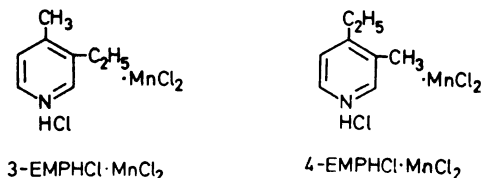
The electronic structure of complex compounds of manganese(II) is the subject of various theoretical and experimental studies. The major part of these compounds exhibit luminescence properties which are dependent on the ligand species and on the symmetry of the ligand arrangement around the central ion — manganese(II). In our previous works^{1-8,12} we have mainly investigated Mn(II) complex compounds of tetrahedral coordination characterized by luminescence emission with a peak in the green region of the spectrum. In the course of further investigations of the dependence of luminescence on structure, two new complex compounds of Mn(II) with characteristic luminescence in the red region of the spectrum have been synthesized. These are the compounds of manganese(II) chloride with 3-ethyl-4-methylpyridine hydrochloride (3-EMPHCl·MnCl₂) and with 4-ethyl-3-methylpyridine hydrochloride (4-EMPHCl·MnCl₂) in which we have studied the mechanism of generation of luminescence and its properties.

The luminescent properties of some complex compounds of manganese(II) were investigated by analysis the luminescence excitation and emission spectra of the compounds in crystal state and the absorption spectra of their aqueous and ethanolic solutions.

EXPERIMENTAL

The 3-EMPHCl·MnCl₂ and 4-EMPHCl·MnCl₂ compounds were synthesized using equivalent amounts of corresponding pyridine base and of manganese(II) chloride in the presence of an excess of hydrochloric acid. Crystals exhibiting red luminescence were obtained by a slow evaporation of the mixture on a water bath. Since by repeated recrystallizations from ethanol we have not managed to obtain perfectly pure compounds but also admixtures of trace amounts of crystals with green luminescence, the crystalline substance obtained was heated in vacuum in the presence of phosphoric anhydride at temperature of about 70°. After heating for several hours the green luminescence disappears. By an analysis the ratio of MnCl₂ to pyridine base was

established to be 1, hence it may be assumed that the compounds investigated may be assigned the following formulae:



Both compounds under study are stable in air, and no changes were observed in them in the course of investigation.

The absorption spectra of aqueous and ethanolic solutions of the compounds investigated were recorded on a Unicam SP 8000 UV spectrophotometer at room temperature.

The excitation and emission spectra were measured with an Aminco — Bowman spectrofluorimeter at different temperatures. The measured spectra were corrected⁹⁻¹¹, the correction and all other computations being carried out on a computer.

Excitation spectra

The luminescence excitation spectra of the compounds under study recorded at 77 K and at room temperature are shown in Figs. 1 and 2. The structure of spectra, which displays a large number of peaks and shoulders, points out numerous transitions which may give rise to the luminescence of these compounds.

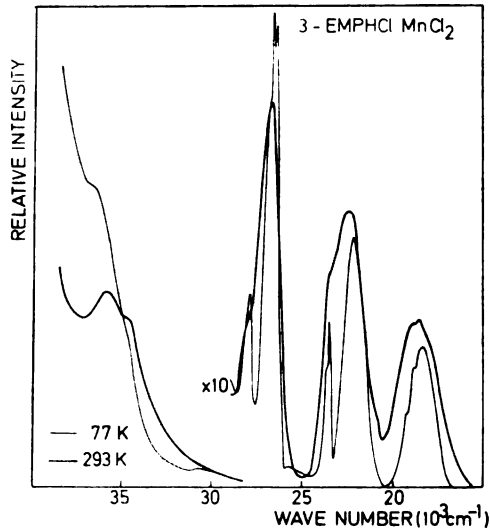


Fig. 1. The excitation spectra of the 3-EMPHCl·MnCl₂ compound in solid state at 77 K and at room temperature

From the excitation spectra it may be concluded that a change in position of the ethyl and methyl groups in the pyridine ring has a considerable effect on the position and the ratio of intensities of the peaks and shoulders in the spectrum.

At the temperature of liquid nitrogen the spectral bands are better separated, and the peaks and shoulders are more pronounced. From the excitation spectra it may also be concluded that the coordination binding of the Mn(II) ion is an octahedral one, since these spectra differ from those of Mn(II) compounds of tetrahedral coordination, many of which exhibit a luminescence emission with a peak in the green region of the spectrum, whereas the peak of the luminescence emission of octahedrally coordinated Mn(II) lies in the red region of the spectrum.

The absorption and excitation spectra of ions of transition metals in solid state or solution are of special interest in view of the possibility of applying the ligand field theory in explaining their energy levels. Heidt *et al.*¹³ have calculated energy levels of Mn(II) in aqueous solutions by using the Racah parameters *B* and *C* and the crystal field parameter $10Dq$. The energy diagram for Mn(II) is qualitatively the same for both tetrahedral and octahedral coordination, whose spectral bands lie in the region from 18 to 25 kcm^{-1} and may be attributed to transitions from the ground 6S state to the ${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$ and ${}^4A_{1g}$, 4E_g levels of the 4G term in the order of increasing energy. The energy difference between these levels is dependent on the ligand field strength, but the relation is not a linear one. In such an assignment of the Mn(II) levels the spin-orbit interaction is disregarded. The ground 6S state is five-foldly degenerate and has five electrons with parallel spins, hence in this representation it has the assignment ${}^6A_{1g}$. The absorption spectra of the Mn(II) octahedral hexa-aquo ion contains three bands originating from the transitions from the ground ${}^6A_{1g}$ state to the excited ${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$ and ${}^4A_{1g}$, 4E_g states. The separation between the peaks of these transitions is about 4000 cm^{-1} for ${}^4T_{1g} - {}^4T_{2g}$ and about 1000 cm^{-1} for ${}^4A_{1g}$, ${}^4E_g - {}^4T_{2g}$. Such splittings have also been observed in the compounds being studied. In view of rather good agreement of our results with those obtained by the above cited authors the following band assignment was made:

	${}^4T_{1g}(\text{cm}^{-1})$	${}^4T_{2g}(\text{cm}^{-1})$	${}^4A_{1g}, {}^4E_g(\text{cm}^{-1})$
77K	18 450	21 900 sh	23 530
	18 760 sh	22 220	23 640 sh
3-EMPHCl·MnCl ₂			
293K	18 520	22 470	23 500 sh
	18 900 sh		
4-EMPHCl·MnCl ₂			
77K	18 200	22 220	23 260
	19 200		
293K	18 500	22 220	23 310
	19 200		

For other bands no assignment was made, since they have not been considered in explaining the mechanism of luminescence.

The positions of the ${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$ and ${}^4A_{1g}$, 4E_g bands of the excitation spectra correspond to a value $10Dq \approx 8000 \text{ cm}^{-1}$ which has just been found for the octahedral structure of the Mn(II) hexa-aquo ion, hence this represents one of the corroborations of the octahedral configuration of the Mn(II) complexes under consideration.

The absorption spectra of aqueous and ethanolic solutions of the complex compounds studied differ considerably from the excitation spectra of the crystals. They display no characteristic bands originating from Mn(II) but only those due to the pyridinium ion arising from decomposition of the complex compound in water or ethanol. Aqueous and ethanolic solutions do not exhibit any luminescent properties. From the absorption spectra of the solutions it may be concluded that the pyridine base is in the form of a free pyridinium ion, whereas in solid state it is bound to $MnCl_2$ in the way shown by the structural formulae. In the compounds investigated, luminescence occurs only in crystal state. In solutions no luminescence appears, since the crystal lattice is destroyed to liberate Mn(II) ions which have no luminescence properties because of forbidden transitions. In the crystal state there is a field of ligands surrounding the central Mn(II) ion to form the so-called octahedral structure which is pointed out by the excitation spectra and which brings about the red luminescence.

Furlani *et al.*¹⁴ have described the Stokes shift of luminescence spectra (\mathcal{O}) and stated it as one of the criteria for the existence of tetrahedral or octahedral coordination of Mn(II).

Since for these compounds it has been established that luminescence is brought about by the ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$ transition, the Stokes shift has been calculated from the difference between the wave number of the position of the peak of the ${}^4T_{1g}$ band of the excitation spectrum and that of the peak of the luminescence emission spectrum. Obtained results show that an octahedral configuration of the Mn(II) ion exists in the investigated compounds.

Emission spectra

Luminescence spectra are characteristic in shape and position. They consist of one band with a peak in the red region of the spectrum. The spectral distribution is determined by the octahedral surrounding of the central Mn(II) ion and by the structure of ligands, hence the positions of peaks and spectral distribution of the compounds investigated are not the same. The characteristics of the emission spectrum may be expressed in terms of the following parameters: ν_m — the position of the maximum of function $G(\nu)$, L — the half width of the emission band and constants α and m . The way of calculating these parameters has been described previously^{7,8}.

Spectral distribution is dependent on temperature in intensity as well as shape and position.

By measurement of luminescence intensity at different temperatures we found the temperature dependence of luminescence intensity to follow the Mott-Seitz law:

$$I = \frac{I_0}{1 + C \exp(-W/kT)} \quad (1)$$

whence the quenching energy was determined. Experimental values of luminescence intensity in relation to temperature were fitted to this model. We took as intensity (I) also the value of maximum intensity of the emission band at given temperature and the total intensity of luminescence emission obtained by integrating the spectrum

$I_{\lambda}^E = j(\lambda)$. In both cases approximately the same values were obtained. The values of W , C and I_0 determined in this way are given in Table I.

An increase in temperature leads to a broadening of the emission band and to a shift of the maximum towards larger wave numbers as a result of higher probability of electron transitions from higher energy levels. As temperature varies so do the values of constants α and m in the same population, so that the α/m ratio remains constant with changing temperature.

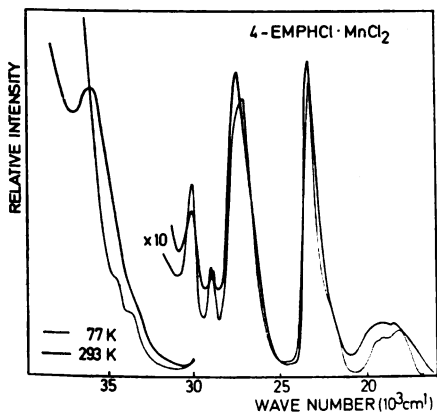


Fig. 2. The excitation spectra of the 4-EMPHCl·MnCl₂ compound in solid state at 77 K and at room temperature

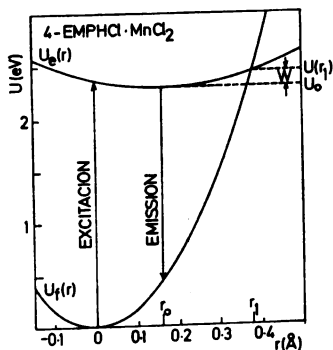


Fig. 3. Configuration curves for 4-EMPHCl·MnCl₂

For determination of the oscillation frequency (ν_e) of the luminophor — manganese(II) in excited state, use was made of Payen's formula¹⁵⁻¹⁷:

$$1/L^2 = A \tanh(h\nu_e/2kT) + B. \quad (2)$$

The values of A , B and ν_e obtained by fitting are given in Table I. From the known values of α/m , W , ν_e , $\tilde{\nu}_0$ and the mass of the Mn(II) ion one may derive the equation of potential energy of the ground state (U_f) and of the excited state (U_e) as a function of the configuration coordinate (r) and determine characteristic coordinates r_0 and r_1 as well as the wave number of the band of the excitation spectrum with the lowest energy ($\tilde{\nu}_a$). All the obtained values needed for these calculations are given in Table I, while the configuration curves for 4-EMPHCl·MnCl₂ are shown in Fig. 3. From the excitation and emission spectra it may be concluded that the mechanism of luminescence in these compounds involves the ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$ transition. This transition occurs only if the compound is in crystal state.

Transitions between terms of different multiplicity are forbidden by the selection rules and, if they occur, they represent slow processes of low probability, hence the emission resulting from such transitions represents phosphorescent radiation. In the case of our compounds this statement was corroborated by recording

the excitation spectra with a phosphoroscope, whereby the same spectra were obtained as in determination of the emission luminescence spectra.

TABLE I. Results obtained using the theory of configuration curves

	3-EMPHCl·MnCl ₂	4-EMPHCl·MnCl ₂
ν_0 , cm ⁻¹	15 100	14 900
\emptyset , cm ⁻¹	3 490	3 360
W , eV	0.159	0.153
I_0 , arb. units	810	884
C	415	302
ν_s , THz	17	5
A , mm ³	0.363	0.336
B , mm ³	-0.212	0.036
$X=r_1/r_0$	3.23	2.36
U_0 , eV	2.09	2.28
$K_f r_0^3$, eV	0.43	0.88
K_f/K_s	0.15	0.19
ν_f , THz	44	11.4
K_f , eV Å ⁻³	442	29.5
K_s , eV Å ⁻³	65.7	5.57
r_0 , Å	0.0312	0.172
r_1 , Å	0.101	0.405
$U_f(r)=$	221 r ³	14.7 r ³
$U_s(r)=$	32.9r ³ -2.05r+2.12	2.79r ³ -0.96r+2.37
$\tilde{\nu}_s$, cm ⁻¹	calc. 17 120 obs. 18 450	19 100 18 200 (19 200)
$U_f(r_1)$, eV	2.25	2.44
$U_s(r_1)$, eV	2.25	2.44

ИЗВОД

ЕКЦИТАЦИОНИ И ЕМИСИОНИ СПЕКТРИ ЛУМИНЕСЦЕНЦИЈЕ И ЕЛЕКТРОНСКА СТРУКТУРА НЕКИХ ОКТАЕДРАЛНИХ ЈЕДИЊЕЊА МАНГАНА(II)

ИЛИЈА Ђ. БУРИЋ, КОСТА И. НИКОЛИЋ и АЛЕКСАНДАР Ђ. АЛЕКСИЋ

Институт за физику, б.бр. 57, 11001 Београд

Проучаване су луминесцентне особине кристала комплексних једињења манган(II) хлорида са хидрохлоридима 3-етил-4-метилпиридина и 4-етил-3-метилпиридина преко апсорпционих, експитационих и емисионих спектра луминесценције. У овим једињењима са црвеном луминесценцијом, однос између манган(II) хлорида и алкилпиридинске базе је 1 : 1. Њихови експитациони и емисиони спектри указују да постоји октаедарска координација манган(II) јона од кога и потиче црвена луминесценција. Из експитационих спектра одређена је вредност за $10 Dq$ која код оба једињења износи око 8000 cm⁻¹. На октаедарску конфигурацију указује и \emptyset вредност Фурланијевог критеријума израчуната из Стоксовог померања емисионог спектра. Појава луминесценције објашњена је прелазом ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$.

(Примљено 9. јануара 1979; ревидирано 15. фебруара 1979)

REFERENCES

1. K. Nikolić, H. Payen de la Garanderie, S. Šljivić, *Compt. Rend.*, **250**, 4143 (1960)
2. K. Velašević, S. Šljivić, K. Nikolić, *Ibid.*, **257**, 3855 (1963)
3. I. Burić, K. Velašević, K. Nikolić, *Fizika*, **1**, 81 (1968)
4. I. Burić, K. Nikolić, K. Velašević, *Zh. Prikl. Spekt.*, **11**, 304 (1969)
5. I. Burić, K. Nikolić, D. Curie, *Compt. Rend.*, **B217**, 962 (1970)
6. I. Burić, K. Nikolić, K. Velašević, *Czech. J. Phys.*, **B21**, 917 (1971)
7. I. Burić, K. Nikolić, *Fizika*, **6**, 27 (1973)
8. I. Burić, K. Nikolić, A. Aleksić, *Phys. Stat. Sol.*, **64B**, 581 (1974)
9. E. Lippert, W. Nägele, L. Seibold-Blankenstein, U. Stagner, W. Voss, *Z. anal. Chem.* **170**, 1 (1959)
10. C. A. Parker, W. T. Rees, *Analyst*, **85**, 587 (1960)
11. H. V. Drushel, A. L. Sommers, R. C. Cox, *Anal. Chem.*, **35**, 2166 (1963)
12. I. Burić, K. Nikolić, A. Aleksić, *Fizika*, **6**, 165 (1974)
13. L. J. Heidt, G. F. Koster, A. M. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6471 (1959)
14. C. Furlani, E. Cervone, P. Cancellieri, *Atti Accad. Linc.* **37**, 446 (1964)
15. H. Payen de la Garanderie, F. Lignou, *Compt. Rend.*, **279**, 531 (1974)
16. K. Nikolić, F. Lignou, H. Payen de la Garanderie, *J. Luminescence* **8**, 137 (1973)
17. F. Guimard, H. Payen de la Garanderie, *J. Phys. (France)*, **29**, 466 (1968).

ИСПИТИВАЊЕ УТИЦАЈА ЈЕДИЊЕЊА ФЛУОРА НА СТАКЛО

СЛОБОДАН РАДОСАВЉЕВИЋ, ВЕРА ПЃЕПАНОВИЋ, СМИЉКА СТЕВИЋ
и ВЛАЈКО ПОПОВИЋ

Технолошко-механички факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд

(Примљено 19. децембра 1978; ревидирано 25. јануара 1979)

Извршена су испитивања узајамног дејства раствора различитих једињења флуора и лабораторијског „Борал“ — стакла. Утврђено је да 0,1 М раствори NaF , NH_4F и засићен раствор CaF_2 не реагују са овим стаклом, као ни 0,1 М раствор H_2SiF_6 . Реакција 0,1 М раствора HBF_4 са стаклом највероватније се одиграва на граничној површини фаза, као измена OH^- група из стакла флуоридним јонovima из раствора. После око месец дана стајања раствора HBF_4 у стаклу долази до успостављања равнотежног стања. Реакција између стакла и 0,1 М раствора HF је интензивнија и доводи до знатног умањења масе стакла.

Мада је дејство флуороводоничне (хидрогенфлуоридне) киселине на стакло познато и практично коришћено још од давнина, детаљнија систематска проучавања реакције између стакла и разних флуорних једињења нису до сада описана у литератури.

Према Кисељевој¹, у одсуству влаге, флуор и флуориди врло споро реагују или уопште не реагују са стаклом. При стајању влажних или растворених флуорида у стакленим посудама каткада долази до издвајања извесне количине гасовитог SiF_4 , док раствори флуороводоничне киселине (35—40%) веома енергично реагују са стаклом. Због тога се у лабораторијској пракси раствори HF , као и раствори неких једињења флуора, чувају у пластичним судовима.

Међутим, техника рада у лабораторији најчешће захтева коришћење читавог низа стаклених посуда и прибора од стакла, као што су: мерни судови, пипете, нормални судови, бирете и др. Ово у великој мери отежава рад у хемијским лабораторијама које раде са једињењима флуора. У неким лабораторијама парафинишу унутрашње зидове стаклених посуда како би се избегао контакт раствора флуорида и стакла²; у другим користе и даље стаклене посуде, сматрајући да краткотрајни контакт разблажених раствора флуорних једињења са зидовима стаклених посуда не доводи ни до каквих мерљивих губитака у флуору³. Због тога је било интересантно испитивати утицај једињења флуора на лабораторијско стакло, под условима уобичајеним за рад у лабораторији.

У овом раду биће приказани резултати испитивања узајамног дејства стакла и серије раствора који садрже различита једињења флуора.

Нове методе одређивања флуоридног јона у раствору, а пре свега примена јон-селективне електроде за директно мерење концентрације F^- јона, омогућиле су брзо и тачно праћење промена које се одигравају у испитиваним растворима, као и у стаклу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

За наша испитивања одабрали смо растворе шест једињења флуора: три соли — NaF , NH_4F и CaF_2 , и три киселине — HF , HBF_4 и H_2SiF_6 . Полазећи од чистих супстанци припремљени су $0,1 \text{ M}$ раствори, изузев раствора калцијум-флуорида. Због мале растворљивости ове соли у води, за испитивање је коришћен засићен раствор CaF_2 (око $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$). Свим растворима додата је и потребна количина NaNO_3 тако да су садржавали 1 mol/l NaNO_3 , чиме је обезбеђена константна јонска јачина у растворима. Сва испитивања вршена су на собној температури.

АПАРАТУРА И РЕАГЕНСИ

а) Флуоридна јон-селективна електрода F 1052 F, Radiometer и каломелова електрода као референтна, рН-метар дигитални Radiometer M 62.

б) Серија стандардних раствора флуорида — $0,100$ до $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, припремљених од натријум-флуорида чистоте р.а. сушеног на 105° , уз додатак потребне количине натријум-нитрата тако да садрже 1 mol/l NaNO_3 .

в) Пуферни раствор TISAB⁴ — добијен растварањем 58 g NaCl , $0,3 \text{ g}$ натријум-цитрата и 57 ml глацијалне сирћетне киселине у 500 ml дестиловане воде. Добијеном раствору подешен је рН на $5,0$ — $5,5$ додатком раствора NaOH .

Помоћу стандардних раствора флуорида конструисане су калибрационе криве.

РЕЗУЛТАТИ ИСПИТИВАЊА

Сви испитивани раствори су припремљени у пластичним судовима. У овим растворима одређен је садржај слободног и укупног флуора.

Концентрација слободних флуоридних јонова одређивана је директним мерењем потенцијала помоћу јон-селективне електроде и уз коришћење калибрационе криве^{4,5}.

Садржај укупног флуора у $0,1 \text{ M}$ растворима NaF , NH_4F , HF и H_2SiF_6 одређен је потенциометријским титрацијама са $0,025 \text{ M}$ раствором $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ($F=0,987$), уз јон-селективну электроду као индикаторску.

Садржај укупног флуора у $0,1 \text{ M}$ раствору HBF_4 одређен је према модификованој методи Максимицеве⁶.

Узорак раствора HBF_4 третира се хлороводоничном киселином до потпуне хидролизе BF_4^- јона, затим пуферује и титрише раствором $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Модификација методе се састоји у примени јон-селективне електроде као индикатора за утврђивање завршне тачке титрације.

Резултати одређивања садржаја укупног и слободног флуора у испитиваним растворима приказани су у табели I. Види се да је у простим флуоридима практично сав флуор у раствору присутан у облику слободних F^- јонова.

По 100 ml од сваког раствора пренето је затим у лабораторијске чаше од „Борал“ стакла. Током 14 дана вршена су сукцесивна мерења концентрације F^- јонова. У растворима NaF , NH_4F и CaF_2 није дошло ни до каквих промена, из чега се може закључити да раствори ових флуорида не реагују са стаклом. На исти начин праћена је концентрација флуоридних јонова у растворима H_2SiF_6 и HBF_4 приликом стајања у стакленим судовима. Резултати мерења приказани су на сл. 1. Као што се види, у растворима H_2SiF_6 који су стајали у судовима од стакла током 14 дана не долази до промена, из чега се може закључити да ова киселина вероватно не нагриза стакло ни при дужем контакту.

ТАБЛЕ I TABLE

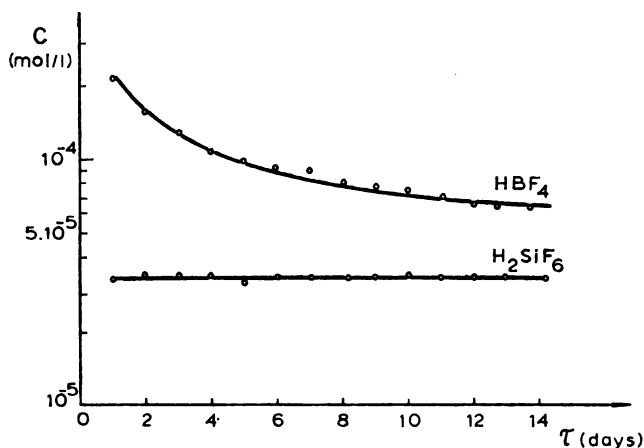
Садржај укупног и слободног флуора у растворима флуорних једињења

Total and free fluorine content in solutions of fluorine compounds

Раствор Solution	Концентрација Concentration mol/l	Садржај флуора Fluorine content mol/l	
		укупног total	слободног (F ⁻) free (as F ⁻)
NaF	0,1	0,100	0,100
NH ₄ F	0,1	0,098	0,097
CaF ₂	2,2 · 10 ⁻⁴ *	—	6,7 · 10 ⁻⁴
HF	0,1	0,101	0,013
H ₂ SiF ₆	0,1	0,602	3,2 · 10 ⁻⁴
HBF ₄	0,1	0,445	2,2 · 10 ⁻⁴

* Вредност моларне концентрације CaF₂ нађена је рачунским путем из P_{CaF_2} за собну температуру. The value of the molar concentration of CaF₂ was calculated from P_{CaF_2} at room temperature.

Даља испитивања су настављена са растворима HF и HBF₄ јер од шест испитиваних раствора једино су ова два раствора реаговала са стаклом.



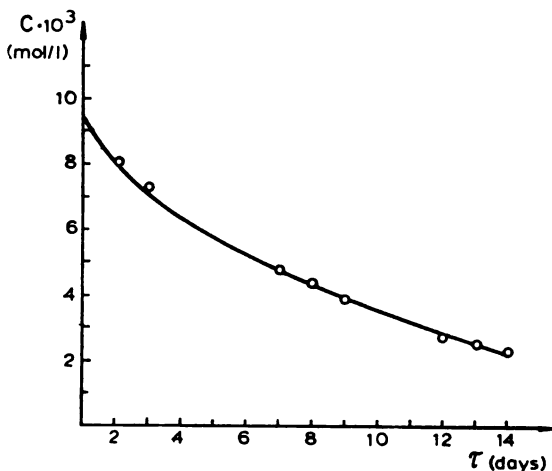
Слика 1 Figure

Промена концентрације слободних флуоридних јонова у растворима H₂SiF₆ и HBF₄ приликом стајања у стакленим судовима у зависности од времена

Concentration of the free fluoride ions vs. time in the solutions of H₂SiF₆ and HBF₄ stored in glass vessels

Реакција раствора HF са стаклом испитивана је на следећи начин: у посуду од тефлона сипано је 100 ml 0,1 M раствора HF (1 M у односу на NaNO₃). У овај раствор убачена су два комадића лабораторијског стакла

чије су масе биле 0,5114 g и 0,4921 g. После 14 дана стајања ових комадића стакла у раствору HF, концентрација слободних F⁻ јонова у раствору опала је са $1 \cdot 10^{-2}$ на $2,3 \cdot 10^{-3}$ M. Промена садржаја флуоридних јонова у раствору праћена је sukcesивно помоћу јон-селективне електроде и приказана је на сл. 2.



Слика 2 Figure
Промена концентрације флуоридних јонова у раствору HF услед реакције са стаклом
The change in fluoride concentration in the HF solution due to its reaction with glass

После 14 дана комади стакла су извађени из раствора HF, брижљиво испрани, осушени и измерени. Њихова маса се смањила код оба комада за 6,1%. Затим су узорци стакла спрашени и преведени у раствор алкалним топљењем ради одређивања садржаја флуора⁷. Добијени раствор је пуферован TISAB-ом, а затим су помоћу јон-селективне електроде измерене вредности потенцијала. Концентрација флуоридних јонова читана је са калибрационе криве.

Овим поступком квантитативног одређивања флуора у комадићима стакла нађено је да садржај флуора у оба узорка износи 0,062%. Претходно одређивање флуора у лабораторијском стаклу „Борал“, састава датог у нашем ранијем раду⁸, показало је да ово стакло садржи 0,0062% флуора.

Добијени резултати показују да је у условима овог експеримента садржај флуора у стаклу „Борал“ при реакцији са раствором HF порастао 10 пута.

Као што смо констатовали у нашим ранијим радовима⁸ при стајању HBF₄ у стаклу долази до промена у саставу раствора и повећања степена хидролизе BF₄⁻ јона. У циљу испитивања реакције HBF₄ са стаклом одређен је садржај флуора у стакленом суду „Борал“ у коме је месец дана стајао 0,113 M раствор HBF₄. Овај суд је разбијен, а квантитативна анализа узорка овог стакла показала је да садржај флуора износи 0,022%, што показује да је извесна количина флуора из раствора HBF₄ прешла у стакло.

ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

Утврђено је да при стајању раствора простих флуорида (NaF , NH_4F и CaF_2) у судовима од лабораторијског „Борал“ стакла током 10 дана не долази ни до каквих промена. Имајући у виду да је рН вредност ових раствора 6,2, 4,2, и 6,5 респективно, може се закључити да у слабо киселој средини F^- јоновима не реагују са лабораторијским стаклом.

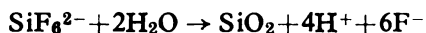
Као што се види из сл. 1, до промене концентрације F^- јонима дошло је у растворима HBF_4 који су стајали у судовима од стакла, док у растворима H_2SiF_6 у наведеном периоду испитивања оваква промена није утврђена. Потребно је указати да се у растворима HBF_4 може очекивати и присуство извесне количине HF услед хидролизе BF_4^- јона према једначини:



Реакција раствора HBF_4 са стаклом може се протумачити заменом OH^- јонима са површине стакла флуоридним јонима из раствора. Као што је познато⁹, на површини чистог стакла налазе се OH^- групе чврсто везане за атоме силицијума. Ове OH^- групе и њихова способност да граде водоничне везе узрок су доброј квашљивости стаклених површина водом, алкохолом, сумпорном киселином, и другим једињењима која могу да граде водоничне везе са OH^- групама. Познато је, такође, да флуоридни јоновима могу да замене OH^- јонове у многим кристалним структурама⁹. Хидроксо-групе и флуоридни јоновима еквивалентни су по својим кристалографским карактеристикама, мада не и по способности да граде водоничне везе⁹. Ако се OH^- групе са површине стакла замене флуоридним јонима, површина стакла губи своју квашљивост⁹.

У прилог овом тумачењу иде и чињеница да степен хидролизе BF_4^- јона расте при стајању раствора HBF_4 у стакленим судовима⁸. За постизање равнотеже на граници фаза стакло — раствор HBF_4 потребно је око месец дана⁸. Наша новија испитивања показала су да се степен хидролизе BF_4^- јона не мења ни после годину дана стајања раствора HBF_4 у истом стакленом суду.

За разлику од BF_4^- јона, који подлеже хидролизи у киселој средини, SiF_6^{2-} јон је стабилан у киселим растворима ($\text{pH} < 3$)^{10, 11}. Константа равнотеже реакције хидролизе¹²:



на 11° износи $K = 5,4 \cdot 10^{-27}$. Ово је вероватно најважнији разлог различитог понашања раствора HBF_4 и H_2SiF_6 у контакту са стаклом.

Реакција HF и стакла не одиграва се само на површини. „Растварање“ стакла у контакту са раствором HF може се протумачити стварањем растворних и гасовитих једињења флуора (флуорида, силикофлуорида, SiF_4 , BF_3). Прелаз реакционих производа са површине стакла у раствор омогућава даље одигравање реакције и доводи до „растварања“ стакла.

S U M M A R Y

EFFECT OF FLUORINE COMPOUND SOLUTIONS ON GLASS

SLOBODAN RADOSAVLJEVIĆ, VERA ŠĆEPANOVIĆ, SMILJKA STEVIĆ,
and VLAJKO POPOVIĆ*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade*

The reactivity of solutions of various fluorine compounds on borosilicate Boral Brand glass was investigated. No reaction was observed with 0.1 M solutions of NaF, NH₄F, and H₂SiF₆ as well as with a saturated solution of CaF₂. The reaction of a 0.1 M solution of HBF₄ with the glass most probably takes place on the phase boundary and involves an exchange of OH⁻ groups (from the glass) for F⁻ ions (present in solution). After about one month's contact an equilibrium is reached in this system. The more vigorous reaction of the glass with HF solutions leads to a substantial decrease of free fluorine ion concentration in the solution and to an increased fluorine content in the remaining glass.

(Received 19 December 1978; revised 25 January 1979)

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. К. Киселева, „Анализ фторсодержащих соединений“, Москва 1966, стр. 9
2. И. Г. Рысс, М. М. Слуцкая, С. Д. Палевская, *Ж. физ. хим.* **22**, 1322 (1948)
3. F. Gebhardt, H. Horn, L. Stephan, *Glastech. Ber.*, **48**, 63 (1975)
4. M. S. Frant, J. W. Ross, *Anal. Chem.*, **40**, 1160 (1968)
5. N. G. Crosby, *Analyst*, **93**, 650 (1969)
6. З. Т. Максимычева, Ш. Т. Галипов, А. М. Когинава, *Зав. лаб.*, **22**, 791 (1956)
7. Noshire, Maketa, Jitsugiri, *Nippon Kagaku Kaishi*, No 2, 350 (1972) [*CA* **76**, 130929 g]
8. С. Радосављевић, В. Шћепановић, С. Стевић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **41**, 131 (1976)
9. I. H. Simons, „*Fluorine Chemistry*“, vol. I, New York 1950, str. 570
10. M. L. Malaprade, *Ann. Chim. (Paris)*, **11**, 134 (1929)
11. P. Pascal, „*Nouveau traité de chimie minérale*“, Vol. VIII, Paris 1965, str. 360
12. И. Г. Рысс, *Ж. общ. хим.*, **16**, 531 (1946).

АНАЛИЗА ПРОЦЕСА КОНТИНУАЛНЕ СИНТЕЗЕ УРОТРОПИНА
У НЕИЗОТЕРМСКОМ РЕАКТОРУ СА ИДЕАЛНИМ МЕШАЊЕМ.
I. АНАЛИЗА СТАЦИОНАРНИХ СТАЊА ПРОЦЕСА

МИОДРАГ А. БОГОСАВЉЕВИЋ, РАТОМИР Н. ПАУНОВИЋ, СТЕВАН Д. ПОПОВ
и ГОРДАНА М. БИРИЋ-МАТИЈЕВИЋ

*Институт за хемију, гас, нафту и хемијско инжењерство, Технолошки факултет
Универзитета у Новом Саду, 21000 Нови Сад*

(Примљено 27. октобра 1978; ревидирано 14. фебруара 1979)

У овом првом делу рада, изведен је, на бази математичког модела, скуп бездимензионих параметара који дефинише динамичко понашање неизотермског реактора са идеалним мешањем за континуалну синтезу уротропина у теч-ној фази. Анализом зависности стационарне конверзије од Дамкелеровог броја уз помоћ дигиталног рачунара, добијен је критеријум за егзистенцију јединственог стационарног стања реактора. Показано је да могуће вредности карактеристичних параметара индустријског реактора, припадају области у којој постоји јединствено стационарно стање.

Овај рад је део ширег програма истраживања на Технолошком факул-тету у Новом Саду, усмерених на анализу математичких модела и услова индустријске реализације процеса синтезе уротропина.

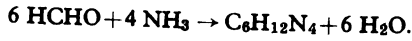
Континуални реактор са идеалним мешањем, описан релативно једно-ставним моделом (нерасподељени параметри)¹ веома је добро проучен.

Van Heerden² је у свом раду показао да су под одређеним условима могућа три пресека сигмоидне криве генерисања топлоте и праве одвођења топлоте, у систему у коме се одиграва хемијска реакција првог реда, и поставио проблем стабилности реактора. Bilous и Amundson³, користећи се првим методом Љапунова, дали су аналитички критеријум за одређивање стабилности ста-ционарних стања. Aris и Amundson⁴ су 1958. године на примеру демонстри-рали могућност осцилаторног понашања реактора, што су Bilous и Amundson³ тек нагостили. Захваљујући могућностима дигиталних рачунара, послед-њих година је учињен велики напредак у развоју и примени метода анализе динамике система. Читава серија радова третира континуални реактор са идеалним мешањем, са и без регулације, у једнофазном или двофазном систему.

Овде су поступци, развијени и примењени на примеру реакције првог реда^{5,6}, прилагођени и спроведени на конкретном кинетичком моделу (усво-јени ред реакције синтезе уротропина је 3).

КИНЕТИКА ПРОЦЕСА

Егзотермна реакција стварања хексаметилентетрамина (уротропина) одвија се по следећој стехиометријској једначини:



Комерцијално се изводи у једној — течној фази, у двофазном систему гас течност, или гас — гас.

Овде је разматран процес у течној фази. У потпуности је прихваћен кинетички и термодинамички модел реакције* по Kernod-у⁸ чије су претпоставке: а) Реакција је неповратна; б) Реакциона топлота линеарно зависи од температуре; в) У изразу за брзину хемијске реакције, који гласи:

$$r = k C_A C_B^2 \quad (1)$$

експоненти уз концентрације аонијака и формалдехида су 1 и 2 понаособ.

МАТЕМАТИЧКИ МОДЕЛ ПРОЦЕСА

У неизотермском реактору са идеалним мешањем одвија се неповратна реакција трећег реда:



Реактанти континуално притичу материјалним струјама q_A и q_B . Део реакционе топлоте односи раскладни флуид (вода) који протиче алтернативно: а) кроз омотач реактора, б) кроз змијасте хладњаке.

Уз претпоставку о идеалном мешању реакционе смеше, усвојене су и следеће претпоставке: а) Физичка својства реакционог и раскладног флуида: ρ и c_p су независни од температуре и састава, и једнаки су својствима воде на 20°**; б) Топлотни капацитет зидова реактора је занемарљив; в) Коefицијент пролаза топлоте је независан од температуре и протока флуида; д) Важи у потпуности модел реакције дат по Kernod-у⁸. е) У случају реактора са омотачем температура раскладног флуида је једнолика и једнака излазној температури; ф) У случају хлађења са змијастим хладњаком акумулација топлоте, односно топлотни капацитет раскладног флуида се занемарује.

Материјални биланс реактора дат је једначинама:

$$\tau \frac{dC_A}{dt} = r_A C_A^0 - C_A - \tau k_0 \exp(-E/RT) C_A C_B^2 \quad (2)$$

$$\tau \frac{dC_B}{dt} = (1 - r_A) C_B^0 - C_B - \tau m k_0 \exp(-E/RT) C_A C_B^2 \quad (3)$$

* Постоје извори^{9,11} чији се подаци разликују од овде прихваћених, али сврха овога рада није да валоризује или упоређује поједине моделе.

** Реакција се у течној фази изводи при релативно малим полазним концентрацијама реактаната.

где су: $r_A = q_A / (q_A + q_B)$ и $1 - r_A = q_B / (q_A + q_B)$, запремински удели реактаната А и В у улазној струји, а $\tau = V / (q_A + q_B)$ и $\tau_c = V_c / q_c$, проточне временске константе које се односе на реактор и омотач за хлађење.

Енергетски биланс за реактор са омотачем дат је једначинама:

$$\tau \frac{dT_A}{dt} = r_A T_A^0 + (1 - r_A) T_B^0 - T + \tau \frac{-H(T)}{\rho c_p} k_0 \exp(-E/RT) C_A C_B^2 - \tau \frac{UA}{\rho c_p V} (T - T_c) \quad (4)$$

$$\tau_c \frac{dT_c}{dt} = T_c^0 - T_c + \tau_c \frac{UA}{\rho c_p V_c} (T - T_c). \quad (5)$$

У случају хлађења са змијастим хладњаком енергетски биланс дат је једначином:

$$\tau \frac{dT}{dt} = r_A T_A^0 + (1 - r_A) T_B^0 - T + \tau \frac{-H(T)}{\rho c_p} k_0 \exp(-E/RT) C_A C_B^2 - \tau \frac{q_c}{V} (1 - e^{-M}) (T - T_c^0) \quad (6)$$

где је: $M = UA / q_c \rho c_p$.

У циљу представљања једначина у облику погоднијем за анализу, дефинисане су следеће бездимензионалне променљиве:

$$x_A = \frac{r_A C_A^0 - C_A}{r_A C_A^0}, \quad x_B = \frac{(1 - r_A) C_B^0 - C_B}{(1 - r_A) C_B^0} \quad \theta = t / \tau,$$

$$\gamma = E / RT^0, \quad \text{при чему је: } T^0 = r_A T_A^0 + (1 - r_A) T_B^0, \quad z = \frac{E}{RT^{02}} (T - T^0),$$

$$z_c = \frac{E}{RT^{02}} (T_c - T^0), \quad z_c^0 = \frac{E}{RT^{02}} (T_c^0 - T^0),$$

$$\beta = \begin{cases} r_c M & \text{— за реактор са омотачем} \\ r_c (1 - e^{-M}) & \text{— за реактор са змијастим хладњаком} \end{cases}$$

$$B = C_A^0 r_A \frac{-\Delta H}{c_p T^0 \rho} \cdot \frac{E}{RT^0}, \quad B_1 = C_A^0 \cdot r_A \frac{d(\Delta H)/dz}{c_p T^0 \rho} \cdot \frac{E}{RT^0} = \frac{C_A^0 r_A b}{\rho c_p},$$

$$Da = \tau k_0 e^{-\gamma} (1 - r_A)^2 C_B^{02}, \quad r_v = V / V_c \quad \text{и} \quad r_c = q_c / (q_A + q_B).$$

Једначине материјалног и енергетског биланса за реакциону смешу, преведене у бездимензиони облик, гласе:

$$\frac{dx_A}{d\theta} = -x_A + Da (1 - x_A) (1 - x_B)^2 \exp\left(\frac{z}{1 + z/\gamma}\right) \quad (8a)$$

$$\frac{dx_B}{d\theta} = -x_B + m Da (1-x_A)(1-x_B)^2 \exp\left(\frac{z}{1+z/\gamma}\right) \quad (8b)$$

$$\frac{dz}{d\theta} = -z + (B^0 + B_1 z) Da (1-x_A)(1-x_B)^2 \exp\left(\frac{z}{1+z/\gamma}\right) - \beta(z-z_c), \quad (8c)$$

при чему је: $-\Delta H = a + b(T - T^0)$, $a = -\Delta H(T^0)$,

$$B^0 = C_A^0 r_A \frac{-\Delta H(T^0)}{\rho c_p T^0} \frac{E}{RT^0}.$$

У циљу прелиминарних процена динамичког понашања реактора, а с обзиром на релативно мали температурни градијент и мали опсег температуре у коме се реакција изводи, усваја се да је $B_1 = 0$, а параметар B рачуна као:

$$B = C_A^0 r_A \frac{-\Delta H(T')}{\rho c_p T^0} \frac{E}{RT^0} \quad (9)$$

при чему је T' нека одабрана „средња“ температура.

Тако, за реактор са омотачем једначина топлотног биланса реакционе смеше гласи:

$$\frac{dz}{d\theta} = -z + B \cdot Da (1-x_A)(1-x_B)^2 \exp\left(\frac{z}{1+z/\gamma}\right) - \beta(z-z_c) \quad (10)$$

а једначина топлотног биланса раскладног флуида:

$$dz_c/d\theta = r_v r_c (z_c^0 - z) + r_v \beta(z - z_c). \quad (11)$$

За реактор са змијастим хлађењем енергетски биланс дат је једн. (10) за реакциони флуид.

Како обе компоненте учествују само у једној реакцији, следи да су једн. (2) и (3) међусобно зависне, те је за даљу анализу неопходна само једна. Увођењем смене?

$$C_A = r_A C_A^0 - \xi + [(C_A(0) - r_A C_A^0)] \exp(-t/\tau), \quad \xi(0) = 0 \quad (12)$$

изведен је поступак елиминације једне од једначина материјалног биланса.

Комбиновањем једн. (2) и (3) за C_B добија се релација:

$$C_B = (1-r_A) C_B^0 - m \xi + [(C_B(0) - (1-r_A) C_B^0)] \exp(-t/\tau). \quad (13)$$

Међусобна веза двеју концентрација остварена је посредством ξ . Једначине (12) и (13), преведене у бездимензиони облик, представљају конверзије x_A и x_B у функцији од ξ :

$$x_A = y + x_A(0) e^{-\theta} \quad (14)$$

$$x_B = \delta \cdot y + x_B(0) e^{-\theta} \quad (15)$$

при чему је:

$$x_A(0) = \frac{r_A C_A^0 - C_A(0)}{r_A C_A^0}, \quad x_B(0) = \frac{(1-r_A)C_B^0 - C_B(0)}{(1-r_A)C_B^0}.$$

$$y = \xi / C_A^0 r_A \tag{15a}^*$$

$$\delta = m q_A C_A^0 / q_B C_B^0 = m r_A C_A^0 / (1-r_A) C_B^0.$$

Једначине (14) и (15) могу се сада искористити за спровођење поступка елиминације, чији је резултат само једна једначина материјалног биланса:

$$\frac{dy}{d\theta} = -y + Da [1 - y - x_A(0) e^{-\theta}] [1 - \delta y - x_B(0) e^{-\theta}]^2 \exp\left(\frac{z}{1+z/\gamma}\right) \tag{16}$$

уз две једначине енергетског биланса.

Погодно је, како би систем био аутономан, функцију $e^{-\theta}$ заменити променљивом w :

$$w = e^{-\theta} \tag{17}$$

при чему w задовољава диференцијалну једначину: $dw/d\theta = -w$, а при стационарним условима $w_s = 0$.

Конечно, динамички модел неизотермског реактора са идеалним мешањем за случај хлађења помоћу омотача у бездимензионом облику, гласи:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dw}{d\theta} &= -w \\ \frac{dy}{d\theta} &= -y + Da (1 - y - x_A(0) w) (1 - \delta \cdot y - x_B(0) w)^2 \exp\left(\frac{z}{1+z/\gamma}\right) \\ \frac{dz}{d\theta} &= -(1+\beta)z + BDa(1 - y - x_A(0) w) (1 - \delta \cdot y - x_B(0) w)^2 \cdot \exp\left(\frac{z}{1+z/\gamma}\right) + \beta z_c \\ \frac{dz_c}{d\theta} &= r_v r_c (z_c^0 - z_c) + r_v \beta (z - z_c). \end{aligned} \right\} \tag{18}$$

За случај хлађења помоћу змијастог хладњака прве две једн. (18) остају исте. Енергетска једначина за реакциони суд дата је једн. (18) у којој уместо z_c фигурише z_c^0 , а енергетска једначина за раскладни флуид отпада јер је елиминисана посредством параметра M .

* У стационарном стању величине y и x_A се изједначавају: $\lim_{\theta \rightarrow \infty} y = \lim_{\theta \rightarrow \infty} (x_A - x_A(0) e^{-\theta}) = x_A, \quad y_s = x_{As}$

МОГУЋНОСТ ВИШЕСТРУКИХ РЕШЕЊА ЈЕДНАЧИНА СТАЦИОНАРНОГ СТАЊА

Изједначавањем извода променљивих са нулом у једначинама (18), добија се систем једначина стационарног стања, који може имати више решења. Утврђивање услова егзистенције вишеструких (односно јединствених) решења врши се анализом тзв. бифуркационих дијаграма.

Најпознатији такав дијаграм приказује количине генерисане и одведене топлоте у функцији температуре реакционе смеше.

У овом раду, анализиран је бифуркациони дијаграм који показује међусобну зависност реципрочне вредности Дамкелеровог (Damköhler) броја и стационарне конверзије. У ту сврху, из система једначина за стационарно стање, елиминисане су температуре реакционе смеше и температура раскладног флуида. За реактор са омотачем из једначине стационарног стања се добија:

$$z_{cs} = \frac{r_c}{r_c + \beta} z_c^0 + \frac{\beta}{r_s + \beta} z_s \quad (19)$$

а за реактор са змијастим хладњаком,

$$z_{cs} = z_c^0. \quad (20)$$

Комбиновањем једначина за стационарно стање, може се изразити редукована температура у функцији стационарне конверзије:

$$z_s = \frac{B}{1 + \lambda} y_s + \frac{\lambda}{1 + \lambda} z_c^0 \quad (21)$$

где је:

$$\lambda = \begin{cases} \frac{\beta r_c}{r_c + \beta} & \text{за реактор са омотачем} \\ \beta & \text{за реактор са змијастим хладњаком.} \end{cases} \quad (22)$$

Уведе ли се израз (21) у једн. (18), произилази да је у стационарном стању:

$$\frac{1}{Da} = \left(\frac{1}{y_s} - 1 \right) (1 - \delta \cdot y_s)^2 \exp \left(\frac{z_s}{1 + z_s/\gamma} \right) = f(y_s) \quad (23)$$

Када се реактанти дозирају у стехиометријском односу онда је фактор $\delta = 1$, што је у даљој анализи претпостављено*. Тада $f(y_s)$ гласи:

$$\frac{1}{Da} = \frac{(1 - y_s)^3}{y_s} \cdot \exp \left(\frac{z_s}{1 + z_s/\gamma} \right) = f(y_s). \quad (24)$$

Ако се размотри график функције у домену: $y_s \in (0, 1)$, следи да функција има вертикалну асимпоту $y_s = 0$ и нулу у тачки $y_s = 1$.

За изабране, фиксиране вредности параметра B , γ и z_c^0 , а за различите вредности параметра λ , приказана је $f(y_s)$ на слици 1.

* Ова реакција се практично изводи при $\delta = 1$. С друге стране анализа једначине (15) и слике 1 показује да се значајнији утицај стехиометријског коефицијента δ може очекивати само при екстремно великим вредностима Дамкелеровог броја, Da и то при $\delta > 1$.

При $\lambda=0,1$, на пример, постоје вредности Da броја при којима се јављају вишеструка решења. Међутим при $\lambda=0,5$ могућа су само јединствена решења за све вредности Da броја. Следи да је потребан и довољан услов егзистенције вишеструких решења:

$$f'(y_s) < 0 \tag{25}$$

при чему је: $y_s \in (y_{1s}, y_{2s})$

Тачке y_{1s} и y_{2s} (бифуркационе тачке) одређују се из услова:

$$f'(y_s)=0 \tag{26}$$

Први извод има следећи облик:

$$f'(y_s) = \frac{df(y_s)}{dy_s} = -\frac{(1-y_s)^2}{y_s^2} \exp\left(\frac{z_s}{1+z_s/\gamma}\right) \cdot \left[\frac{(1+2y_s)(1+hy_s+n)^2 - (1-y_s)y_s p}{(1+hy_s+n)^2} \right]$$

вде је: $p = \frac{B}{1+\lambda}$; $h = \frac{B}{\gamma(1+\lambda)}$; $n = \frac{\lambda z_c^0}{\gamma(1+\lambda)}$.

Услов (26) је задовољен ако је:

$$P(y_s) = (1+2y_s)(1+hy_s+n)^2 - (1-y_s)y_s p = 0. \tag{28}$$

Полином $P(y_s)$ је трећег степена, чији су коефицијенти:

$$a_3 = 2h^2, \quad a_2 = 4h(1+n) + h^2 + p, \quad a_1 = 2(1+n)[(1+n)+h] - p \quad \text{и} \quad a_0 = (1+n)^2.$$

Лако је показати да су коефицијенти a_3 , a_2 и a_0 увек позитивни, а коефицијент a_1 може бити и позитиван и негативан. По теореме Декарта о броју позитивних корена, следи да функција $f'(y_s)$, односно полином $P(y_s)$ има: један негативан корен и а) два позитивна корена, или б) два конјуговано комплексна корена.

Довољан услов за јединствено стационарно стање је да полином $P(y_s)$ нема позитивних корена, тј. да је:

$$a_1 > 0 \tag{29a}$$

односно

$$B < \frac{2 \left(1 + \lambda \frac{z_c^0 + \gamma}{\gamma} \right)^2}{(1+\lambda) - \frac{2}{\gamma} \left(1 + \lambda \frac{z_c^0 + \gamma}{\lambda} \right)} = B^*. \tag{29b}$$

Потребан услов за постојање решења је: $B > B^*$ а довољан услов захтева још и да дискриминанта кубног полинома $P(y_s)$ буде мања од нуле. Дакле, довољан услов мултиплицитета је:

$$1. D < 0, \quad B > B^* \tag{30a}$$

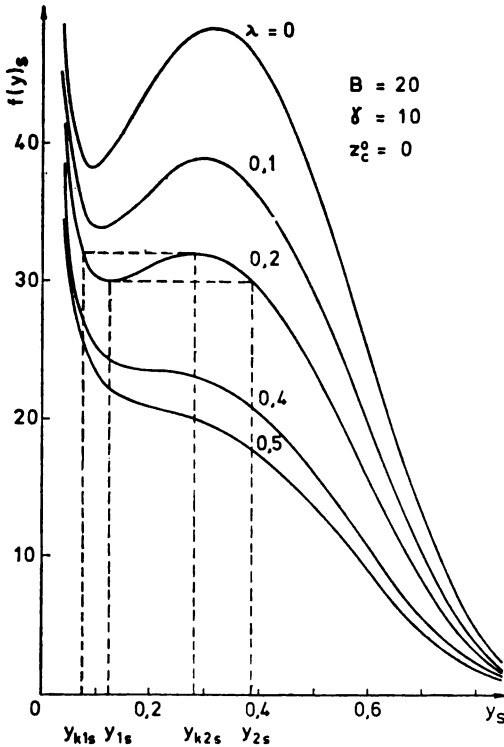
$$2. f(y_{1s}) < 1/Da < f(y_{2s}), \quad 0 < y_{1s}; \quad y_{2s} < 1, \tag{30b}$$

где су $f(y_{1s})$ и $f(y_{2s})$ вредности функције у екстремним тачкама. Сва три решења припадају интервалу $y_{k1s} < y_s < y_{k2s}$, при чему $y_{k1s} \in (0, y_{1s})$ и $f(y_{k1s}) = f(y_{2s})$, а $y_{k2s} \in (y_{2s}, 1)$ и $f(y_{k2s}) = f(y_{1s})$. Из услова

$$D=0 \tag{31}$$

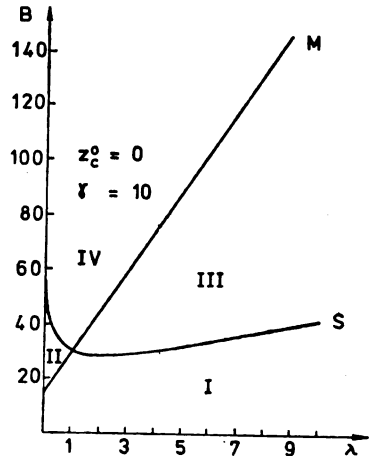
добијају се критичне вредности за B , као функције осталих бездимензионих параметара. Дискриминанта D је облика:

$$D=q^2+p^3 \tag{32}$$



Слика 1 Figure

Функционална зависност Da^{-1} од стационарне конверзије и бездимензионог параметра λ
 Dependence of Da^{-1} on the stationary conversion and the dimensionless parameter λ



Слика 2 Figure

Решење једначине (31) методом бисекције
 Solution of eq. (31) by the method of bisection

где је:

$$2q = \frac{2a_2^3}{27a_3^3} - \frac{a_2 a_1}{3a_3^3} + \frac{a_0}{a_3} \quad \text{и} \quad 3p = (3a_3 a_1 - a_2^2)/3a_3^2.$$

За критичну вредност параметра $B(B^*)$, функција $f(y_s)$ има превојну тачку у којој је тангента на криву хоризонтална (трифуркациона тачка).

Услов (31), за назначене вредности параметра γ , z_c^0 и λ , приказан је на сл. 2, кривом M , добијеном решавањем једн. (31) методом бисекције¹⁰.

За парове вредности (λ, B) које леже изнад криве M , мултиплицитет постоји у интервалу вредности Da броја, датом условом (30b), док су за вредности испод криве M , могућа само јединствена решења.

ОБЛАСТ МОГУЋИХ СТАЦИОНАРНИХ СТАЊА ИНДУСТРИЈСКОГ РЕАКТОРА

Полазећи од кинетичких и термодинамичких података о реакцији синтезе уротропина, и реалног опсега у коме се могу кретати:

- улазне концентрације реактаната,
- улазне температуре реактаната,
- температура расхладног флуида,
- протоци свих материјалних струја,
- коефицијент пролаза топлоте и површина размене,
- физичка својства флуида,

могу се проценити интервали у којима се крећу вредности параметара индустријског реактора за синтезу уротропина (полазећи од водених раствора формалдехида и амонијака): $0 < B < 5$, $9 < \gamma < 11$, $0 < \lambda < 10$ и $-1 < z_c^0 < 1$.

Очигледно, могућ положај тачке у дијаграму $B - \lambda$ (сл. 2) за индустријски реактор, припада области испод криве M , у којој постоји једно једино стационарно стање реактора.

ЗАКЉУЧАК

Скуп бездимензионих параметара, који одређује динамичко понашање неизотермског реактора са идеалним мешањем за континуалну синтезу уротропина у течной фази је:

$$B = C_A^0 r_A \frac{-\Delta H}{\rho c_p T^0} \frac{E}{RT^0}; \quad B_1 = C_A^0 r_A \frac{d(\Delta H)/dz}{\rho c_p T^0}; \quad \gamma = \frac{E}{RT^0};$$

$$z_c^0 = \frac{E}{RT^{02}} (T_c^0 - T^0);$$

$$\lambda = \begin{cases} \frac{\beta r_c}{\beta + r_c} & \text{— за реактор са омотачем} \\ \beta & \text{— за реактор са змијастим хладњаком} \end{cases}$$

где је:

$$\beta = \begin{cases} r_c M & \text{— за реактор са омотачем} \\ r_c(1 - e^{-M}) & \text{— за реактор са змијастим хладњаком} \end{cases}$$

$$M = \frac{U A}{q_c \rho c_p}.$$

Област вредности карактеристичних параметара за индустријски реактор, добијена на основу кинетичких и термодинамичких података и реалних радних услова, припада домену у коме постоји једно једино стационарно стање реактора.

ОЗНАКЕ

- A — површина топлотне размене (m^2)
 B — адијабатско повећање температуре
 B_1 — градијент адијабатског повећања температуре
 B^* — критична вредност B
 C_A — концентрација амонијака ($kmol/m^3$)
 C_A^0 — улазна концентрација амонијака ($kmol/m^3$)
 C_B — концентрација формалдехида ($kmol/m^3$)
 C_B^0 — улазна концентрација формалдехида ($kmol/m^3$)
 c_p — специфична топлота ($J/kg K$)
 Da — Дамкелеров број
 E — енергија активације ($J/kmol$)
 ΔH — енталпија реакције ($J/kmol$)
 k — константа брзине реакције ($m^6/kmol^2 s$)
 k_0 — фактор учествости ($m^6/kmol^2 s$)
 m — стехиометријски однос
 q_A — проток амонијака (m^3/s)
 q_B — проток формалдехида (m^3/s)
 R — гасна константа ($J/kmol K$)
 r — брзина хемијске реакције ($kmol/m^3 s$)
 r_A — запремински удео амонијака у улазној струји
 r_B — запремински удео формалдехида у улазној струји
 r_C — релативни проток раскладног флуида у односу на проток реакционе смеше
 r_0 — однос запремина реактора и хладњака
 s — индекс — означавање стационарног стања
 t — време (s)
 T — температура у реактору (K)
 T^0 — температура улазне смеше реактаната (K)
 T_A^0 — улазна температура амонијака (K)
 T_B^0 — улазна температура формалдехида (K)
 T_c — излазна температура раскладног флуида (K)
 T_c^0 — улазна температура раскладног флуида (K)
 U — коефицијент пролаза топлоте ($W/m^2 K$)
 V — запремина реактора (m^3)
 V_c — запремина хладњака (m^3)
 w — функција: $e^{-\theta}$
 x_A — степен реаговања (конверзија) амонијака
 x_B — степен реаговања (конверзија) формалдехида
 y — бездимензиона концентрација
 z — бездимензиона температура реакционе смеше
 z_c — бездимензиона температура раскладног флуида
 z_c^0 — бездимензиона улазна температура раскладног флуида
 M — бездимензиони коефицијент пролаза топлоте
 β — бездимензиони коефицијент пролаза топлоте
 γ — бездимензиона енергија активације
 δ — стехиометријски фактор
 ξ — помоћна променљива величина
 λ — модификовани бездимензиони коефицијент пролаза топлоте, корен карактеристичне једначине
 θ — бездимензионо време
 ρ — густина свих материјалних струја
 τ — проточна временска константа реактора (s)
 τ_c — проточна временска константа хладњака (s)

S U M M A R Y

ANALYSIS OF THE PROCESS OF CONTINUAL SYNTHESIS OF UROTROPINE IN A NON-ISOTHERMIC REACTOR WITH IDEAL MIXING. I. ANALYSIS OF STATIONARY STATES OF THE PROCESS

MIODRAG A. BOGOSAVLJEVIĆ, RATOMIR N. PAUNOVIĆ, STEVAN D. POPOV,
and GORDANA ĆIRIĆ-MATIJEVIĆ

Institute of Petrochemistry, Gas, Oil, and Chemical Engineering, Novi Sad University, YU-21000 Novi Sad

On the basis of a mathematical model the scope of dimensionless groups, which define the dynamic behaviour of a non-isothermic reactor with ideal mixing in an aqueous phase, was derived. Analysing the dependence of stationary conversion of Damköhler's number by use of a digital computer, the criteria for the existence of an unique stationary state of the reactor were obtained. It was shown that the possible values of characteristic parameters of an industrial reactor are in the range with the unique stationary state. The calculations are adjusted to the synthesis of hexamethylenetetramine from formaldehyde and ammonia in aqueous phase.

(Received 27 October 1978; revised 14 February 1979)

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Богосављевић, „Принципи моделовања и регулације у хемијском инжењерингу“, Скриптарница Савеза студената Технолошког факултета, Нови Сад 1973
2. C. Van Heerden, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 142 (1953)
3. O. Bilous, N. R. Amundson, *A. I. Ch. E. J.*, **1**, 513 (1955)
4. R. Aris, N. R. Amundson, *Chem. Eng. Sci.*, **7**, 121, 132, 148 (1958)
5. V. Hlavaček, M. Kubiček, J. Jelinek, *Ibid.*, **25**, 1441 (1970)
6. A. Uppal, W. H. Ray, A. B. Poore, *Ibid.*, **29**, 967 (1974)
7. D. R. Schneider, R. Aris, N. R. Amundson, *Ibid.*, **28**, 885 (1973)
8. R. I. Kermode, W. F. Stevens, *Can. J. Chem. Eng.*, **43**, 68 (1965)
9. R. K. Wood, W. F. Stevens, *J. Appl. Chem.*, **14**, 325 (1964)
10. K. S. Shan, „*Numerical Methods and Computers*“, Addison — Wesley Publ. Co., Reading, Massachusetts 1966.
11. М. Богосављевић, С. Попов, Д. Пошарац, *Хемијска индустрија* **33**, 169 (1970).

АНАЛИЗА ПРОЦЕСА КОНТИНУАЛНЕ СИНТЕЗЕ УРОТРОПИНА У
 НЕИЗОТЕРМСКОМ РЕАКТОРУ СА ИДЕАЛНИМ МЕШАЊЕМ.
 II. АНАЛИЗА ЛОКАЛНЕ И ОПШТЕ СТАБИЛНОСТИ ПРОЦЕСА

МИОДРАГ А. БОГОСАВЉЕВИЋ, РАТОМИР Н. ПАУНОВИЋ, СТЕВАН Д. ПОПОВ
 и ГОРДАНА М. БИРИЋ-МАТИЈЕВИЋ

*Институт за педрохемију, гас, нафту и хемијско инжењерство, Технолошки факултет
 Универзитета у Новом Саду, 21000 Нови Сад*

(Примљено 27. октобра 1978; ревидирано 14. фебруара 1979)

У овом делу рада изведен је критеријум локалне стабилности реактора. Обрадом критеријума добијених у овом и првом делу рада на дигиталном рачунару, дефинисане су четири различите области вредности карактеристичних бездимензионих група у погледу динамичког понашања реактора. Као резултат симулације реактора помоћу одговарајућег FORTRAN програма, добијен је фазни портрет реактора и низ одзивних кривих на различите поремећаје улазних променљивих. Полазећи од реалних вредности карактеристичних параметара, процењена је локална и општа стабилност индустријског реактора.

ЛОКАЛНА СТАБИЛНОСТ РЕАКТОРА

Систем нелинеарних једначина који представља динамички модел реактора² (једн. 18) нема аналитичког решења. Међутим, по Љапунову што се тиче локалне стабилности, могуће је понашање нелинеарног система са довољно тачности описати системом једначина, линеаризованих у околини стационарног стања.

Корисно је из система одбацити последњу једначину² (једн. 18), јер се тиме степен карактеристичне једначине снизи за јединицу (постане 2), што увелико олакшава анализу. Наиме због великог топлотног капацитета раскладног флуида у омотачу, промена температуре раскладног флуида услед акумулације топлоте се може занемарити, што су показала и одговарајућа израчунавања на дигиталном рачунару. Тако је динамички модел реактора дат једначинама:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dw}{d\theta} &= -w \\ \frac{dy}{d\theta} &= -y + Da [1 - y - x_A(0)w] [1 - \delta y - x_B(0)w]^2 \exp\left(\frac{z}{1 + z/\gamma}\right) \\ \frac{dz}{d\theta} &= -(1 + \lambda)z + B Da [1 - y - x_A(0)w] [1 - \delta y - x_B(0)w]^2 \cdot \\ &\quad \exp\left(\frac{z}{1 + z/\gamma}\right) + \beta z_c^0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

и јединствен је за оба случаја хлађења (омотач или змијаста хладњак).

Динамички модел, једн. (1), се може приказати функцијама $f_n(w, y, z)$ где је $n=1, 2, 3$, и у околини стационарне тачке апроксимирати линеарним моделом:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{A}\mathbf{x} \quad (2)$$

где је:

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} w - w_s \\ y - y_s \\ z - z_s \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ \frac{\partial f_2}{\partial w} & -\frac{2y_s + 1}{1 - y_s} & \frac{y_s}{(1 + z_s/\gamma)^2} \\ \frac{f_3}{w} & -\frac{3By_s}{1 - y_s} & -(1 + \lambda) + \frac{By_s}{(1 + z_s/\gamma)^2} \end{bmatrix}$$

Да би систем био стабилан, потребно и довољно је да корени карактеристичне једначине:

$$\lambda^2 - (\text{tr } \mathbf{G} \cdot \lambda + \det \mathbf{G}) = 0 \quad (3)$$

имају негативне реалне делове. Матрица \mathbf{G} је:

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} -\frac{2y_s + 1}{1 - y_s} & \frac{y_s}{(1 + z_s/\gamma)^2} \\ -\frac{3By_s}{1 - y_s} & -(1 + \lambda) + \frac{By_s}{(1 + z_s/\gamma)^2} \end{bmatrix} \quad (4)$$

а њена детерминанта:

$$\det \mathbf{G} = \frac{1}{(1 - y_s)(1 + z_s/\gamma)^2(1 + \lambda)} \left\{ 2 \frac{B^2}{\gamma^2} y_s^3 + \left[\frac{B^2}{\gamma^2} + B(1 + \lambda) + \frac{4B}{\gamma}(1 + \lambda) + \frac{\lambda z_c^0}{\gamma} \right] y_s^2 + \left[\frac{2B}{\gamma} \left(1 + \lambda + \frac{\lambda z_c^0}{\gamma} \right) + 2 \left(1 + \lambda + \frac{\lambda z_c^0}{\gamma} \right)^2 - (1 + \lambda) B \right] y_s + \left(1 + \lambda + \frac{\lambda z_c^0}{\gamma} \right)^2 \right\} \quad (5)$$

и збир чланова главне дијагонале \mathbf{G} ($\text{trag } \mathbf{G}$):

$$\text{tr } \mathbf{G} = \frac{1}{(1 - y)(1 + z_s/\gamma)^2} \left\{ \left[\frac{B^2}{(1 + \lambda)\gamma^2} - \frac{2B^2}{(1 + \lambda)^2\gamma^2} \right] y_s^3 - \left[B + \frac{(2 + \lambda)B^2}{(1 + \lambda)^2\gamma^2} - \frac{2B}{\gamma} - \frac{2B\lambda z_c^0}{(1 + \lambda)\gamma^2} + \frac{4B}{(1 + \lambda)\gamma} + \frac{4B\lambda z_c^0}{(1 + \lambda)^2\gamma^2} \right] y_s^2 + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + \left[B + (1 + \lambda) - \frac{2B \lambda z_c^0 (2 + \lambda)}{(1 + \lambda)^2 \gamma^2} - \frac{2B (2 + \lambda)}{(1 + \lambda) \gamma} - \frac{2 \lambda z_c^0}{\gamma} + \right. \\
 & + \left. \frac{(\lambda z_c^0)^2}{(1 + \lambda) \gamma^2} - 2 - \frac{4 \lambda z_c^0}{(1 + \lambda) \gamma} - \frac{2 \lambda^2 z_c^{0^2}}{(1 + \lambda)^2 \gamma^2} \right] y_s - \left\{ (2 + \lambda) + \right. \\
 & \left. + \frac{2 (2 + \lambda) \lambda z_c^0}{(1 + \lambda)} + \frac{(2 + \lambda) (\lambda z_c^0)^2}{(1 + \lambda)^2 \gamma^2} \right\} \quad (6)
 \end{aligned}$$

Корени карактеристичне једначине (3) имаће негативне реалне делове ако:

$$\det \mathbf{G} > 0 \quad (7)$$

и

$$\text{tr } \mathbf{G} < 0 \quad (8)$$

На основу вредности $\det \mathbf{G}$, $\text{tr } \mathbf{G}$ и D може се закључивати о природи стационарне тачке; да ли је стабилног или нестабилног карактера седло, чвор или жижка.

У $\det \mathbf{G}$ (једн. 5) препознају се коефицијенти полинома $P(y_s)$, а захтев (7) истовремено је и услов за јединствено решење: $(\det \mathbf{G} > 0) \equiv (P(y_s)) > 0$.

Ако је $\det \mathbf{G} < 0$, односно $P(y_s) < 0$, што имплицира $D < 0$ и $B > B^*$ [услов² (30a)], стационарна тачка припада интервалу (y_{1s}, y_{2s}) . Значи да је ова нестабилна тачка, типа седла, средња од три стационарне тачке.

Услов $\det \mathbf{G} > 0$, поред тога што је задовољен за сва јединствена решења, задовољен је и за „леву“ и „десну“ тачку у случају постојања три решења једначина за стационарно стање.

Други услов стабилности (8) задовољен је за негативне вредности функције $\varphi(y_s)$ у интервалу $(0, 1)$:

$$\varphi(y_s) = \frac{\gamma^2 (1 + \lambda) (1 - y_s) (1 + z_s / \gamma)^2}{B^2} \text{tr } \mathbf{G} = a_3 y_s^3 + a_2 y_s^2 + a_1 y_s + a_0 \quad (9)$$

где су:

$$\begin{aligned}
 a_3 &= 1 - \frac{2}{1 + \lambda} \\
 -a_2 &= \frac{1}{B} \left[\gamma^2 (1 + \lambda) + 2 \gamma (1 - \lambda) - 2 \lambda z_c^0 \right] + \frac{1}{1 + \lambda} \left(2 + \lambda + \frac{4 \lambda z_c^0}{B} \right) \\
 -a_1 &= \frac{\gamma (1 + \lambda)}{B} \left[\gamma + \frac{\gamma (\lambda - 1)}{B} - \frac{2 \lambda z_c^0}{B} \right] - \frac{2 \lambda z_c^0}{B (1 + \lambda)} + \left(2 + \lambda + \frac{\lambda z_c^0}{B} - \right. \\
 & \quad \left. - \frac{2 (2 + \lambda) \gamma}{B} + \frac{\lambda z_c^0}{B^2} (\lambda z_c^0 - 4 \gamma) \right) \\
 a_0 &= \frac{2 + \lambda}{B} \left[(1 + \lambda) \gamma^2 + 2 \gamma \lambda z_c^0 + \frac{(\lambda z_c^0)^2}{1 + \lambda} \right].
 \end{aligned}$$

Овако сложени коефицијенти отежавају примену Декартове теореме, па је као помоћна метода примењена графичка анализа функције, и то за вредности параметара: $\gamma=10$, $z_c^0=0$, низ вредности B из интервала $(20, 50)$, и λ из интервала $(0,5)$ (неколико резултата приказано је на сл. 1). Закључак ове анализе је да функција $\varphi(y_s)$ има: 1. два реална корена: y'_{s1} и y'_{s2} , при чему је $y'_{s1}, y'_{s2} \in (0,1)$ или 2. два конјугована комплексна корена при довољно малим вредностима параметра B [у интервалу $(0,1)$ вредности функције расту с повећањем B].

Критичне вредности параметра $B(B^*)$ налазе се из услова:

$$D=0 \quad (10)$$

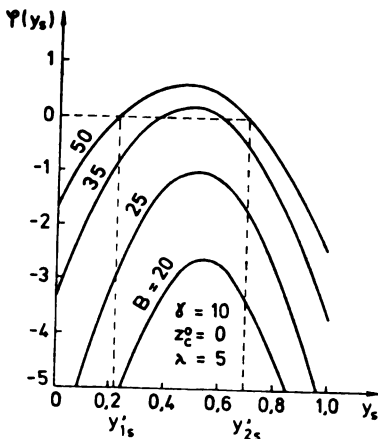
а тада је $y'_{s1}=y'_{s2}$.

На сл. 2, кривом S , приказане су критичне вредности B^* , добијене нумеричким решавањем једначине (10), а за назначене вредности осталих параметара γ , z_c^0 и λ . Крива M на истој слици дефинисана је у првом делу рада (сл. 2).

При вредностима B :

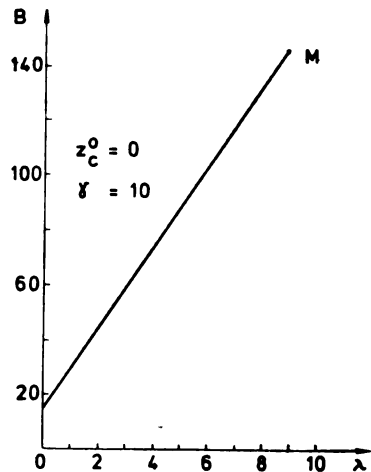
$$B > B^* \quad (11)$$

а за вредности стационарне конверзије: $y'_{s1} < y_s < y'_{s2}$ услов $\text{tr}G < 0$ није задовољен, и такво стационарно стање је нестабилно. Оно је представљено



Слика 1 Figure

Графичка анализа функције $\varphi(y_s)$
Graphical analysis of the function $\varphi(y_s)$



Слика 2 Figure

Нумеричко решење једначина (10) и (31)
Numerical solution of eqs (10) and (31)

тачком изнад криве S . Тачке (стационарна стања), чије (λ, B) координате одређују положај испод криве S , могу бити нестабилне, ако не представљају јединствена решења.

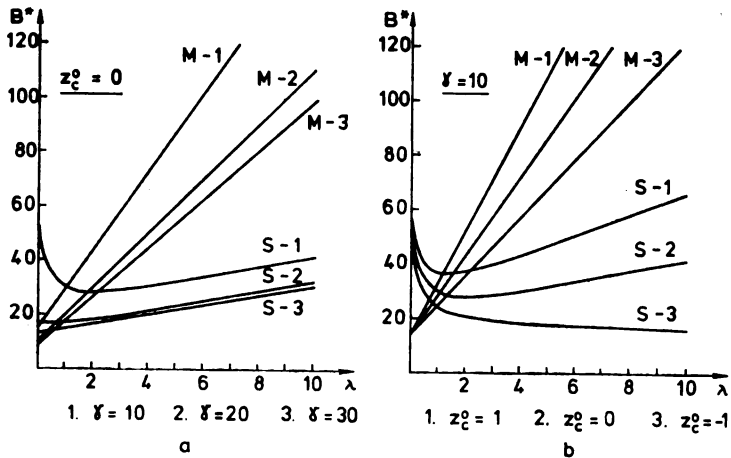
УТИЦАЈ КАРАКТЕРИСТИЧНИХ ПАРАМЕТАРА

На основу изведене анализе могуће је предвиђати динамичко понашање система у зависности од параметра процеса B , λ , γ и z_c^0 . Линије M и S (сл. 2) ограничавају четири области у простору вредности параметара, које карактерише одређени тип понашања система.

Област I (испод кривих M и S). Конверзије y_{1s} , y_{2s} , y'_{1s} , y'_{2s} немају реалне вредности и могућа су само јединствена и стабилна стационарна стања (чвор или жижка), за све вредности Da броја.

Област II (изнад криве M , а испод криве S). y_{1s} и y_{2s} су реалне вредности, а y'_{1s} и y'_{2s} комплексне. Услов јединствености није задовољен, што значи да истовремено ни први услов стабилности ($\det G > 0$) није задовољен, и да за вредности Da броја: $f(y_{1s}) < 1/Da < f(y_{2s})$ постоје три стационарна стања. При свим осталим вредностима Da броја стационарна стања су јединствена и стабилна.

Област III (изнад криве S , а испод криве M). Задовољен је услов јединствености, јер y_{1s} и y_{2s} немају реалних вредности, али зато, при вредностима $y'_{1s} < y_s < y'_{2s}$, други услов стабилности ($\text{tr } G < 0$) није задовољен. Значи да при неким вредностима Da броја постоје јединствена нестабилна стационарна стања (нестабилна жижка или нестабилан чвор). Симулацијом полазног нелинеарног система на дигиталном рачунару, може се констатовати могућност осцилација температуре и концентрације.



Слика 3 Figure

Анализа утицаја параметара γ и z_c^0 при израчунавању линија M и S
 Analysis of the effect of parameters γ and z_c^0 on the course of calculation of M and S lines

Пошто реалне вредности параметара процеса синтезе уротропина никада не могу припадати области IV, те детаљнија анализа природе стационарних тачака у овој области не би сада имала сврхе.

Ради анализе утицаја параметара λ , γ , B и z_c^0 , вариране су и бројне вредности γ и z_c^0 при израчунавају линија M и S , и неки резултати су приказани на сл. 3а и 3б.

Утицај параметра B . Повећање бездимензионе топлоте реакције (b) фаворизује вишеструкост и нестабилност стационарних стања, при чему је зависност одговарајућих критичних вредности параметара B , као функције осталих параметара, приказана линијама M и S . Тако постоји већа могућност појаве нестабилности реактора код јако егзотермних реакција, или великих улазних концентрација реактаната.

Утицај параметра λ . Са повећањем вредности параметра λ , односно при интензивнијем хлађењу и већој раскладној површини, веће су могућности да остварено стационарно стање буде јединствено, јер критична вредност параметра B готово линеарно расте са порастом λ . При вишим вредностима енергије активације (сл. 3а, крива $S-3$), исти тренд се запажа и у погледу динамичке стабилности система. При нижим вредностима енергије активације (сл. 3а, криве $S-1$ и $S-2$), S линија има минимум, што значи да при режимима блиским адијабатском, динамичка стабилност опада са порастом λ .

Утицај параметра z_c^0 . Слика 3б илуструје позитиван утицај повећања z_c^0 на динамичку стабилност и једнозначност једначина стационарног стања. Већим вредностима z_c^0 одговара већа температура флуида у омотачу, у односу на улазну температуру реактаната.

Утицај параметра γ . При вишим вредностима енергије активације реакције, сужава се област у којој је осигурана јединственост и стабилност стационарног стања. Како се улазна температура реактаната практично може мењати у малом опсегу, то вредност параметра γ углавном зависи од енергије активације хемијске реакције. Реакције са високом енергијом активације погодују нестабилном понашању реактора.

ПРОЦЕНА ЛОКАЛНЕ СТАБИЛНОСТИ ИНДУСТРИЈСКОГ РЕАКТОРА ЗА СИНТЕЗУ УРОТРОПИНА

У првом делу рада, као могуће границе вредности карактеристичних бездимензионих група за индустријски реактор дате су: $0 < B < 5$; $9 < \gamma < 11$; $0 < \lambda < 10$; $-1 < z_c^0 < 1$. Мале вредности параметара B и γ , који имају пресудан утицај на динамичко понашање реактора, последица су умерене топлотне реакције и мале енергије активације. Очигледно, могућа стационарна стања за посматрани систем припадају области I (сл. 2), односно стабилна су и јединствена. Тако се на основу анализе изведене на моделу са идеалним мешањем, може проценити да ће индустријски реактор радити у стабилном режиму.

ОПШТА СТАБИЛНОСТ РЕАКТОРА

Све док је изучавање динамичког понашања нелинеарног система ограничено на просредну околину стационарног стања, тачност коју пружа линеаризовани вид нелинеарних диференцијалних једначина модела је задовољавајуће. Међутим, такав линеаризован модел је непроменљив у областима удаљеним од стационарног стања, а у нелинеарној анализи не постоји одго-

варајући комплемент релативно једноставном поступку налажења корена карактеристичне једначине линеарних система.

У циљу испитивања динамичког понашања процеса синтезе уротропина у неизотермском континуалном реактору са идеалним мешањем, изведена је симулација процеса на електронском дигиталном рачунару, а на бази прихваћеног математичког модела за реактор са омотачем.

Примењен је метод Runge-Kutta [лит.2 једн. 18] за нумеричко решавање овог система диференцијалних једначина. Резултати су приказани у виду фазног портрета и одзивних кривих на степенасте поремећаје улазних променљивих.

Сви потребни подаци потичу из рада I у коме је проблем динамичког понашања процеса синтезе уротропина у лабораторијском реактору обрађен експериментално. Карактеристике реактора и параметри процеса, при којима је у експерименту постигнуто следеће стационарно стање (табела I):

Табела I

$$\begin{aligned} C_{A_s} &= 0,017 \text{ kmol/m}^3 \\ C_{B_s} &= 0,027 \text{ kmol/m}^3 \\ T_s &= 310,3 \text{ K} \\ T_{sc} &= 301,4 \text{ K} \end{aligned}$$

Табела II

$$\begin{aligned} C_A^0 &= 14,77 \text{ kmol/m}^3 \\ C_B^0 &= 9,04 \text{ kmol/m}^3 \\ q_A &= 3,916 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s} \\ q_B &= 1,003 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s} \\ q_C &= 8,333 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s} \\ T_A^0 &= 293 \text{ K} \\ T_B^0 &= 293 \text{ K} \\ T_C^0 &= 293 \text{ K} \\ V &= 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ V_c &= 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ A &= 0,066 \text{ m}^2 \\ U &= 486,3 \text{ W/m}^2 \text{ K} \\ UA &= 32,1 \text{ W/K} \end{aligned}$$

Табела III

$$\begin{aligned} C_{A_s} &= 0,162 \text{ kmol/m}^3 \\ C_{B_s} &= 0,519 \text{ kmol/m}^3 \\ T_s &= 312,3 \text{ K} \\ T_{sc} &= 302,3 \text{ K} \end{aligned}$$

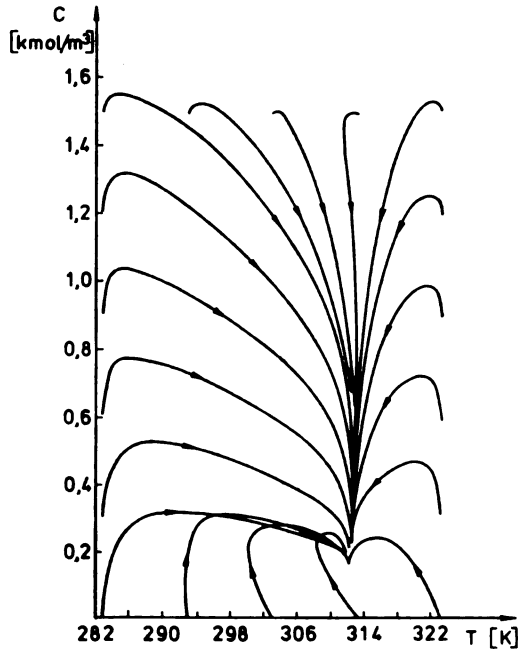
Као основа за даљу анализу послужило је стационарно стање добијено симулирањем процеса пуштања реактора у рад, а при вредностима улазних величина из табеле II. Као почетно стање претпостављено је да је реактор испуњен једним од реактаната, и то у концентрацији и на температури улазне струје тог реактанта. Резултујуће стационарно стање карактеришу следеће вредности зависно променљивих величина, приказане у табели III.

Фазни портрет на сл. 4 добијен је, за вредности улазних величина датих у табели II, варирањем почетних услова: температуре $T(0)$ од 283 до 323 K и концентрације $C_A(0)^*$ од 0 до $1,5 \text{ kmol/m}^3$ а при томе су температура $T_c(0) = 293 \text{ K}$ и концентрација $C_B(0) = 0$ одржавани константним.

Резултујуће јединствено стационарно стање одговара стационарном стању добијеном симулирањем процеса пуштања реактора у рад. Облик трајекторија, које се асимптотски приближавају једној тачки, указује да је стационарно стање стабилно, типа чвора, што се могло очекивати на основу

* Овако мали опсег вредности у ком се мења концентрација $C_A(0)$ одабран је само ради дозвољивијег положаја стационарног стања при графичком представљању. При повећаним вредностима почетне концентрације остварује се исто тако стабилно стационарно стање.

параметара процеса (у бездимензионом облику): $\gamma \approx 10$, $z_c^0 = 0$, $B = 2,63$, $\lambda = 2,86$, који на слици 2 одређују тачку у области I.



Слика 4 Figure
Фазни портрет добијен симулирањем пуштања реактора у рад
Phase profile obtained by simulation of reactor set-up

Неке трајекторије, које одговарају почетним условима: $C_A(0)=0$, $C_B(0)=0$, $T_c(0)=0$, привидно се секу. То је резултат немогућности да се четвородимензионални простор адекватно представи у равни.

ОДЗИВИ СИСТЕМА НА СТЕПЕНАСТЕ ПОРЕМЕЋАЈЕ

У циљу што потпуније илустрације динамичког понашања реактора, симулиран је прелаз из једног стационарног стања у друго. Ремећење стационарног стања могуће је извести путем степенастих промена следећих величина: а) улазних концентрација реактаната, б) протока расхладног флуида, с) улазне температуре расхладног флуида, д) укупног протока реактаната, е) улазних температура реактаната.

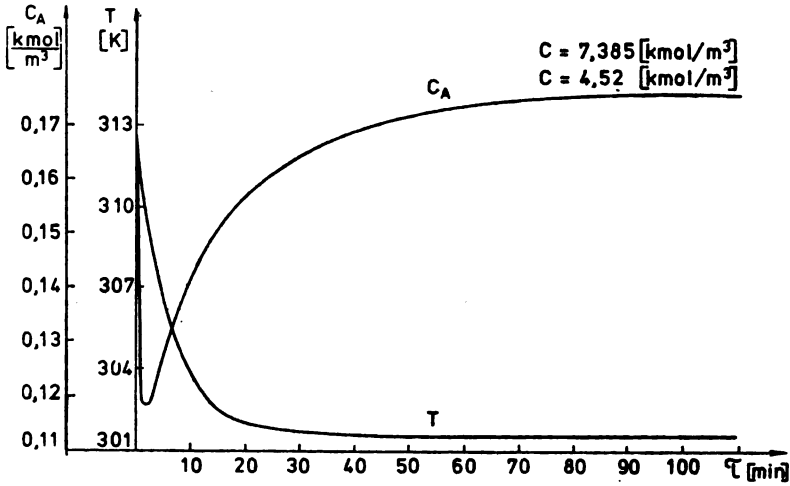
Полазно стационарно стање одређују вредности параметара из табеле II. Вредности зависно променљивих у том стању дате су у табели III, и истовремено одговарају стабилном стационарном стању на фазном портрету.

Одзивне криве система представљају промене концентрације C_A и температуре у реактору током времена, а у зависности од степенасте промене неке од наведених величина.

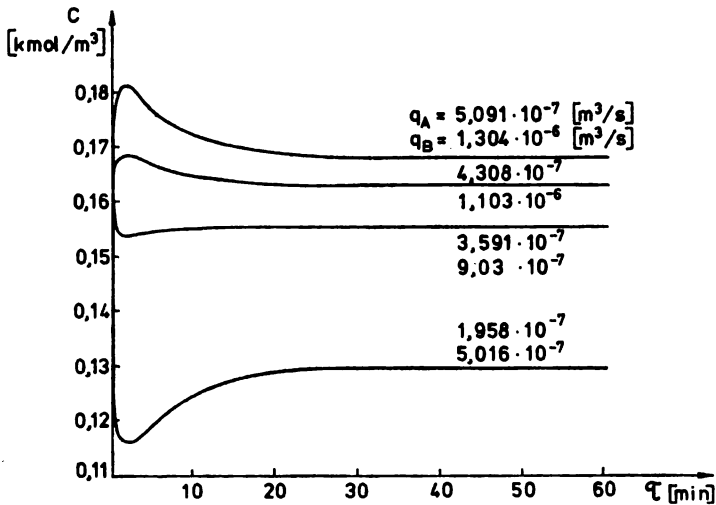
Степенасте промене улазних концентрација оба реактанта, уз задржавање њиховог међусобног односа, изазива феномен „прекорачења“* у по-

* „overshoot“

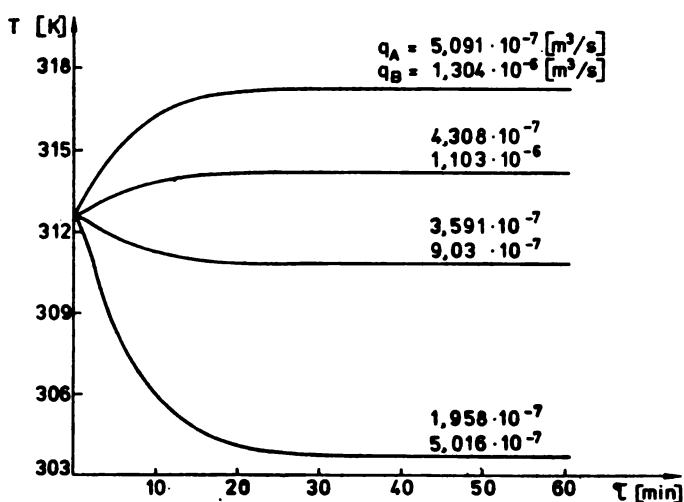
нашању концентрације у реактору (сл. 5). Наиме, након степенасте промене улазних концентрација у негативном смислу, концентрација у реактору опада испод вредности првобитног стационарног стања (температура такође), а затим пораст до ниже конверзије, што одговара ниској температури новог стационарног стања.



Слика 5 Figure
 Одзивне криве система у зависности од степенасте промене концентрације реактаната
 Response curves of the system in relation to the step of reactant concentrations



Слика 6 Figure
 Утицај промене протока реактаната на промену концентрације у реактору
 Effect of the reactant flow changes on the reactor concentration



Слика 7 Figure

Утицај промене протока реактанта на промену температуре у реактору
Effect of the reactant flow changes on the temperature changes in the reactor

Интересантно је упоредити дејство промена протока реактанта са дејством њихових концентрација. Тако, позитивна степенаста промена протока реактанта (сл. 6 и 7) изазива позитивно „прекорачење“, и обратно. Међутим, док се при промени улазних концентрација у позитивном смислу остварује већа конверзија од оне која одговара првобитном стационарном стању, при промени протока реактанта у истом смислу, остварује се мања конверзија. Пресудан је, очигледно, утицај краћег времена боравка.

ЗАКЉУЧАК

Област могућих вредности карактеристичних параметара за индустријски реактор (добијена на основу кинетичких и термодинамичких података и реалних радних услова):

$$\begin{aligned} 0 < B < 5, \\ 9 < \gamma < 11, \\ 0 < \lambda < 10 \text{ и} \\ -1 < z_c^0 < 1, \end{aligned}$$

припада домену у коме је стационарна тачка јединствена и има карактер стабилног чвора или жижке.

Процес је у циљу анализе глобалне стабилности (за изабране вредности параметара) симулиран на дигиталном рачунару и резултати су приказани у облику фазног портрета и одзивних кривих на степенасте поремећаје улазних променљивих. На основу изведене анализе може се проценити да ће индустријски реактор за синтезу уротропина у течной фази радити у стабилном режиму.

Стабилност процеса условљена је малим вредностима параметара B и γ , које су резултат а) умерене топлоте реакције и б) мале енергије активације.

ОЗНАКЕ

- x — вектор поремећаја променљивих у односу на стационарно стање
 A — Јакобијева матрица система
 G — карактеристична матрица система
 I — јединична матрица
 D — дискриминанта карактеристичне једначине

Остале ознаке дате су у раду I.

S U M M A R Y

ANALYSIS OF THE PROCESS OF CONTINUAL SYNTHESIS OF UROTROPINE IN A NON-ISOTHERMIC REACTOR WITH IDEAL MIXING. II. ANALYSIS OF LOCAL AND GENERAL STABILITY OF THE PROCESS

MIODRAG A. BOGOSAVLJEVIĆ, RATOMIR N. PAUNOVIĆ, STEVAN D. POPOV,
 and GORDANA ĆIRIĆ-MATIJEVIĆ

Institute of Petrochemistry, Gas, Oil, and Chemical Engineering, Novi Sad University, YU-21000 Novi Sad

As a continuation of a previous work¹, a criterion for local reactor stability was derived. Processing of previously obtained data, combined with newly obtained ones, four different ranges of characteristic dimensionless groups in respect to the reactor dynamic behaviour are defined. As result of a reactor computer simulation, one can obtain the phase priority of reactors and an array of response curves for various disturbances of inlet variables. Starting from real values of the characteristic parameters, local and general stabilities of an industrial reactor were evaluated.

(Received 27 October 1978; revised 14 February 1979)

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Богосављевић, С. Попов, непубликовани резултати
2. М. Богосављевић, Р. Пауновић, С. Попов, Г. Ђирић-Матијевић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **44** 339 (1979).

COMMUNICATION PRELIMINAIRE — ПРЕТХОДНО САОПШТЕЊЕ

BICENTRIC CHELATE COMPLEXES. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TWO NEW DIPHthalATOCUPRATE(II) DERIVATIVES

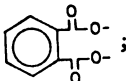
ĐORĐE R. STOJAKOVIĆ and SLOBODAN D. RADOSAVLJEVIĆ

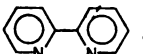
Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box. 494, YU-11001 Belgrade

(Received 28 December 1978)

The synthesis of bis(ethylenediamino)copper(II) — diphthalatocuprate(II)² has opened the way for the preparation of a range of related complex salts consisting of large cations and anions, the ions being made of transition metal centres favouring square — planar coordination and of suitable organic ligands. As previously pointed out¹, such salts appear to be likely candidates for precursors in the design of a class of the quasi „one — dimensional“ materials². By successively employing ligands that only slightly differ from one another, subtle electronic and structural variations can be introduced in the salts; this feature is highly desirable if „one — dimensional“ systems with anisotropic physicochemical properties that can be varied in a continuous and controlled manner are to be produced³.

Pursuing our work in this area, we have synthesized two new bicentric coordination compounds, [Cu(tmn)₂][Cu(phthal)₂] and [Cu(bipy)₂][Cu(phthal)₂(H₂O)₂] where tmn = trimethylenediamine, NH₂-CH₂-CH₂-CH₂-

NH₂; phthal = phthalate dianion,  ;

bipy = 2,2'-bipyridine,  . Util-

izing the method developed in the preparation of bis(ethylenediamino)copper(II) — diphthalatocuprate(II)², the complexes can be obtained by reacting a dilute (approx. 0.08 M) metastable aqueous solution of Na₂-

[Cu(phthal)₂(H₂O)₂]⁴ with a) dilute (approx. 0.08 M) aqueous solution of the [Cu(tmn)₂]²⁺ ion, at 20—80°, and b) with a very dilute (approx. 0.01 M) water-ethanol (approx. 10:1) solution of the [Cu(bipy)₂]²⁺ ion, at 20°.

[Cu(tmn)₂][Cu(phthal)₂] crystallizes from the reaction system in the course of several hours in the form of light — blue plates (30% yield) that, under a microscope, appear to be isomorphous with bis(ethylenediamino)copper(II)-diphthalatocuprate(II)². Both the infrared as well as the quantitative analysis data are in accord with the composition of the complex given here.

[Cu(bipy)₂][Cu(phthal)₂(H₂O)₂] precipitates out of the reaction system in the form of transparent pale — blue needles (85% yield). Quantitative analysis data for the complex are consistent with the empirical formula Cu₂(phthal)₂·2(tmn)·2H₂O. Infrared data seem to indicate the presence of the [Cu(phthal)₂(H₂O)₂]²⁻ moiety in the sample; however, alternative formulations, differing from the above one in the relative distribution of the H₂O molecules within the two complex ions, can not be completely and unambiguously precluded. A detailed single crystal X — ray diffraction analysis, currently in progress⁵, should be expected to yield a more definite answer to the problem.

The new compounds are presently being studied in order to evaluate their possible use as the starting reagents for the preparation of new „one — dimensional“ systems.

ИЗВОД

ДВОЦЕНТРИЧНИ ХЕЛАТНИ КОМПЛЕКСИ. СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА
ДВА НОВА ДЕРИВАТА ДИФТАЛАТОКУПРАТА (II)

БОРЂЕ Р. СТОЈАКОВИЋ и СЛОБОДАН Д. РАДОСАВЉЕВИЋ

Завод за опшћу и неорганску хемију Технолошко-металуришког факултета Универзитета у Београду, й.йр. 494, 11001 Београд

Синтетизоване су нове комплексне соли $[\text{Cu}(\text{tmm})_2]$, $[\text{Cu}(\text{phthal})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{bipy})_2]$ $[\text{Cu}(\text{phthal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (tmm = триметилендиамин; phthal = фталатни анјон; bipy = 2,2'-бипиридин) реакцијом метастабилног воденог раствора $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{phthal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ и воденог раствора $[\text{Cu}(\text{tmm})_2]^{2+}$ јона у води/етанолау (на 20 °). Састав једињења утврђен је хемијском анализом и инфрацрвеном спектро-

скопијом. Без детаљне кристалографске анализе не може се са сигурношћу искључити могућност да су у продукту формулисаном као $[\text{Cu}(\text{bipy})_2]$ $(\text{Cu}(\text{phthal})_2(\text{H}_2\text{O})_2)$ молекули воде распоређени између комплексних јона и на неки други начин.

(Примљено 28. децембра 1978)

REFERENCES

1. Ђ. Stojaković, S. Radosavljević, *glasmik hem. društva Beograd*, **44**, 309 (1979)
2. A. D. Yoffe, *Nature*, **259**, 171 (1976)
3. а) J. L. Petersen, C. S. Schramm, D. R. Stojaković, B. M. Hoffman, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 288 (1977); б) C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakwa, *Ibid.*, **100**, 1013 (1978)
4. „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie“, Kupfer, Teil B — Lieferung 2, System-Nummer 60, Verlag Chemie, Weinheim, 1961, p. 749
5. I. Krstanović, Ђ. Stojaković, S. Radosavljević, to be published.

NOTE — БЕЈИШКА

CONCENTRATIONS OF METALS IN RECENT SEDIMENTS AS AN INDICATION OF ENVIRONMENTAL POLLUTION

NINA D. DRNDARSKI

*Department of Chemistry, University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ, Great Britain**

(Received 15 February 1979; revised 22 March 1979)

Abstract. For Loch Goil sediments the correlation of carbonaceous pollution with trace metals concentration has been found. Lead is shown to be a good indicator of man-made pollution introduced into sediments. Iron and aluminium originate from the detrital component of the sediments.

*

Considerable concentrations of trace metals along with fossil fuel carbon are carried by aerosols and organic effluents released by fuel burning and by industry. Thus pure anthropogenic sediments consisting of coal ash, of aerosol particles (slag), and residues from oil would contain heavy metals in far larger specific concentrations than in natural sediments. In this way the industrial impact on the sedimentary system can be evaluated.

Inshore sediments are markedly susceptible to anthropogenic effects so that in industrial areas the accumulation rate is significantly increased by inputs of particulates from this source. For example, modification of erosion patterns by forestry or farming activities or by dam formation on inflowing rivers can modify detrital inputs. Sewage or dredge spoil disposals, petroleum spills and industrial effluent releases can each cause

major changes in sediment deposition. Leaching of fertilizers can enhance biogenic input, while similar release of toxic species, both organic and inorganic, can reduce or even eliminate biological activity. The high organic load associated with industrial and domestic wastes can easily reduce dissolved oxygen levels in the sediment and overlying waters so that anoxic conditions and rapid organic accumulation can occur. Thus human activities can modify the sedimentation process to a major degree so that the anthropogenic contribution essentially overwhelms the natural system. It is therefore of major importance that in such areas the impact of human inputs be assessed.

Oil pollution¹ is a major problem in the Clyde sea area since the sea lochs offer deep water terminals for oil transportation. Leatherland² has shown conclusively that in Clyde estuarine sediments there is an obvious correlation of trace metals with organic carbon content. Metals such as Cd, Pb, Zn, and Cu are mobilized through burning of fossil fuels, coal and oil.³ In addition, concentrations of pollutants in rainfall and Irish Sea water entering the area are considerable. The data of some major metal pollutant inputs are shown in Table I.

TABLE I. *Some major metal pollutant inputs to the Clyde Sea area (tonnes/year)**

Metal	Input from the river Clyde	Sewage sludge deposits	Input from Irish Sea	Fresh water input from run-off	Input by rain water
Cu	10	25	43	10	50
Zn	45	60	270	50	250
Cd	0.4	0.25	4	0.6	1.7
Pb	20	25	8	35	60

* National Environment Research Council Data, „Pollution in Clyde“, Publ. Ser. C, 11, 10(1974)

* Present address: Admirala Geprata 10, YU-11000 Belgrade

A sediment core from Loch Goil, one of seven sea lochs within the Clyde sea area, was collected by gravity corer¹ in August 1976, latitude 56°08'20"N, longitude 04°53'2" W and water depth 82 m. Chemical analyses for trace metals concentration were made on chemically pretreated (CaCO₃ — free basis) sediment samples by atomic absorption spec-

trophotometry. The sediment core was previously subjected to ¹⁴C analyses¹ and results were interpreted with regard to carbonaceous pollution of the loch. The sediment sample core was also analysed for ²¹⁰Pb and the sedimentation rate in recent Loch Goil sedimentary deposits was determined for the last 100 to 200 year period.⁴

TABLE II. *Sediment analyses for Loch Goil core LGG-3 (wt.%)*

Sediment depth (cm)	Al	Fe	Cr	Pb	Fe/Al
0 — 20	3.83	4.30	0.04	0.70	1.12
20 — 30	5.50	6.07	0.04	0.04	1.10
30 — 40	5.45	6.10	0.04	0.03	1.11
40 — 50	4.34	4.04	0.03	0.03	0.91
50 — 60	4.70	5.47	0.04	0.04	1.16
60 — 70	5.42	6.12	0.04	0.04	1.13
70 — 80	4.10	3.67	0.03	0.06	0.89
80 — 90	4.93	6.32	0.04	0.04	1.29
90 — 100	5.13	6.90	0.04	0.04	1.13

Unfortunately, only one core, Loch Goil core LGG-3 has so far been analysed for several metals. Thus from the experimental data for the Loch Goil sediment core LGG-3 shown in Table II, it is obvious that Fe and Al concentrations do not vary considerably with depth in the sediment. The concentrations of Fe and Al throughout the core are much higher than for Pb and Cr, reflecting the fact that the former pair occurs naturally in sediments through mobilization from rock weathering, soil erosion and rainfall. The Al concentration of marine sediments is commonly used as the reference of the detrital component of sediments. Thus the Fe to Al ratios are considered to be characteristic of the detrital component of the sediment. The concentrations of Cr are essentially constant with depth in the LGG-3 sediment core (Table II). The Cr in the core is not correlated with Fe and Al, nor with Pb. Furthermore the factors controlling the distribution of Cr and Pb can not be determined without further investigation.

However, stable lead, a good indicator of industrially induced pollution into sediments, shows constant levels ~0.04% below the sediment surface until concentrations increase to 0.7% in the 0—20 cm sediment depth

interval. This observation is in agreement with the 25 cm natural/industrial transition observed in the ¹⁴C data¹ and confirms the onset of major pollution in the area at around 200 years ago^{1,4}. Thus enrichment in the post-industrial sediment deposits extend over a range of more than one order of magnitude for Pb. Industrialization as it would be expected seriously affects the chemistry of the immediate environment. In addition, recent data obtained by Farmer⁵ have shown that stable lead starts increasing towards the surface at 25 cm sediment depth for the Loch Goil core LGG-5. Surface concentrations of stable lead are ~420 ppm, while below 25 cm depth lead concentrations are almost constant ~20 ppm. For the Gareloch core GLG-1 however, constant concentrations of stable lead ~500 ppm through the entire length (35 cm) of the core have been observed. A longer core is therefore required to determine if ¹⁴C and metal profiles are mutually consistent with the 35 cm industrial/natural boundary implied by ¹⁴C alone^{1,4}. This metal enrichment study omits a very important parameter — time. However, an evaluation of the rate at which the metals are accumulated compared to analogous rates for non-metalliferous sediments can solve this problem.

ИЗВОД

КОНЦЕНТРАЦИЈЕ МЕТАЛА У СЕДИМЕНТИМА КАО ИНДИКАТОРИ
ЗАГАЂИВАЊА ПРИРОДНЕ СРЕДИНЕ

НИНА Д. ДРНДАРСКИ

Одсек за хемију, Универзитет у Глазгову, Глазгов, Енглеска

Значајне концентрације метала и угљеника се мобилишу при сагоревању индустријских горива, угља и нафте, и испуштају у разних индустријских ефлуената. Зато постиндустријски слојеви седимената, који се састоје од угљене прашине, аеросолних честица и других индустријских отпадних материја, садрже метале у далеко већим концентрацијама него преиндустријски седименти. Упоредивањем специфичних концентрација метала за ове две врсте седимената могуће је одредити степен загађивања индустријским отпацама *in situ*. Показано је да је стабилни изотоп олова добар индикатор индустријског загађивања. Тако је концентрација олова у постинду-

стријским слојевима седимента за више од једног реда величине повећана у односу на концентрације олова у дубљим, преиндустријским седиментима. Ови резултати су у сагласности са претходно пронађеном тачком инверзије преиндустријски/постиндустријски слој седимената на дубини од 25 cm помоћу ^{14}C методе¹. Брзина акумулације метала може да се израчуна из концентрације метала, порозности слоја седимента и брзине седиментације неметалних честица, која је за ове седимента раније одређена помоћу ^{137}Pb методе⁴.

(Примљено 15. фебруара 1979; ревидирано 22. марта 1979)

REFERENCES

1. N. D. Drndarski *Glasnik Hem. društva Beograd*, **43**, 635 (1978)
2. T. M. Leatherland, personal communication (1977)
3. H. Erlenkeuser, E. Suess, H. Willkomm, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 823 (1973)
4. N. D. Drndarski, 5th Yugoslav Air Pollution Soc. Meeting, Belgrade, 1978
5. J. G. Farmer, personal communication (1977).

ЗАПИСНИК

СА ГОДИШЊЕ СКУПШТИНЕ СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА ОДРЖАНЕ 15. ЈАНУАРА 1979. ГОДИНЕ У БЕОГРАДУ, СА ПОЧЕТКОМ У 18 ЧАСОВА

1. Председник Друштва Драгомир Виторовић отвара скупштину и за председавајућег предлаже проф. Милана Пајевића. Предлог се усваја.

Проф. Пајевић захваљује на избору и предлаже да се минутом ћутања ода пошта преминулом почасном председнику Друштва Проф. Ђорђу Димитријевићу и Иштвану Немету члану подружнице у Зрењанину.

Председавајући, затим, предлаже следећи дневни ред:

2. Избор записничара и два оверача записника
 3. Избор Кандидационе комисије
 4. а) Извештај Управног одбора
б) Завршни рачун
в) Извештај Надзорног одбора
г) Усвајање завршног рачуна
 5. Дискусија о извештајима
 6. Давање разрешнице Управном и Надзорном одбору
 7. Избор почасних и заслужних чланова Друштва
 8. Предлози за Скупштину
 9. Допуне и измене статута Друштва
 10. Пословник о раду Скупштине и Управног одбора и Правилник о самозаштити
 11. План рада за 1979. годину
 12. Финансијски план за 1979. годину
 13. Избор новог Управног и Надзорног одбора
Дневни ред се усваја.
2. За записничара је изабрана Олга Мирковић, а за овераче записника Даринка Стојковић и Станимир Арсенијевић.
 3. У Кандидациону комисију изабрани су:
Миленко Ђелап
Владимир Рекалић
Борислав Томић
Милија Јовановић
 4. Извештај о раду Друштва у 1978. години поднео је секретар Друштва Теодор Аст. Извештај се налази у прилогу 1 овог записника.
Завршни рачун за 1978. годину прочитала је Озра Татић-Јањић
Извештај Надзорног одбора поднела је Слободанка Гјапкин, председник Надзорног одбора Друштва.

Председавајући захваљује на поднетим извештајима и моли за сагласност да се усвоји завршни рачун.

5. По поднетим извештајима није било дискусије и они се прихватају од стране Скупштине.
6. Дата је разрешница Управном и Надзорном одбору.
7. Предлог за доделу јавних признања са образложењима прочитао је проф. Михаило Михаиловић, председник Комисије за јавна признања.

Закључено је:

- да се за почасног председника Друштва изабере Александар Деспих
- да се за почасног члана Друштва изабере Слободан Радосављевић
- да се за заслужне чланове Друштва изаберу Никола Димитријевић, Слободан Рибникар и Никола Гаковић

Предлози се једногласно усвајају.

8. Предлоге за Скупштину прочитао је секретар Друштва Иван Мишовић.

Предлаже се:

- да се организује XXII саветовање хемичара СР Србије и Југословенски симпозијум о хемијском инжењерству јануара 1980. године у Београду,
- да се организује VIII југословенски састанак студената чисте и примењене хемије са међународним учешћем децембра 1979. год. у Новом Саду,
- да се организује Летња школа о реологији полимера октобра 1979. године у Дубровнику,
- да се организује јавна трибина са темом: „Стање научних истраживања у области чисте и примењене хемије у Србији“ јануара 1980. године у Београду (Образложење је дао Живорад Чековић),
- да се оснује Секција за хемију и технологију коже (образложење је дао Миливој Бугарски),
- да се уведе умањена чланарина и то: за пензионере 50 дин. годишње, а за студенте 20 динара годишње.

Предлози се једногласно усвајају.

9. Измене и допуне Статута Друштва прочитао је Драгутин Дражић и оне се усвајају (види прилог 2)
10. У вези израде Правилника о организовању и начину остваривања друштвене самозаштите у Српском хемијском друштву, као и Пословника о раду Скупштине и Управног одбора Друштва, образложење је дао Драгомир Виторовић, истакавши да је ово било законска обавеза и да су израђени по узору на сличне организације. Скупштина је усвојила и Пословник и Правилник.
11. План рада за 1979. годину обухвата:
1. Организовање XXII Саветовања хемичара СР Србије и Југословенског симпозијума о хемијском инжењерству, јануара 1980. године у Београду.
 2. Организовање VIII Југословенског састанка студената чисте и примењене хемије са међународним учешћем, децембра 1979. године у Новом Саду.
 3. Организовање Летње школе о реологији полимера, октобра 1979. године у Дубровнику.
 4. Организовање Јавне трибине са темом: „Стање научних истраживања у области чисте и примењене хемије у Србији, јануара 1980. године у Београду.
 5. Издавање и дистрибуција публикација Друштва:
 - а) Гласник Хемијског друштва Београд
 - б) Хемијског прегледа
 - в) Информативног листа „Вести из СХД“.
 6. Обнављање рада подружнице СХД у Крушевцу.
 7. Активирање рада секција СХД чији је рад замро.
 8. Сарадња са Унијом хемијских друштава Југославије.
 9. Организовање пленарних и секцијских предавања, као и предавања у подружницама.
 10. Наставак акције на склапању самоуправних споразума о сарадњи са организацијама удруженог рада.
 11. Обезбеђивање финансијских средстава за рад Друштва.
 12. Завршетак компјутеризације адреса чланова Друштва и претплатника на публикације Друштва.
 13. Увођење чланских карата за чланове Друштва и њихова дистрибуција

14. Прикупљање чланарине и претплате; ревидирање статуса вишегодишњих дужника.

15. Остали текући послови Друштва.

План рада је прочитао секретар Иван Мићковић. План се усваја.

Финансијски план за 1970. годину поднео је Јован Јовановић, потпредседник Друштва.

Финансијски план је усвојен.

Извештај Кандидационе комисије Владимир Рекалић прочитао је предлог за састав новог Управног одбора и то:

Арсенијевић Станимир
 Аст Теодор
 Адић Радослав
 Бастић Боривоје
 Бастић Милан
 Богосављевић Миодрaг
 Бугарски Миливој
 Валчић Андреја
 Вајганд Вилим
 Виторовић Драгомир
 Војиновић Мирјана
 Врачар Рајко
 Вујадиновић Ненад
 Вучуровић Душан
 Гал Олга
 Гал Ференц
 Гашић Мирослав
 Гашић Олга
 Грујић-Ивац Бојана
 Грујић Стојан
 Дедијер Александар
 Димитријевић Никола
 Драганић Иван
 Дражић Драгутин
 Драгојевић Милосав
 Ђорђевић Спасоје
 Бурић Чедомир
 Ђурковић Олга
 Илић Војислав
 Јанков Ратко
 Јањић Томислав
 Јаковић Михаило
 Јеротијевић Стеван
 Јовановић Бранислав
 Јовановић Данка
 Јовановић Јован
 Јовановић Милутин
 Јовановић Момир
 Јовановић Радмила
 Јовановић Слободан
 Јоветић Момчило
 Јанчић Миодрaг
 Косанић Мирослав
 Крсмановић Војин
 Леко Милан
 Лоренц Љубинка
 Љуштица Милош
 Мајданац Љиљана
 Маркуш Адам
 Матић Славиша
 Микијељ Војин

Милосављевић Емил
 Милосављевић Милица
 Милосављевић Светлана
 Милосављевић Слободан
 Миленковић Војин
 Милутиновић Никола
 Миоч Убавка
 Митровић Милан
 Мишић Душан
 Мишић Јован
 Мишковић Боривоје
 Мишковић Надежда
 Мук Аурора
 Мушкатировић Милан
 Нешић Славко
 Никетић Светозар
 Николић Бранислав
 Николић Томислав
 Пејовић Владимир
 Пергал Мирослав
 Петковић Ђорђе
 Петровић Душанка
 Петровић Зоран
 Пешић Димитрије
 Плавшић Миленко
 Полети Дејан
 Попов Константин
 Поповић Звонимир
 Рабреновић Мила
 Рекалић Владимир
 Ристовић Љиљана
 Ристовић Љубиша
 Рибникар Слободан
 Рогулић Милева
 Ристић Момчило
 Ристић Слободан
 Смиљански Смиљана
 Стаматовић Александар
 Станковић Симиша
 Стефановић Јован
 Стефановић Милутин
 Стевић Смиљка
 Стојиљковић Александра
 Стојковић Даринка
 Татић-Јањић Озра
 Тенц-Поповић Мирјана
 Толић Александар
 Томић Борислав
 Тецилазић Марија
 Ђелап Миленко
 Ђосић Мила

Ускоковић Драгољуб
 Џокић Димитрије
 Шапер Радомир
 Шебењин Ференц
 Шепс Дарко
 Шереш Валерија
 Шкундрић Петар
 Шолаја Богдан
 Шћепановић Вера
 Шурјановић Милена

ПРЕДСЕДНИЦИ ПОДРУЖНИЦА

Аврамовић Живадин
 Букић Славољуб
 Константиновић Станимир
 Костић Светолик
 Миљковић Живојин
 Ристић Берислав

ПРЕДСЕДНИЦИ СЕКЦИЈА

Вајганд Бурђица
 Величковић Јован
 Дорословачки Иван
 Ђелинео Александар
 Видојевић Нада
 Јанаћковић Тома
 Мијовић Василије
 Павловић Бошко
 Пастор Тибор

Чековић Живорад
 Шулиц Делимир
 Михаиловић Михаило

ПОЧАСНИ ЧЛАНОВИ

Делић Дејан
 Диздар Зденко
 Кончар-Бурђевић Слободан
 Лeko Александар
 Михаиловић Михаило
 Мишовић Вукић
 Пајевић Милан
 Деспић Александар
 Радосављевић Слободан
 Савић Павле
 Стефановић Ђорђе
 Трпинац Павле
 Цанић Велимир
 Шепс Јован

НАДЗОРНИ ОДБОР

Јоксимовић-Тјапкин Слободанка
 Врховац Љубица
 Васовић Душан
 Андрејевић Владимир

Предлог се усваја.

Скупштина је завршила са радом у 20.30 часова.

Записничар,

Олга Мирковић с.р.

Оверачи записника,

Станимир Арсенијевић с.р.

Даринка Стојковић с.р.

ИЗВЕШТАЈ О РАДУ СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА У 1978. ГОДИНИ

Драге колегинице и колеге,

Имам пријатну дужност да Вас кроз овај извештај подсетим на неке од бројних активности и резултата нашег Друштва у протеклој години. И у 81. години свога постојања, Српско хемијско друштво наставило је да негује традиције стваралаштва протеклих генерација хемичара и металурга у нашој Републици дајући нове импулсе и нове доприносе развоју науке и образовања.

Ову своју улогу, Друштво је остварило кроз бројне форме своје делатности: организовање научних манифестација, издавање научних и стручних публикација, одржавање пленарних предавања, као и кроз рад својих секција и подружница. Посебно желимо да истакнемо, да је протекла година била прва година постојања и рада Хемијског друштва Војводине. Са задовољством можемо констатовати да су се испуниле обостране жеље и ишчекивања да и у новим условима организовања сарадња између хемичара Србије и хемичара Војводине остане присна као што је увек била.

Протекла година имала је за наше Друштво једну важну карактеристику због које би је са правом могли назвати преломном. Залагањем великог броја наших чланова почела је, и то врло успешно, да се реализује идеја о приснијем повезивању СХД са радним организацијама, што представља нови квалитет у раду Друштва од кога очекујемо вишеструку корист. Једна од првих и директних последица овакве оријентације јесте стабилизовање финансија Друштва. Са великим задовољством можемо констатовати да годину завршавамо са већим средствима него икада раније; даљи успеси у овом правцу треба да обезбеде Друштву трајну сигурност и да омогуће концентрацију главнине наших напора на реализовање циљева Друштва.

Научне манифестације

Организовање научних манифестације већ дуги низ година представља један од главних видова активности Друштва. Са задовољством можемо констатовати да број ових манифестација стално расте и да су по правилу веома добро организоване. Поред традиционалних саветовања хемичара СР Србије, југословенских симпозијума и југословенских студената чисте и примењене хемије, који се редовно организује сваке године, Друштво је почело да се интензивније ангажује и на другим облицима научних скупова као што су јавне трибине, летње школе и специјализована саветовања.

Јануара 1978. године одржане су у Београду паралелно три научне манифестације: XXI саветовање хемичара СР Србије, Југословенски симпозијум о металургији и Јавна трибина о уџбеницима хемије за I фазу средњег усмереног образовања. О резултатима ових скупова обавештени смо на прошлој Годишњој скупштини као и кроз публикације Друштва.

VII Југословенско саветовање „Општа и примењена спектроскопија“

Од 26—29. септембра 1978. године Комисија за спектроскопију Уније хемијских друштава Југославије и СХД организовали су у Нишу VII југословенско саветовање „Општа и примењена спектроскопија“. Близу 200 учесника саслушали су 5 уводних предавања и 99 научних саопштења и 4 информативна предавања. Одабрана је и дискусија за округлим столом са темом: „Анализа трагова елемената у материјалима високе чистоће“. Предвиђено је да се реферати, након рецензије, штампају у Зборнику радова. У оквиру Саветовања организована је изложба спектроскопске опреме, а богат друштвени програм обухватио је коктел, свечану вечеру, посету позоришној представи, као и излете у околину Ниша и Софију.

VII Југословенски састанак студената чисте и примењене хемије са међународним учешћем.

Ову јединствену научну манифестацију студената у нашој земљи по седми пут су успешно организовали ХДВ и СХД у сарадњи са организацијом Социјалистичке омладине. Састанак је одржан у Новом Саду од 22—24. децембра 1978. године и на њему су своје радове изложила 53 студента. Поред 37 студената из целе Југославије, учествовало је са радовима 16 иностраних гостију из Мађарске, Италије, Чехословачке и НДР. Уводно предавање „Узроци ротације небеских тела“ одржао је Павле Савић, председник Српске академије наука. У оквиру састанка одржана је дискусија за округлим столом на тему само-

управног социјалистичког преображаја васпитања и образовања на југословенским универзитетима. Ову манифестацију припремају сами студенти кроз свој организациони и научни одбор уз помоћ својих ментора. Треба одати посебно признање неколицини ентузијаста чланова нашег Друштва из Новог Сада, који су иницирали ове састанке и упорним радом током протеклих година допринели да они постигну врло запажен углед и ниво.

Због одржавања VI Југословенског конгреса за чисту и примењену хемију септембра 1979. у Сарајеву, овог јануара није одржано годишње саветовање хемичара СР Србије. Међутим, 15. јануара, организована је у Београду јавна трибина са темом: „Хемија и савремени поглед на свет (Идејност у настави хемије)“.

VI Југословенски симпозијум о хемији и технологији макромолекула

VI Југословенски симпозијум о хемији и технологији макромолекула одржан је у времену од 17—19. јануара 1979. године у просторијама Технолошког факултета Универзитета у Новом Саду. Организатори Симпозијума били су у име Уније Српско хемијско друштво и Хемијско друштво Војводине.

На Симпозијуму су одржана три пленарна и 6 секцијских предавања. Пленарни предавачи:

1. Др Љубомир Баковић, Технолошки факултет Нови Сад: „Тиксотропно понашање макромолекуларних система“
2. Ronald Koningsveld, Central Laboratory, DSM, Geleen, Холандија, као и Универзитет у Essex-у и Универзитет у Антверпену: „Thermodynamics of polymer compatibility“
3. Gottfried Glöckner, Technische Universität Dresden, „Characterisierung von Polymeren durch Flüssigkeitschromatographie“.

Секцијски предавачи су били следећи:

1. Буро Петров, Технолошки факултет Скопје, „Водорастворливи полимери врх основа на акриламид“
2. Антон Шебеник, Хемијски Институт „Борис Кидрич“, Љубљана, „Могућност карактерисања полимера физикално-хемијским методама“
3. Игор Чатић, Факултет стројарства и бродоградње, Загреб „Могућности и потребе за истраживањима прераде полимера у Југославији“
4. Владимир Лесковац, Природно-математички факултет, Нови Сад, „Реактивност површине протеина: хемијска и физичко-хемијска реактивност протеина на граници површина протеин/растварач“
5. Зорица Вексли, Институт „Руђер Бошковић“, Загреб: „Карактеристикација полимера методом спинске пробе“
6. Милан Велић, BASF, Лудвигсхафен, СР Немачка, „Магнетна трака — производ метала и макромолекула“.

Кратка саопштења изношена су у оквиру четири секције:

1. Синтеза и хемијско понашање макромолекула — 24 саопштења
2. Карактерисање макромолекула — 37 саопштења
3. Прерада и примена полимера — 29 саопштења
4. Биополимери — 21 саопштење

Укупно је одржано 111 кратких саопштења, од тога је 23 саопштења приказано у постерској секцији. Три саопштења су отказана.

У посебном делу Симпозијума, 19. и 20. јануара одржани су курсеви

1. Фирма Du Pont, САД „Термичке методе истраживања полимера“
2. Фирма Waters, САД „Гел хроматографија“.

Број учесника износи према процени 400. За учеснике Симпозијума био је организован богат друштвени програм, као и пријем код потпредседника Извршног већа САНП Војводине.

Летња школа о реологији полимера

У току су припреме за организовање Летње школе о реологији полимера која ће се одржати од 1—5. октобра 1979. године у Дубровнику. Обезбеђено је 8 предавача, емигрант-

них иностраних стручњака из ове области, од којих ће сваки одржати по 4 предавања. Учесницима ће бити обезбеђена књига са ширим изводима предавања. Очекује се да ће у раду Школе учествовати око 100 научних радника из целе земље, из академских институција и индустрије.

Паралелно са овим активностима отпочеле су и припреме за два следећа југословенска симпозијума: Симпозијум о хемијском инжењерству 1980. године и Симпозијум о керамици 1981. године, који ће бити пратеће манифестације уз XXII, односно XXIII саветовање хемичара СР Србије. Као што се из овог врло кратког прегледа види, активност на пољу организовања научних манифестација је заиста постала обимна и у њој се ангажовао врло велики број наших чланова. Одајући им признање за пожртвован рад, желимо и овом приликом да истакнемо, да поред тога што имају снажан утицај на развој науке и истраживања, ове манифестације обезбеђују и знатан део средстава за нормалан рад Друштва кроз остале облике активности.

Публикације Друштва

Издавање научних публикација има дугу и успешну традицију у нашем Друштву и сигурно је најважнији вид наше активности у који се улаже веома много труда и средстава. Управо због тога, можемо са правом бити веома задовољни и поносни високим квалитетом и угледом које наше публикације уживају.

Г л а с н и к Х е м и ј с к о г д р у ш т в а Б е о г р а д

Гласник хемијског друштва, Београд завршио је своје 43. годиште са завидном ажурношћу: одштампано је свих 10 свесака за 1978. годину, а поред тога и свеска 11 за 1977. са прегледним чланцима. Свеска 11 за 1978. годину је у штампи. Објављено је 98 радова, што је осетан пораст у односу на прошлу годину. Такође је порасло релативно и апсолутно учешће чланака на светским језицима, којих је било 60. Гласник има око 860 претплатника. Одајући признање главном уреднику и редакционом одбору на овако бриљантном успеху, помислимо само као куриозитет своје врсте да су у свесци 9 за 1978. годину штампани радови примљени септембра 1978. године! Оваквом ажурношћу верујемо да се заиста ретко који научни часопис може похвалити.

И као што сваки велики успех има своју цену, тако и трошкови око издавања Гласника представљају све веће оптерећење за касу Друштва. Као илустрацију, наводимо да је економска цена једног годишта 900 дина., а да наши претплатници исто добијају за 80 динара. Очигледно је да нам свима предстоји врло озбиљан напор на изнајлажењу средстава за финансирање Гласника како би очували његов квалитет, обим и ажурност, до чега нам је свима јако стало.

Х е м и ј с к и п р е г л е д

У току 1978. године објављени су бројеви 1—4, док се двоброј 5—6 налази у завршној фази штампања и треба да изађе до краја овог месеца. Хронични недостатак материјала за публикување наставља да мучи редакцију овог нашег часописа. Сви прилози којима је редакција располагала у 1978. години су искоришћени и сада предстоји акција за обезбеђивање материјала за 1979. годину. Дугогодишњи главни уредник Милосав Драгојевић изабран је за главног уредника часописа Хемијска индустрија, па је са 1. септембром 1978. године поднео оставку. Управни одбор је на основу јавног конкурса за новог главног уредника поставио Станимира Арсенијевића, дугогодишњег члана редакционог одбора. Користимо и ову прилику да се колеги Драгојевићу захвалимо за успешан и пожртвован рад. У прошлој години установљена је и функција председника Редакционог одбора и на то место је изабран Момчило Ристић. Хемиски преглед има 947 претплатника.

В е с т и и з С Х Д

У складу са закључком прошлогодишње Скупштине, покренут је информативни лист СХД који је назван „Вести из СХД“. У току 1978. године изашла су прва три броја која су дистрибуирана свим члановима Друштва. Жеља нам је била да на овај начин побољ-

шамо комуникацију између изабраних органа Друштва и свих њихових чланова, да омогућимо да информације о делатностима нашег Друштва, акцијама и одлукама стигну до сваког нашег члана, нарочито оних у унутрашњости, који су раније били веома слабо обавештени. Сигурно да је потребно уложити још доста труда да „Вести из СХД“ постану садржајније и тиме још корисније, али већ и први утисци учвршћују наше уверење да је њиховим покретањем попуњена једна празнина и да ће ово наше ново гласило допринети на успостављању чвршћих веза између Друштва и појединих његових чланова.

Пленарна предавања

Сагледавајући посебан значај комуникације и размене научних сазнања Друштво је константно настојало да својим члановима омогући упознавање са савременим токовима хемијске науке. У том циљу, организују се пленарна предавања истакнутих научних радника из земље и иностранства. Због скромних материјалних могућности, Друштво није у могућности да посебно позива предаваче, поготово не из иностранства, али је зато коришћена свака прилика да се искористи њихов боравак у Београду, као гостију других институција и организација, и да се замоле да одрже предавање за наше чланове. У протеклој години одржано је 15 пленарних предавања при чему су предавачи били научни радници, 5 из САД, 3 из Вел. Британије, 3 из Француске, 2 из Јапана и по 1 из СРН и Швајцарске:

Prof. A. Charpiro, Лабораторија за хемију макромолекула, Универзитет у Паризу: „Примена јонизујућег зрачења за добијање селективно пропустљивих мембрана“;

Др А. Драјдинг, Универзитет у Цириху: „Проширивање дванаесточланих у петнаесточланих прстенасте системе“;

Prof. I. Rattee, Департаман за хемију боја и бојења са Лидс универзитета: „Проучавање дифузије у најлону и вуни применом трџемера“.

Prof. L. Cieresko, Оклакома Универзитет (САД): „Хемијско и биохемијско проучавање морских организама“;

Prof. D. Piatak, Универзитет Северни Илиноис; „Премештање брома у бромометокси бензојским киселинама“;

Prof. G. Spitteller, са Универзитета у Гетингену и Бајројту: „Језик биолошких течности“;

Др Љ. Манојловић-Мјур, са Универзитета у Глазгову: „Стерни и електронски ефекти лиганада на везивање у фосфинским комплексима платине“;

Prof. C. Meyers, Southern Illinois University at Carbondale: „Нове синтезе и реакције у органској хемији“;

Prof. Y. E. Rhodes, New York University: „Изомеризација пентакоординационих карбонијум јона“;

Prof. I. Erelboin, Faculté des Sciences, Paris: „Важност мерења импеданце у области врло ниских фреквенци за испитивање електрохемијских процеса“;

Prof. N. L. Allinger, Универзитет у Цорџији: „Новија истраживања о конформацијама цикличних једињења“;

Prof. P. Johnson, са Универзитета Северни Лондон: „Органска синтеза уз помоћ рачунара“;

Prof. J. Streith, директор Лабораторије за органску синтезу у Милузу, Француска: „Примена фотохемије у синтези органских једињења“;

Prof. J. Kambe, Шова колеџ за фармацеутске науке, Токијо: „Расипање светлости раствора терполимера“;

Prof. H. Kambe, са Универзитета у Токију: „Термијска анализа полимера“.

Финансије Друштва

Председништво и Управни одбор Друштва годинама су се суочавали са великим проблемима да нараслу активност, па самим тим, и веома нарасле потребе за средства ускладе са релативно скромним и често неизвесним изворима финансирања Друштва. Неретко је

у ближој и даљој историји Друштва беспарица претила да паралише наш рад. Традиционални извори прихода годинама су били

- а) дотација РЗН за издавање публикација
- б) дотација РЗН за организовање скупова
- в) приход од чланарине и претплате
- г) дотација ТМФ и ПМФ
- д) помоћ привредних организација за организовање југословенских симпозијума

Од свих извора, само прва четири су се могли сматрати мање-више поузданим; међутим, они покривају веома мали део потреба и са годинама нису повећавани у складу са трошковима. С друге стране, помоћ од привредних организација за одржавање југословенских симпозијума била је увек велика непознаница; довољно је било да једна од манифестација омане у финансијском погледу, па да рад Друштва дође у питање.

Сагледавајући ову ситуацију, Председништво и Управни одбор су одлучили да у 1978. годину иницирају замашну акцију за успостављање чвршћих и организованих веза између СХД и организација удруженог рада. Сачињен је текст Самоуправног споразума о сарадњи у коме је Друштво понудило радним организацијама читав спектар својих бројних активности, а за узврат, оне су се сагласиле да редовно годишње дају одређени допринос за рад Друштва. Захваљујући залагању доброг броја наших чланова, ова акција је започета на широком фронту и већ први резултати су врло охрабрујући. Контактано је педесетак радних организација у Републици, а до краја 1978. године, потписани су самоуправни споразуми са преко 20. На овај начин, обезбеђено је у прошлој години близу 300 000 динара додатних прихода. Што је још важније, ови самоуправни споразуми имају трајан карактер, па је тиме постављена солидна основа за трају финансијску сигурност Друштва и у наредним годинама. Сада је важно ову акцију наставити истим темпом и у овој години, како би се обезбеђило укључивање још већег броја радних организација, од којих су многе већ изразиле спремност на сарадњу.

Други велики успех на плану обезбеђења средстава у прошлој години представљала је одлука носилаца пројеката у области фундаменталних истраживања у хемији да 1% од одобрених средстава од стране РЗН одвоје као помоћ за финансирање Гласника хемијског друштва. На овај начин, обезбеђено је 200 000 динара у 1978. години и надамо се да помоћ ни у 1979. години неће изостати, што ће бити више него добро дошло у ситуацији када трошкови публикација Гласника рапидно расту, у великој несразмери са приливом средстава која у том циљу Друштво добија и која се из године у годину само симболично повећавају.

Рад Председништва и Управног одбора

На прошлој Годишњој скупштини изабран је Управни одбор од 104 члана. Према Статуту Друштва, у његов састав аутоматски улазе почасни чланови Друштва, као и председници подружница и секција, тако да је пун број чланова УО износио 135. Председништво СХД имало је у протеклој години 18 чланова. Одржане су 4 седнице УО и 10 седница Председништва. Као и протеклих година, тако и овога пута можемо са задовољством да констатијемо да је посета седницама била добра, а да је њихов рад карактерисала изузетно колегијална атмосфера и спремност на сарадњу.

Поред активности које представљају посебне делове овог извештаја, на овом месту указали би смо на још нека питања којима су се УО и Председништво бавили у прошлој години.

Разматран је Статут СХД и извршено његово усклађивање са релевантним законским прописима. Крупнијих промена у њему нема, као што ће се касније видети. Такође су припремљена још два нормативна акта: Пословник о раду Скупштине и Управног одбора СХД и Правилник о организовању и начину остваривања друштвене самозаштите. Сва три горепоменута документа биће данас предложена Скупштини на усвајање.

Са Унијом хемијских друштава Југославије остварена је тесна сарадња. Од јуна 1978. дужност председника Уније преузео је академик Александар Деспих, делегат СХД и дугогодишњи активни члан и председник нашег Друштва. У току његовог мандатног периода, послове Уније водиће Канцеларија СХД. С обзиром на ионако превелик обим послова за једног сталног службеника кога Канцеларија има, договорено је да се распише конкурс за другог службеника, чији би лични доходак заједнички обезбеђивали Унија и СХД. Овај поступак је у току.

У прошлој години такође су обављене припреме за компјутеризацију адреса свих чланова Друштва. Ово је био замапан посао, поготово због тога што Канцеларија није располагала тачним и коригованим адресама свих чланова, нарочито оних из унутрашњости. Такође није постојала срећена евиденција о чланству у појединим секцијама Друштва. Но упркос овим тешкоћама, главнина посла је завршена и већ овога месеца компјутер ће лифировати имена и адресе наших чланова, претплатника за часописе и сл. на самолепљивим налепницама, чиме ће бити знатно убрзана експедиција обавештења, часописа и друге поште.

Кад смо код дистрибуције часописа, потребно је одати признање за велики уложени труд Комисији за библиотеку и часописе, у којој раде претежно млађи чланови нашег Друштва. Учињено је јако много на сређивању адреса претплатника, како домаћих тако и страних, дистрибуција је вршена ефикасно и на време, адаптиране су просторије за складиштење часописа, вођени су тешки окршаји са поштанским бирократама и као резултат свега данас имамо заиста сређено стање и ажурност.

Комисија за јавна признања била је такође активна. На њен предлог УО је кандидовао академика Михаила Михаиловића за доделу Седмојулске награде и професора Миленка Ђелала за доделу Октобарске награде града Београда. Са задовољством и радошћу смо примили вест да је академик Михаило Михаиловић добитник Седмојулске награде за 1978. годину, те користимо и ову прилику да му упутимо срдачне честичке. Управни одбор је разматрао и предлог за избор почасних и заслужних чланова СХД и у даљем току наше Скупштине учиниће предлоге за овај избор.

У прошлој години покренута је иницијатива за оснивање још једне секције у оквиру СХД: Секције за хемију и технологију коже. Председништво и УО су се изјаснили у прилог ове иницијативе, припреме су вођене током протеклих месеци, и данас ће Скупштини бити учињен предлог у том смислу.

У 1978. години, Председништво СХД је радило у саставу:

Драгомир Виторовић, председник

Драгутин Дражић, потпредседник

Боривоје Мишковић, потпредседник

Јован Јовановић, потпредседник

Борислав Томић, потпредседник

Теодор Аст, секретар

Иван Мићовић, секретар

Владимир Рекалић, благајник

Јован Величковић, благајник

Михаило Михаиловић, члан Председништва

Милан Пајевић, члан

Озра Татић-Јањић, члан

Душан Вучуровић, члан

Живорад Чековић, члан

Стеван Јеротићевић, члан

Ferenc Gaál, члан

Слободан Рибникар, главни уредник Гласника и

Милосав Драгојевић, главни уредник Хемијског прегледа

Стање чланства

И ове године наставио се пораст броја чланова СХД пријемом у Друштво 101 новог члана. Посебно нас радује чињеница да међу новопримљеним члановима има све више младих људи, често студената или постдипломаца, а такође знатан број из унутрашњости.

После трогодишње интензивне акције за ажурирање наплате заостале чланарине и претплате, највећи број наших чланова измирио је своја дуговања према Друштву. Међутим, констатовано је да постоји још увек знатан број чланова који се годинама не одазивају апелима да регулишу своје обавезе, па чак и таквих који од момента приступања нису никада уплатили ни један једини динар чланарине. Председништво Друштва је преузело обавезу да размотри ово питање и предложи Управном одбору мере за регулисање статуса оваквих „чланова“.

У протеклој години извршене су и припреме за увођење чланских карата за чланове Друштва. Већ ове године, сваки члан добиће чланску карту која ће га уједно подсетити на обавеза према Друштву, односно, служиће и као признаница за уплаћену чланарину и претплату за часописе.

Један од предлога овој Скупштини, биће и увођење смањене чланарине за студенте и пензионере. Надамо се да ће Друштво и на овај начин омогућити што ширем кругу људи да буду и остану његови чланови не осећајући то као финансијски терет.

Рад подружница СХД

У овом делу извештаја, као и у делу који се односи на рад секција СХД и рад Хемијског друштва Војводине, дати су оригинални извештаји (уз минималну редакцију и скраћења) како их је канцеларија Друштва примила. Отуда извесна неусклађеност у форми и обиму појединих извештаја.

П о д р у ж н и ц а К р а љ е в о

Подружница СХД у Краљеву има укупно 54 члана. Већина чланова су просветни радници, наставници и професори хемије. Због тога је и рад Подружнице у 1978. години био усмерен на питања која су од већег значаја за наставу хемије. С обзиром да се ове године почело са реализацијом новог програма хемије у II разреду заједничке основе, Управни одбор Подружнице је сматрао за потребно да ангажује предаваче за стручно-методичку припрему наставног особља хемије. У том смислу организована су 2 семинара, један у јуну, а други у септембру. На овим семинарима реализовано је укупно 6 тема:

1. Развој појма структуре у органској хемији — предавач: Др Светозар Никетић, ПМФ Београд;
2. Механизми органских реакција — предавач: Др Иван Јурањић, ПМФ, Београд;
3. Основни појмови о хемији комплексних једињења — предавач Љубиша Стојковић, проф. Гимназије „Мирко Луковић“ у Краљеву;
4. Оксидоредукције — предавач Др Вилим Вајганд, ПМФ Београд;
5. Узајамни однос структуре и реактивности — предавач Ђурђица Вајганд, саветник у Републичком заводу за унапређивање, васпитања и образовања;
6. Нова номенклатура и SI у новим програмима хемије за средње усмерено образовање — предавач Ђурђица Вајганд.

На оба семинара присуствовало је више од 90% чланова Подружнице. Пошто је средства за реализацију поменутих тема обезбедио СИЗ усмереног образовања Региона Краљеве, семинарима су обухваћени и професори хемије осталих општина краљевачког региона (Крушевац, Чачак, Нови Пазар, Сјеница, Рашка, Александровац, Брус, Врњачка Бања и др.).

Подружница СХД у Краљеву је и у 1978. години посветила довољно пажње већ традиционалним активностима у организацији такмичења ученика из хемије у оквиру Покрета „Наука младима“, где су без сумње остварени значајни резултати.

У целини може се рећи — да је Подружница у Краљеву у 1978. години испољила довољно активности, нарочито на питањима која су од посебног интереса за васпитање и образовање. Радом Подружнице руководио је Славољуб Ђукић, саветник у Међуопштинском заводу за унапређивање васпитања и образовања у Краљеву.

У 1979. години Подружница ће се бавити сличним активностима. Пошто се од идуће године почиње са реализацијом нових наставних програма у VII разреду основне школе, и III разреду средњег усмереног образовања, где се хемија изучава као општеобразовни предмет у неким подручјима — предстоје обимни задаци на плану стручног и методичког припремања наставника и професора хемије. Свакако да на том плану треба рачунати на стручну помоћ од стране СХД.

Полазећи од интенција реформисане школе, да се коренито мења класична улога наставника — да више он не буде предавач, већ креативни организатор васпитно-образовног рада, у којем ученици активним радом на часу стичу нова знања и формирају навике — планирано је да се од идуће године усавршавање наставника подигне на један квалитетнији ниво. За почетак намера је да се у сарадњи са Заводом за унапређивање васпитања и образовања и СИЗ образовања у Краљеву, организује у једној основној школи у Краљеву стручно-методички практикум. Практикумом би се обухватили у одређеним временским интер-

валима сви наставници хемије (по групама). Циљ овог практикума био би пружање стручне и методичке помоћи наставницима хемије за савременију организацију васпитно-образовног рада у оквиру предмета хемије.

Управни одбор Подружнице планира да у 1979. години формира наставну секцију за хемију у Новом Пазару, која би окупујала наставнике и професоре хемије општина у Тутину, Сјеници и Новом Пазару. Тиме би се знатно повећао број чланова Подружнице, а што је важније од свега — укључили би се у активности сви хемичари у поменутиим општинама.

П о д р у ж н и ц а Б о р

Иза одржане годишње скупштине 13. XII 1977. године, новоизабрани Управни одбор Подружнице усвојио је, на основу предлога датих на Скупштини, програм активности у 1978. години. Од планираних активности урађено је следеће:

1. Организовано је приказивање дела програма са фестивала научно-популарних филмова. На четири представе ове филмове је видело око 1200 људи.

2. Организована је анкета којом је требало установити из којих подручја и за које конкретне теме обезбедити одговарајуће предаваче. Међутим, одговори су били толико хетерогени да су били практично неупотребљиви.

3. Ценећи да тема под називом: „Земљотреси, могућност предвиђања и заштита“, као актуелна и довољно општа, може да привуче што већи број слушалаца, уз помоћ Централног управног одбора организован је долазак проф. Бориса Сикошека за одржавање излагања о наведеној теми. Међутим, одзив слушалаца је био тако слаб, да је предавање морало бити одложено за наредни дан не би ли се, уз додатне напоре, обезбедио иоле пристojнији број слушалаца. Захваљујући наставницима средњих школа, који су довели своје ђаке, предавање је ипак чуло око педесетак слушалаца.

4. Ове, 1978. године одржано је јубиларно, десето по реду, Октобарско саветовање рудара и металурга у Бору. Управни одбор Подружнице врло се активно укључио у организовање ове стручне манифестације (председник Подружнице СХД Бор био је и председник организационог одбора Октобарског саветовања), а Подружница је у целини настојала да својим укључивањем у радни део Саветовања допринесе што успешнијем раду Саветовања. Може се слободно рећи да је ангажовање око Октобарског саветовања била једна од најзначајнијих активности у овој години и да је томе било све подређено.

5. У оквиру настојања да се потпомогне отварање подружнице у Прахову, одржан је састанак иницијативног одбора у Прахову на коме су евидентиране потребне активности за реализовање овог посла. Од Управног одбора у Београду добијена је сагласност за отварање подружнице у Прахову. Међутим, из непознатих разлога, чланови иницијативног одбора из Прахова обуставили су своју активност тако да поступак отварања подружнице у Прахову није доведен до краја.

6. Планиране екскурзије до Прахова и Крајове у Румунији нису реализоване углавном због лоших временских услова и немогућности обезбеђења возача за факултетски аутобус. Потребно је рећи да су у оквиру Октобарског саветовања биле изведене екскурзије до Бердапа и Гамзиграда, при чему је у њима узело учешће око 35 људи из земље и иностранства.

Председник подружнице је *Берислав Ристић*.

П о д р у ж н и ц а Н и ш

Рад Подружнице у овој години огледао се углавном у активностима око организације VII Југословенског саветовања из опште и примењене спектроскопије, које је одржано од 26—29. IX 1978. године у Нишу. Саветовање је одржано у организацији Уније хемијских друштава, Српског хемијског друштва и Подружнице у Нишу.

Припреме за Саветовање биле су обимне и одговорне, а већи део терета поднели су чланови Подружнице у Нишу — чланови организационог одбора.

Обезбеђење финансијских средстава, затим обезбеђење и уређење радног простор а као и осталих услова за нормалан рад, захтевало је стално ангажовање чланова Организационог одбора и других чланова наше Подружнице. Неопходно је истакнути и знатан допринос чланова СХД из Београда за успешно организовање Саветовања.

Дате оцене о организацији Саветовања и постигнутим резултатима које су уследиле од меродавних представника по завршетку Саветовања показале су да је одржан ниво ранијих саветовања (задње у Словенији на Бледу) и да су постојеће сумње биле неоправдане.

У протеклој години чланови Управног одбора Подружнице састали су се најмање три пута у комплетном саставу и разматрали спровођење активности око организовања Саветовања, постојећег програма рада и друга питања која су била актуелна за рад Подружнице.

Састанци чланства Подружнице одржани су 3 пута. На првом, 3. V 78. год., одржано је предавање на тему: „Атомска апсорпциона спектрофотометрија“. Предавач је био Небојша Павловић, дипл. физ. хем. из РО „Буро Салај“. Предавању је присуствовало 12 чланова. Остала два састанка била су посвећена информацијама о припремама за Саветовање из спектроскопије, упознавању са програмом из хемије за другу фазу усмереног образовања, анализе и резултате Саветовања и друго. Присуство чланова је било у просеку 18.

Предвиђени програм предавања у овој години није остварен. Његово остваривање је захтевало знатно ангажовање, које је овог пута било више усмерено на остваривање задатака и организација Саветовања. Међутим, то није потпуно оправдање и на овом послу будуће се мора више активирати и расподеле задатке одговорно прихватити и остварити. учињено — повећан је број чланова за 30% и сада је на списку 65. Међутим, знатан број још није измирио своје обавезе и чланарину. Изузетак су једино колегинице и колеге из ЕИ Ниш који су најбројнији и сви су измирили чланарину.

Структура чланства је следећа:

ЕИ — Ниш	32
Филозофски факултет	13
Медицински факултет	5
„Буро Салај“	3
Остали	12

Претплата чланова на часописе Хемијски преглед и Гласник ове године је знатно већа иако је Гласник поскупео са 50 на 80 дин. годишње.

Регионална привредна комора у Нишу, на пример заинтересована је да добије од наше Подружнице одређену стручну помоћ у решавању проблематике будуће рафинерије нафте која је у плану да се гради у нишком региону.

Повезивање привреде — нарочито индустрија са факултетима и институтима је стална тема разговора али њена реализација је незнатна. Подружница је свакако у могућности да допринесе бржем и бољем повезивању и сарадњи, у областима као што су: дипломски радови, радови студената, последипломске студије и магистарски радови, рад на заједничким научно-истраживачким пројектима и др. Ова тематика је увек актуелна, али сада посебно, обзиром на реорганизацију фондова за научни рад од Републике до Општине и да се тиме обезбеђују далеко већа средства у сопственој средини за сопствене потребе.

Планирана посета Алкалоиду у Скопљу није остварена због тешкоће око избора дана за посету. Усмени договори су обављени и сагласност за посету постоји. Остаје да се одреди термин посете.

И надаље остаје проблем окупљања и информисања чланова Подружнице. Он се свакако може ефикасно разрешити постојањем доброг програма предавања и других саопштења.

Председник подружнице је *Живојин Миљковић* из ЕИ Ниш.

П о д р у ж н и ц а В р а њ е

Подружница СХД-а у Врању у овој календарској години бројала је 45 чланова од којих око четрдесетак скоро редовно уплаћује чланарину. Број чланова се из године у годину непрестано мења јер су чланови наше подружнице махом наставници биологије-хемије или домаћинства, а како је наставни план дао мали број часова овој групи предмета многи од наставника су принуђени да често мењају места службовања, те због тога напуштају чланство у подружници или је управа подружнице у немогућности да им дозна тачне адресе, па је стога и веза са њима прекинута.

Распршеност чланства подружнице на великој територији представља и својеврсну тешкоћу у редовној и брзој комуникацији са чланством те је годишње, у оваквим условима могуће једном или највише два пута окупити већину чланства на састанке. Због овакве

ситуације Управа подружнице, односно председник, са члановима одржава појединачне контакте када поједини чланови дођу у Врање и указује им потребну помоћ или са њима размењују мишљење. Таквих појединачних контаката у овој години било је двадесетак.

Захваљујући Управи СХД која је обезбедила предаваче Проф. Ђурђићу Вајганд и Проф. Вилима Вајганда, на дан 3. новембра 1978. године у просторијама Педагошке академије у Врању одржан је саставак на коме је било присутно тридесет и пет чланова Подружнице и на коме су одржана три предавања и то:

Проф. др Вилим Вајганд: „Нови трендови у настави хемије — проблемски приступ настави“ и „оксидо-редукције“ уз приказивање наставних филмова и

Проф. Ђурђица Вајганд: „Однос структуре хемијских једињења и реактивности“.

Екскурзије у овој години нису са члановима подружнице извођене.

Годишња скупштина подружнице одржана је 13. децембра 1978. На Скупштини је председник подружнице поднео кратак извештај о раду а затим и о финансијском пословању. Скупштина је усвојила оба извештаја и дала разрешницу старој управи. С обзиром на специфичну ситуацију у којој се налази подружница, чланови скупштине су за Управни одбор изабрали само три члана, а за председника је поново изабран *Живадин Аврамовић*, професор Педагошке академије у Врању.

П о д р у ж н и ц а Л е с к о в а ц

Подружница СХД у Лесковцу је у протеклом периоду радила доста успешно. Одржано је више састанака са предавањима, која су била добро посећена, јер је присуствовала већина наставника основних и средњих школа. Одржана су следећа предавања:

1. Оксидо-редукционе реакције

2. Поларност молекула

Предавач Др Вилим Вајганд, проф. Универзитета у Београду

3. Однос структуре и реактивности

4. Механизам неких органских реакција

Предавач Ђурђица Вајганд, саветник у Републичком заводу за унапређење васпитања и образовања у Београду

5. Структура атома

6. Хемијске везе

Предавач Жарко Бјелетић, председник подружнице

7. Практичне вежбе из хемије у основној школи

Предавач Руско Николов, члан подружнице СХД у Лесковцу.

На састанцима подружнице разматрани су планови и програми за II фазу усмереног образовања, већина чланова активно је радила и у оквиру такмичења „Науку младима“.

Годишња скупштина подружнице одржана је 20. XII 1978. год., на којој је изабрана нова управа, која се одмах конституисала и за председника је изабран *Светозар Косић*, проф. ХТШЦ „Здравље“.

П о д р у ж н и ц а К р а г у ј е в а ц

У циљу обнављања рада Подружнице Српског хемијског друштва у Крагујевцу на иницијативу завода за хемију Природно-математичког факултета у Крагујевцу одржана је Годишња скупштина подружнице. На Скупштини је присуствовало тридесетак чланова СХД, углавном средњошколских наставника, сарадника ПМФ-а и сарадника Завода „Црвена Застава“. Према Статуту СХД на Скупштини је изабран Управни одбор и Надзорни одбор, а за председника Подружнице др *Силанимир Констанијиновић* доцент ПМФ-а.

У току рада у 1978. години Подружница је организовала следећа предавања:

1. Др Никола Милић, доцент ПМФ Крагујевац, „Савремени облик периодног система“, 1. VI 1978. — присутно око 30 чланова.

2. Академик Ј. А. Золотов, професор Московског државног универзитета, „Настајање комплекса у течно-течној екстракцији“, 26. IX 1978. — присутно 12 чланова.

После одржаног предавања Извештај о раду поднео је секретар И. Илић.

Извештај је једногласно прихваћен. За новог председника изабрана је Др инж. *Нада Видојевић*, професор ТМФ, а за секретара изабран је Др инж. *Звонимир Појковић*, доцент ТМФ, Београд.

За заслужног члана предложен је и изабран Др h.c. Никола Гаковић, професор у пензији. Избор професора Н. Гаковића био је једногласан.

Закључак је да је Секција врло успешно радила и да овај интензитет рада треба и даље одржавати. Постојала је врло блиска сарадња са привредним организацијама и одзив са те стране је био више него одговарајући.

Електрохемијска секција

У току 1978. године Електрохемијска секција је организовала следећа предавања:

- 26. маја 1978. год., Др Jürgen Garcke са Техничког универзитета у Дрездену, НДР: „Веза између капацитета и структуре позитивних електрода оловних акумулатора“,
- 8. јуна 1978. год., Др Јиржи Јиндра из Института за физичку хемију и електрохемију „Ј. Хејровски“ Чехословачке академије наука, Праг, ЧССР: „Садашње стање истраживања у области хемијских извора струје у ЧССР“,
- 14. јуна 1978. год., Др Ц. Ивановић Цапаридзе, управник Лабораторије за електрохемијску кинетику Грузијске академије наука, СССР; „Утицај природе растварања на структуру двојног слоја и кинетику електрохемијских процеса“,
- 25. августа 1978. год., Др Hugo le Goff, из Националног центра за научна истраживања у Паризу, Француска: „Оптичка испитивања анодног филма титан-диоксида“.
- 4. септембра 1978. год., prof. Dr E. Yeager, са Case Western Reserve University, Cleveland, САД: „Електрохемија кисеоника“.
- 5. септембра 1978. год., Др Boris D. Cahan, са Case Western Reserve University, Cleveland, САД: „Коришћење оптичких техника и фарадејске импеданце у истраживању пасивирања гвожђа“.

Секција је одржала укупно 6 састанака и укупно 6 предавања. На предавањима присуствовало је 30—35 чланова Секције. Сви предавачи били су инострани научни радници који су боравили у Београду као гости следећих институција: Центра за хемијске изворе струје ИХТМ и Института за електрохемију ИХТМ.

Поред тога чланови Електрохемијске секције су у знатном броју учествовали на плениарним предавањима Српског хемијског друштва, која су држали истакнути инострани електрохемичари. Српско хемијско друштво је организовало два таква предавања, и то:

- 23. августа 1978. год., prof. R. N. Thirsk, са Универзитета у New Castle upon Tyne, Енглеска: „Грајни проблем електрохемијског таложња метала“.
- 4. септембра 1978. год., prof. J. Epelboin, са Faculté des sciences, Paris, Француска: „Примена мерења импеданце у области врло ниских фреквенци за испитивање електрохемијских процеса“.

Активност чланова Електрохемијске секције у протеклој години испољена је и у учествовању на електрохемијским скуповима у иностранству.

У Дрездену, НДР, од 25. до 28. априла 1978. год., одржан је 3. Интернационални симпозијум „Електрохемијски извори струје“ у организацији Техничког универзитета у Дрездену. На овом симпозијуму учествовало је 5 чланова Електрохемијске секције са 4 саопштења.

У Будимпешти од 28. VIII до 2. IX 1978. год., одржан је 29. конгрес Међународног друштва за електрохемију, на коме је учествовало 11 чланова Електрохемијске секције. Од стране чланова Секције било је поднето 14 реферата.

У Брајтону, Енглеска од 25. до 28. IX 1978. год. одржан је 11. интернационални симпозијум о изворима струје, на коме је учествовало 6 чланова електрохемијске секције. Од стране организатора одабран је за реферисање и дискусију један рад, чији су аутори чланови Секције.

Генерално се може закључити да је Електрохемијска секција са својим члановима у 1978. години показала успешнију активност.

Председник Секције је дипл. инж. *Иван Дорословачки*, саветник у Центру за хемијске изворе струје ИХТМ у Београду.

Спектрохемијска секција

Активност и рад Спектрохемијске секције били су током 1978. године усмерени на организовање и припреме VII југословенског саветовања „Општа и примењена спектроскопија“, организовању предавања и решавању неких текућих проблема.

Спектрохемијска секција Српског хемијског друштва и Комисија за спектроскопију Уније хемијских друштава Југославије, као и Електронска индустрија, ТВ Електроник-Ниш, организовали су од 26—30. септембра 1978. године у Нишу, VII југословенско саветовања „Општа и примењена спектроскопија“.

Највећи број чланова Секције учествовао је са својим научним и стручним саопштењима на Саветовању.

У организовању Саветовања, које је било одржано у Нишу, активно су сарађивали и чланови Подружнице СХД у Нишу, а који су уједно и чланови Секције.

Током 1978. године у Секцији је одржано четири предавања:

1. Мр Весна Ивановић, са Колумбија Универзитета у Њујорку: „Испитивање интеракције карциногена бензопирена на нуклеинске киселине коришћењем флуоресценције и електронског дихроизма“, 22. II 1978.
2. Др Димитрије Стојановић, научни сарадник Института за примену нуклеарне енергије у пољопривреди, шумарству и ветеринарству у Земуну: „Атомско-апсорпционе титрације“, 13. IV 1978. године.
3. Др Здравка Задгорска Миланова, научни сарадник Бугарске академије наука: „Испитивање аксијалних расподела температуре електронског притиска и интензитета спектралних линија у лучној плазми“, 1. VI 1978.
3. Dr Karoly Zimmer, Универзитет „Eötvös Lorand“ Будимпешта: „О улози границе детекције у спектралној анализи“, 3. X 1978. године.

Предавања је у просеку посећивало нешто преко 15 чланова Секције.

Током 1978. године чланови Спектрохемијске секције су узели учешће у раду више научних скупова у земљи и иностранству, поднели већи број научних саопштења и одржали пленарна предавања. На годишњој скупштини секције, која је одржана 21. децембра реферисали су о утисцима са неколико научних скупова:

- Проф. др Слободан Вукотић, Филозофски факултет Универзитета у Нишу: Извештај о југословенском саветовању „општа и примењена спектроскопија“,
- Др Дамјана Вукановић, доцент Технолошко-металуршког факултета у Београду: утисци са научног скупа „аналитички сусрети“ у Fűstenbergen-у,
- Проф. др Бошко Павловић, Технолошко-металурш кифакултет у Београду: Утисци са Euroanalysis III, одржаној у Даблину.

На Годишњој скупштини је одлучено да се током 1979. године посвети пажња активирању чланова секције који раде и ван домена емисионе и апсорпционе спектроскопије, као и да се приђе превођењу познатих спектроаналитичких приручника и значајнијих дела из спектрохемије.

Председник Спектрохемијске секције је Др *Бошко Павловић*, професор Технолошко-металуршког факултета у Београду.

Секција за аналитичку хемију

Као што у извештају Српског хемијског друштва о раду у 1977. години стоји, 17. јануара 1978. године, на годишњој скупштини Аналитичке секције, за новог председника изабран је Др Милорад Дуганчић, проф., а за секретар Др Бранислав Станковић, доцент, обоје са Фармацеутског факултета у Београду.

Почетком октобра исте године, ранији председник секције, Др Момир Јовановић обавештен је од секретара Друштва, да новозабрани председник због своје заузетости на факултету, није у стању да обавља послове везане и за рад Аналитичке секције и да је потребно да ранији председник врши и даље ову дужност до наредне годишње скупштине.

На бази овога, годишња скупштина Аналитичке секције СХД одржана је 14. XII 1978. године у просторијама Технолошко-металуршког факултета у Београду са почетком у 18 часова и следећим дневним редом;

1. Предавање Др Бориславе Вучуровић: „Нови прилаз одређивању карбоната и бикарбоната појединачно и у смеси“.

2. Кратка излагања о утисцима са манифестација на којима су чланови секције учествовали ван земље и то:

Euroanalysis III — Даблин, Ирска — излагање Др Тибора Пастора, доцента са Природно-математичког факултета у Београду

I међународна конференција о кулометрији — Матрафиред, Мађарска — излагање Др Момира Јовановића, професора са Технолошко-металуршког факултета у Београду

3. Избор новог председника и секретара Секције.

После одржаног предавања односно излагања о утисцима са манифестација, развила се жива дискусија у којој су чествовали скоро сви присутни чланови секције.

На крају годишње скупштине за новог председника изабран је Др *Тибор Пасјор*, доцент ПМФ у Београду.

Секција за текстилну хемију и технологију

У току 1978. године Секција за текстилну хемију и технологију СХД организовала је неколико предавања познатих светских научника из ове области:

1. Prof. J. Rattee, Leeds University, Енглеска: „Бојење вуне на нижим температурама“ — 14. IV 1978.

2. „Проучавање дифузије боје у најлону и вуни помоћу трејсера“ — 16. IV 1978.

3. Prof. F. Jones

„Трансфер штампања“ — 3. IV 1978.

„Течни кристали“ — 6. IV 1978.

Просечан број присутних на сваком предавању био је око 40.

После сваког предавања развијена је врло широка дискусија.

Чланови Секције су такође учествовали са радовима на два Југословенска симпозијума у Охриду и Београду и на Саветовању СХД.

Председник Секције је *Васа Мијовић*, доцент ТМФ.

Секција за керамику

У току извештајног периода, тј. у току 1978. год., Секција за керамику имала је следеће активности:

1. Годишња скупштина Секције за керамику одржана је 16. јануара 1978. године у Београду, са следећим дневним редом: 1. Усвајање годишњег извештаја за 1977. год.;

2. Избор чланова Управе; 3. Разно. Скупштини је присуствовало 20 чланова Секције.

За новог председника секције изабран је *Милућин Јовановић*, професор ТМФ у Београду.

2. У оквиру посете групе италијанских стручњака за горивне елементе Институту „Борис Кидрич“, 3. и 4. јуна 1978. год., одржана је серија предавања у организацији ИБК — Лабораторија за материјале и Секције за керамику, са посетом Лабораторији за материјале ИБК. Предавањима је присуствовало око 30 учесника.

3. IV 1978. — „Основе програма развоја нуклеарног горива“ — Ing. Silvio Cao и Dr Mario Gabaglio, CNEN-Сектор горива (COMB)

— „Основни аспекти пројектовања горивних елемената“ — Dr Gabriele Testa, NUCLITAL

4. IV 1978. — „Реакторски и ванреакторски експерименти у циљу верификације горивних елемената“, — Dr Antonio Nobili, CNEN, Лабораторија за горива

— „Технологија производње, развој и искуство у раду са полуиндустријским постројењем за производњу горивних елемената“ — Dr Michele Nasi и Dr Luigi Sberze, (CNEN/IFEC)

— „Пројекат полуиндустријског постројења за испитивање технологије производње горивних елемената“ — Ing. Marino Fiorelli, SNIA-TECHNIT.

3. У оквиру програма француско-југословенске сарадње у области угљеничних влакана, у организацији ИБК — Лабораторије за материјале и Секције за керамику, одржана су два стручна предавања, 8. и 9. јуна 1978. год. на Технолошко-металуршком факултету.

1. Prof. M. Yvars (Centre des Etudes Nucléaires de Saclay):

„Истраживања у области коришћења сунчеве енергије у оквиру Француског националног центра за научна истраживања и Комесаријата за атомску енергију“

2. „Савремени високотемпературни керамички материјали за примену у новим енергетским изворима (Сунчева енергија, нуклеарна фузија, директна конверзија)“.

4. У организацији Југословенске комисије за стакло, Секције за керамику СХД и Српске фабрике стакла — Парафин, одржано је од 12—16. јуна 1978. год. на Грзи код Парафина, Саветовање „Коришћење енергије у стакларској индустрији“. Серију предавања одржао је Др J. G. Turk (Glass Packaging Institute, Washington D. C., САД) и prof. Dr. N. J. Kreidl (University of Missouri — Rolla, САД). У раду Саветовања учествовало је 45 чланова Секције и стручњака из праксе.

5. У оквиру Годишње скупштине Секције за керамику, 15. децембра 1978. одржан је стручни састанак Секције у фабрици „Магнохром“ у Краљеву, са следећим предавањима:

— Д. Вучковић, М. Сочанац, Институт за ватросталне материјале, Магнохром, Краљево: „Лабораторијски резултати испитивања гравитационе концентрације неких магнетитних лежишта штокверктог типа“ и посетом Институту за ватросталне материјале.

У раду стручног састанка учествовало је око 60 присутних, од којих 25 студената Више технолошке школе у Аранђеловцу, а већина осталих из фабрике „Магнохром“.

6. 15. децембра 1978. год. одржана је Годишња скупштина Секције, на којој је посебно дискутовано о начинима интензивирања рада и извршен је избор нове Управе секције за 1979. годину. У раду скупштине учествовало је 35 чланова Секције. За новог председника Секције изабран је *Тома Јанаћковић*, професор ТМФ.

Секција за хемијско инжењерство

Рад Секције у 1978. години ишао је углавном преко радних група с обзиром на то да су се делатности у области хемијског инжењерства током последњих година диференцирале у знатној мери.

Група за феномене преноса количине кретања, топлоте и масе дала је више реферата на XXI Саветовању хемичара СР Србије, на V Југословенском симпозијуму технолога у Сарајеву, на XXIX конгресу интернационалне астронаутичне федерације у Дубровнику, на Dynamic Flow Conference у Марсеју. Сем тога, група се редовно састајала на Технолошко-металуршком факултету.

Група за заштиту животне средине учествовала је са рефератима на XXI Саветовању хемичара СР Србије, на Југословенском саветовању за заштиту ваздуха у Београду, на I медитеранском конгресу хемијских инжењера у Барселони и на Саветовању фармацеута СР Србије. Радна група се редовно састајала у оквиру Комитета за заштиту животне средине Београда и одговарајућих комитета САНУ.

У току 1978. године Група за технологију честичастих система је радила на развоју и испитивањима вишефазних система. Радови групе саопштени су на:

1. Second International Fluidization Conference, Cambridge-Енглеска, април 1978.

2. 6th International CHISA'78, Праг, Чехословачка, августа 1978.

3. Опрема у процесној индустрији '78, II семинар, Београд, 12—14. децембра 1978., СМБИТ Србије.

Група броји пет сталних чланова, у току 1978. године на појединим задацима из области интересовања групе радило је пет студената-дипломаца и три магистранта. Објављено је и саопштено укупно 14 радова.

Остварени су контакти са TU Clausthal о заједничком раду на испитивању трофазних контактора са флуидизованим слојем, prof. A. Vogelhpol-ом и Dr A. Obermeyer-ом.

Група за равнотежне и неравнотежне хемијско-инжењерске параметре је у 1978. години учествовала на следећим научним скуповима у земљи и иностранству:

1. XXI саветовање хемичара СР Србије, 16. до 18. јануара 1978.
2. 6th International Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation, CHISA '78, Праг, август 1978.
3. Advances in Separation Science, Trieste, септембар 1978.
4. Машинство у процесној техници, Београд, 12. до 16. децембра 1978., са укупно седам реферата.

Сем тога, активно су радиле радне групе за дифузионе операције, математичко моделирање у хемијском инжењерству и процесну технику.

У 1978. години започете су и припреме Југословенског симпозијума за хемијско инжењерство, који ће се одржати јануара 1980. године.

Председник секције је *Слободан Кончар-Бурђевић*, професор ТМФ у Београду.

Секција за органску хемију

У периоду од задње Годишње скупштине Српског хемијског друштва, односно у току 1978. године, активности Секције за органску хемију одвијале су се углавном кроз рад у оквиру манифестација Српског хемијског друштва у целини и посебно у оквиру Секције. Активности у оквиру Секције за органску хемију углавном су се одвијале кроз научна предавања и дискусије. Међутим, с обзиром на углед предавача и значај тема највећи број предавања са темама из области органске хемије одржан је на нивоу пленарних предавања. Тако је у току 1978. године одржано 11 пленарних и секцијских предавања из области органске хемије. На састанцима је било присутно 30—50 слушалаца а после предавања вођене су дискусије.

Одржана су следећа предавања:

1. Prof. dr Andre Dreiding, Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Швајцарска. 6. април 1978. године: предавање (пленарно) у оквиру СХД: („Проширивање дванаесто чланих у петнаесточлане прстенасте системе“).
2. Prof. dr David M. Piatak, Department of Chemistry, Northern Illinois University, DeKalb, Illinois, САД. 30. мај 1978. године: предавање (семинарско): (Huang-Minlon-ова реакција γ -кето-стероидних киселина“).
12. јуна 1978. године: предавање (пленарно) у оквиру СХД: („Премештање брома у бром-метокси-бензојевим киселинама“).
3. Prof. dr Leon S. Ciereszko, Department of Chemistry, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma, САД. 8. јуни 1978. године: предавање (пленарно) у оквиру СХД: („Хемијско и биохемијско проучавање морских организама“).
4. Проф. др Петар Ковачевић, Department of Chemistry, University of Wisconsin — Milwaukee, Milwaukee, Wisconsin, САД. 9. јуни 1978. године: семинарско предавање: („Новији аспекти хемије адамантана“).
5. Prof. dr Gerhard Spiteller, Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Савезна Република Немачка. 15. јуни 1978. године: предавање (пленарно) у оквиру СХД: („Језик биолошких течности“).
6. Prof. Dr Clifford G. Venier, Department of Chemistry, Texas Christian University, Fort Worth, Texas, САД. 16. јуни 1978. године: посетио Хемијски институт и водио научне разговоре са члановима Института.
7. Prof. dr J. J. Shine, Department of Chemistry, Texas Technical University, Lubbock, Texas, САД. 28. јуна 1978. године: посетио Хемијски институт и водио научне разговоре са члановима Института.
8. Prof. dr Cal Y. Meyers, Department of Chemistry, Southern Illinois University, Carbondale, Illinois, САД. 28. јуни 1978. године: предавање (пленарно) у оквиру СХД: („Нове синтезе и реакције у органској хемији“).

9. Prof. dr Yorke E. Rhodes, Department of Chemistry, New York University, New York, N. Y., САД.
30. јуни 1978. године: предавање (пленарно) у оквиру СХД: („Изомеризација лигандаа код пентакоординационих карбојијум-јонских интермедијера“).
10. Prof. Dr Norman L. Allinger, Department of Chemistry, University of Georgia, Athens, Georgia, САД.
5. септембар 1978. године: предавање (пленарно) у оквиру СХД: („Новија исараживања о конформацијама цикличних једињења“).
11. Prof. dr Arthur Peter Johnson, Department of Chemistry, The Polytechnic of North London, Holloway, London, Енглеска.
13. септембар 1978. године: предавање (пленарно) у оквиру СХД: („Органске синтезе уз помоћ рачунара“).
12. Prof. dr Jacques Streith, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Université de Haute-Alsace, Mulhouse, Француска (и директор Лабораторије за органску синтезу и фотохемију CNRS-а у Mulhouse-у).
27. септембар 1978. године: предавање (пленарно) у оквиру СХД: (Примена фотохемије у органској синтези“).
13. Dr Eliahu Caspi, The Worcester Foundation for Experimental Biology, Shrewsbury, Massachusetts САД.
17. октобра 1978. године: предавање (пленарно) у оквиру СХД: („Неки аспекти биосинтезе полипреноида“).

Председник Секције је *Живорад Чековић*, професор ПМФ у Београду.

Секција за хемију и технологију макромолекула

У току 1978. године Секција је организовала следећа предавања:

Пленарна

1. Prof. A. Charigo, из Лабораторије за хемију макромолекула Универзитета у Паризу „Примена јонизујућег зрачења за добијање селективно пропустљивих мембрана“ 10. III 1978.
2. Prof. Juko Kambe, Шова колеџ за фармацеутске науке, Токио: „Расипање светлости раствора терполимера“ — 2. X 1978.
3. Prof. Hirotao Kambe, Универзитет у Токију „Термијска анализа полимера“ — 2. X 1978.

Секцијска

1. Проф. Драгутин Флеш, Технолошки факултет, Загреб „Синтеза алтернирајућих кополимера уз суделовање комплекса који настају преносом набоја“ — 5. VI 1978.

Семинари

1. Проф. Виталиј Зубов, Московски универзитет: „Синтеза алтернирајућих кополимера“ — 12. IV 1978. год.
2. Prof. H. Jellinek, Потсдам, САД, Кларксон колеџ „Термијска деградација полипропилена“ — 16. X 1978. год.

На предавањима је било присутно између 20 и 30 слушалаца, а на семинарима око 15. У току године чланови Секције су били ангажовани на припремању VI југословенског симпозијума о хемији и технологији макромолекула у Новом Саду.

Председник Секције је *Јован Величковић*, професор ТМФ у Београду.

Секција за хемију и технологију хране

Управа Секције била је ове године доста активна, што се огледало у одржавању неколико састанака на којима су се третирали стручна и актуелна питања секције и у организовању два веома успешна пленарна предавања уз присуствовања стручних и научних радника и представника прехранбене индустрије. Сва предавања била су на време објављена у дневно, штампани са кратким резимеом предавања, а позиви су били упућени сем члановима

Секције и организацијама удруженог рада прехранбене индустрије на територији САП Војводине, СР Србије, Хрватске и Словеније. То се показало веома ефикасним јер су на предавања дошли представници прехранбене индустрије из разних република.

Одржана су следећа предавања:

1. Проф. др Делимир Шулиц: „Корелација између сензорних и гаснохроматографских испитивања ароме (мириса) воћних сокова“. Предавању је присуствовало близу 60 слушалаца. После предавања развила се веома жива и интересантна дискусија јер су изнета истраживања дала конкретан допринос да се сензорска оцењивања мириса могу допунити и квантитативно исказати одговарајућим гасно-хроматографским испитивањима. Изнето предавање се заснива на истраживањима која су извршена на Технолошком факултету у Новом Саду и реферисана на Интернационалном симпозијуму о воћним ароматама у Берну, априла 1978.

2. Dr A. Brynjolfson, шеф Одељења за конзервирање хране радијацијом, Natick, Mass. САД: „Коришћење јонизујуће радијације за очување хране“.

Овом врло интересантном актуелном предавању присуствовало је близу 40 слушалаца, који су после предавања дегустирали разне прехранбене производе, конзервиране јонизујућом радијацијом. Из дискусије ове веома савремене проблематике конзервирања хране истичемо могућност практичне примене коришћења јонизујуће радијације за очување прехранбених производа за дужи период времена. Ово предавање је дало импулс да се и наше научне институције заинтересују и баве овим начином конзервирања хране. У том смислу је и разматрана могућност сарадње Лабораторије за физику чврстог стања и радијационоу хемију Института „Борис Кидрич“ Винча и Института за технологију меса, млека, воћа и поврћа, уља и масти Технолошког факултета у Новом Саду који се преко наставног предмета „Методи конзервирања прехранбених производа“ баве и овом проблематиком.

За почетак месеца јануара планирано је следеће предавање проф. др Светомира Рахелића „Зависност квалитета производа од дијалектичког односа квалитета сировина и квалитета и квантитета силе операције“. Седиште ове Секције је у Новом Саду, а председник је Делимир Шулиц, професор Технолошког факултета у Новом Саду.

Поред 11 секција чији је рад врло кратко поменуто, наше Друштво има још четири секције које су већ низ година пасивне. То су секција за историју хемију, секција за угаљ, нафту и петрохемију, секција за биохемију и секција за целулозу и хартију. Нажалост, ангажовани на низу других питања, нисмо ни прошле године успели да помогнемо да се рад ових секција поново оживи, тако да је то задатак који преносимо у следећу годину.

РАД ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА ВОЈВОДИНЕ

23. децембра 1977. године основано је Хемијско друштво Војводине удруживањем чланова подружница Српског хемијског друштва на територији САП Војводине. На овој скупштини Друштва изабран је Извршни одбор Скупштине и Надзорни одбор Хемијског друштва Војводине. На првој заједничкој седници Извршног и Надзорног одбора Друштва конституисан је Секретаријат Друштва. За председника Хемијског друштва Војводине изабран је проф. Др Миодраг Богосаљевић, а за потпредседника дипл. инж. Стеван Јеротијевић, Др Олга Гашић, дипл. инж. Светолик Илић и Др Ференц Гал. За секретара Друштва изабрани су Др Мирјана Војиновић и дипл. инж. Александар Дудуковић.

Секретаријат Друштва, кога чине председник Друштва, који је истовремено и председник Извршног одбора Скупштине, 4 потпредседника, два секретара, благајник и пет чланова, изабран је на I седници Извршног одбора.

Секретаријат је у току 1978. године одржао четири састанка и организовао једну седницу Извршног одбора Скупштине. II седница Извршног одбора није могла да буде одржана због недостатка кворума.

На Пленуму Уније хемијског друштва Југославије одржаног 14. јуна 1978. године у Дубровнику, Хемијско друштво Војводине примљено је у Унију хемијских друштава Југославије.

На састанцима Секретаријата и Извршног одбора разматрана су следећа питања: оснивање подружница Друштва, активирање секција Друштва формираних и усвојених на оснивачкој скупштини Хемијског друштва Војводине, ревизија евиденције чланова и наплата заостале чланарине, израда акционог програма за реализацију плана рада Друштва усвојеног на оснивачкој скупштини, разматрање могућности формирања радних група за израду елабората о могућности подизања појединих индустријских постројења сопственом технологијом, усаглашавање статута Хемијског друштва Војводине са статутом Српског

хемијског друштва и статутом Уније хемијских друштава Југославије, као и коначна израда статута за његово званично одобрење, финансијско стање Друштва и др.

Секретаријат друштва је припремио и акциони план за чланове Друштва о потреби спровођења акције на прикупљању података о технолошким процесима од интереса за САПВ, чије је подизање могуће од стране наших стручњака.

У току 1978. године одржано је седам пленарних предавања, од чега су два била организована од стране Секције за хемију и технологију хране, а једно је организовала Наставна секција Друштва.

Циклус од четири пленарна предавања одржан је из области заштите животне средине посвећен третману комуналних и индустријских отпадних вода. Предавачи су били професори са Универзитета у Штутгарту и Института за хемију ПМФ Нови Сад.

Секција за наставу је организовала циклус предавања са актуелном проблематиком „Трендови нафтне индустрије у свету и у нас“. До сада су одржана два предавања.

У оквиру ХДВ конституисана је и Биохемијска секција. Ова секција организовала је и једнодневни курс о електрофорези са практичном обуком, који је био изведен од стране једне фирме из Упсале.

Друштво је своје акције посебно усмерило на организовање VI југословенског симпозијума о хемији и технологији макромолекула и на одржавању VII Саставка студената чисте и примењене хемије, који се већ традиционално одржава у Новом Саду.

Организациони одбор VI Југословенског симпозијума о хемији и технологији макромолекула досада је успешно обавио све припреме, одштампана су три обавештења, програм Симпозијума као и посебна свеска Гласника.

Од 22. до 25. децембра 1978. године врло успешно је завршен VII југословенски састанак студената чисте и примењене хемије са међународним учешћем, на коме су поред југословенских студената своје радове излагали и гости из Мађарске, Чехословачке и Италије. Састанак је отворен пленарним предавањем председника Српске академије наука проф. Павла Савића, са темом: „Узроци ротације небеских тела“. Закључено је да се наредни VIII Југословенски састанак одржи средином децембра 1979. године.

П о д р у ж н и ц а З р е њ а н и н

Протекла је година била 27. од оснивања и прва од конституисања Подружнице Зрењанин у оквиру Хемијског друштва Војводине.

Подружница је наставила са радом и активностима предвиђеним програмом рада за 1978. годину, а у складу са статутом Хемијског друштва Војводине.

У протеклој 1978. години, организована су следећа стручна предавања:

28. III 1978. Др Вера Вишацки одржала је интересантно предавање са темом: „Опште о пестицидима“. Предавање је одржано на Вишој техничкој школи у Зрењанину, у присуству 38 чланова.

18. IV 1978. Мр Миша Глигоријевић, одржао је на Вишој техничкој школи у Зрењанину предавање са темом: „Инверзија конфигурације стероидних алкилних алкохола“. Предавању је присуствовало 40 чланова, који су имали могућности да чују најновије погледе и научна сазнања из области органске хемије.

15. XI 1978. Подружница је имала посебно задовољство да јој садашњи председник Уније хемијских друштава Југославије, академик проф. др Александар Деспић одржи интересантно и веома актуелно предавање са темом: „Доприно хемије конверзији енергије“. Присуствовало је 48 чланова Подружнице.

28. X 1978. организована је стручна екскурзија са посетом хемијске индустрије „Хемик“ у Кикинди.

Током посете овој радној организацији која постиже све значајније резултате и има амбициозне планове за будућност, учесници су имали могућност да се упознају са производним процесом и основним подацима о производњи. Учесће је узело 12 чланова. Остварење ове корисне акције помогле су: радна организација „Хемик“ и фабрика уља „Банат“ из Српске Црње, која је уступила свој аутобус за превоз до Кикинде и назад.

Током 1978. године, Извршни одбор је одржао пет седница, на којима је расправљао о активностима друштва, о личним и колективним задужењима чланова Извршног одбора, о извршењу плана и задацима које је Скупштина поставила Извршном одбору.

Предузети су кораци да се библиотека друштва која је годинама била смештена у Хемијској технолошкој школи, пребаци у Градску библиотеку те тиме стави на располага-

гање и учини доступном ширем кругу заинтересованих. Библиотека броји око 600 књига и у виду поклона би се предала Градској библиотеци, која би исте књиге држала у научном одељењу. Као траг и сећање да су ове књиге уступљене библиотеци од стране наше Подружнице, поред печата друштва, свака књига носиће печат са текстом да је књигу поклонила Подружница друштва у Зрењанину. Извршни одбор је сматрао да је ово најбоље решење, јер друштво не поседује своје просторије, а постојала је бојазаан да дође до осипања књижног фонда библиотеке у садашњим условима.

Представници друштва у протеклој години узимали су учешће у разним активностима: учешће у дискусији о развоју високог школства, учешће на саветовањима о отпадним водама и заштити човекове околине, учешће на оснивачкој скупштини друштва фармацеута Зрењанина.

На Годишњој скупштини Подружнице одржаној 22. XII 1978. за председника је поново изабран *Сиван Јеројијевић*, дипл. инж.

Библиотека СХД

Библиотека Српског хемијског друштва има 16 263 свеске часописа. Од тога је приновљено у 1978. 432 свеске. Примљено је 59 наслова страних часописа и 10 наслова домаћих

из Белгије	1 наслов	„ Мексика	1	„
„ Бугарске	4	„ Пакистана	2	„
„ Чехословачке	3	„ Пољске	4	„
„ Енглеске	3	„ Румуније	2	„
„ Француске	2	„ САД	10	„
„ Грчке	1	„ СССР	7	„
„ Индије	2	„ Швајцарске	1	„
„ Јапана	10	„ Венецуеле	1	„
„ Мађарске	5			
		Свега	59 наслова	

Библиотека има 655 књига од тога су у 1978. год. приновљене 3 књиге и то из СССР. Послати су подаци о приновљеним часописима Југословенском библиографском институту и статистички подаци о библиотеци Градском заводу за статистику.

Колегинице и колеге,

Иако су подаци о бројним активностима нашег Друштва у протеклој години овим извештајем приказани доста концизно и фрагментарно, надамо се да је он ипак успео да Вам пренесе наше уверење да је Српско хемијско друштво добро радило и постигло значајне резултате на многим пољима и местима своје делатности. При томе смо свесни да сигурно постоји доста простора за побољшање и развијање појединих активности. У том смислу, свака сугестија од стране наших чланова у дискусији која следи биће нам добро дошла.

Молимо вас да пошто саслушате извештај Надзорног одбора и Завршни рачун, дате разрешницу Управном одбору Друштва.

Прилог 2

НАКНАДНЕ ДОПУНЕ СТАТУТА СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

- члан 1. стоји..... Уставу СРС и прописима.....
треба..... Уставу СРС, Закону о удруженом раду и прописима.
- члан 5. трећи став стоји..... Друштво хемичара покрајине
треба..... хемијска друштва покрајина ...

На крају трећег става додати реченицу: Овако формирана друштва су саставни део Српског хемијског друштва.

- члан 13. став пети стоји..... Правилима друштва хемичара покрајине.....
треба..... Правилима хемијских друштава покрајина.....
- члан 17. први ред стоји..... најмање
треба..... више од

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

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

L'abonnement annuel à la revue est 50,00 \$ U. S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga“, B. p. 36, 11001 Belgrade, Yougoslavie

The Bulletin de la Société chimique Beograd publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade. Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 50.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga“, P. O. Box 36, 11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемичког друштва Београд“ публикује ежесечно стaтје из области теоретичкој и прикладној хемии на енглишком, немечком, руском, сербско-хорватском и француском језицима. Рукописи стaтје просим направљати по следујућем адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Југославија.

Стоиност годовој подписки 50 доллaров США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Југословенска книга“, почт. ящик 36, 11001 Белград, Југославија.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, 11001 Beograd

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIC

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, D. DELIĆ, A. ĐEŠPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, V. MIĆOVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV, S. RADOSAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. ŠTEFANOVIĆ, M. STEFA NOVIĆ, 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. MIOC, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VBLIČKOVIĆ

Editeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnegie, B. p. 462, YU-11001 Belgrade

САДРЖАЈ

**J. A. Jovanović* и *M. Batić*: Состав стеролне фракције неких биљних уља 313
 **N. P. Dogović, M. Špištelcer* и *M. J. Gašić*: Стероли морског сунџера *Disidea turba*
 **I. Đ. Burić, K. I. Nikolić* и *A. Đ. Aleksić*: Екситациони и емисиони спектри
 луминесценције и електронска структура неких октаедричних једињења мангана(II) 325
S. Radosavljević, V. Štepanović, S. Stević и *V. Popović*: Испитивање утицаја једињења флуора на стакло 333
M. A. Bogosavljević, R. N. Paunović, S. D. Popov и *G. M. Ćirić-Marijević*: Анализа процеса континуалне синтезе уротропина у неізотермском реактору са идеалним мешањем. I. Анализа стационарних стања процеса 339
M. A. Bogosavljević, R. N. Paunović, S. D. Popov и *G. M. Ćirić-Marijević*: Анализа процеса континуалне синтезе уротропина у неізотермском реактору са идеалним мешањем. II. Анализа доказне и опште стабилности процеса 351
 **B. P. Stojaković* и *S. D. Radosavljević*: Двоцентрични хелатни комплекси. Синтеза и карактеризација два нова деривата дифталатокупрата(II) (Претходно саопштено) 363
 **N. D. Drndarski*: Концентрације метала у седиментима као индикатори загађивања природне средине (Београд) 365
 Записник са Годичње скупштине Српског хемијског друштва 369
 Извештај о раду Српског хемијског друштва у 1978. години 373
 Наводне допуне Статута Српског хемијског друштва 392

* На српском језику

CONTENTS

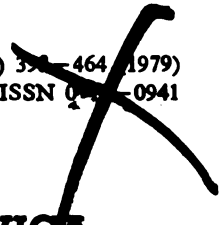
J. A. Jovanović and *M. Batić*: Composition of sterol fractions in some vegetable oils 313
N. P. Dogović, M. Spiteller, and M. J. Gašić: Sterols from marine sponge *Disidea turba*
I. Đ. Burić, K. I. Nikolić, and A. Đ. Aleksić: Luminescence excitation and emission spectra and the electronic structure of some octahedral compounds of manganese (II) 325
 **S. Radosavljević, V. Štepanović, S. Stević, and V. Popović*: Effect of fluorine compound solutions on glass 333
 **M. A. Bogosavljević, R. N. Paunović, S. D. Popov, and G. M. Ćirić-Marijević*: Analysis of the process of continual synthesis of urotropine in a non-isothermic reactor with ideal mixing. I. Analysis of stationary states of the process 339
 **M. A. Bogosavljević, R. N. Paunović, S. D. Popov, and G. M. Ćirić-Marijević*: Analysis of the process of continual synthesis of urotropine in a non-isothermic reactor with ideal mixing. II. Analysis of local and general stability of the process 351
D. R. Stojaković and *S. D. Radosavljević*: Bivalent chelate complexes. Synthesis and characterization of two new diphthalatocuprate(II) derivatives (Preliminary communication) 363
N. D. Drndarski: Concentrations of metals in recent sediments as an indication of environmental pollution (Note) 365
 **The Serbian Chemical Society*: Annual Report for 1978 369

* In Serbo-Croatian with English abstract

Phys. Sci.
QD
1
S77

Српско хемичко друштво

GHDBAX 44 (6) 333-464 (1979)
YU-ISSN 0354-0941



DOCUMENTA CHEMICA JUGOSLAVICA
ГЛАСНИК
ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА
BULLETIN БЕОГРАД
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
БЕОГРАД

КЊИГА 44 VOLUME

СВЕСКА 6 NO

PHYSICAL SCIENCE

MAR 13 1980

LIBRARY



1979

Гласник Хемиској друштва Београд је гласило Српској хемиској друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитет у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део широкова штампања часописа покривен је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемиског друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 80,00 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 400,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЕЈАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, А. ДЕСИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ,
В. МИЋОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАПАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ,
М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТВЊЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАП и В. ПЕЂЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемиско друштво, Карнегијева 4/III, п.пр. 462, 11001 Београд

PEROXY ACID OXIDATION OF POLYCYCLIC ACETOXY-KETONES*

DANICA BIJELIĆ, MIROSLAV J. GAŠIĆ

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade
and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

and

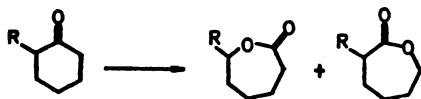
ZOLTAN ĐARMATI

Institute of Technology and Agriculture, IPK „Servo Mihalj“, YU-23000 Zrenjanin

(Received 20 April 1979)

Perbenzoic acid oxidation of steroidal α -acetoxy ketones, 2α - and 2β -acetoxy-cholestan-3-one and 16α - and 16β -acetoxy-androstan-17-one, was investigated. For cholestan derivatives (I) and (III), exclusive C(2)-C(3) bond cleavage and the formation of acyl lactols (II) and (IV) was found to occur. Oxidation of androstane derivatives (VIII) and (IX) yields products of competitive C(13)-C(17) and C(16)-C(17) bond cleavage so that acyl lactols and acetoxy ketones (X) and (XI) (and XII and XIII, resp.) are formed.

The oxidation of cyclic ketones with peroxy acids, the Baeyer-Villiger oxidation, is one of the most frequently used procedures for the preparation of lactones. With unsymmetrical ketones, however, its synthetic applicability is decreased owing to the possibility that more than one reaction course may take place and, depending on the migrational aptitude of the neighbouring groups as well as the overall structural features of the molecule, different products may be formed:

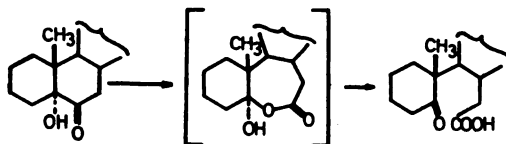


For alkyl substituents, the relative migrational preference was firmly established in the order tertiary > secondary > primary > methyl, while experiments with substituted benzophenones confirmed the suggestion that the ease of migration reflects the ability of a group to stabilize the positive charge in the transition state. Still, some exceptions from this rule have been noted so that conformational, solvent, peroxy acid acidity, and other factors can also influence the course of the reaction¹. In this context, it is interesting to note the recent reinvestigation of the course of perbenzoic acid oxidation of 6-oxa steroids in which it was shown that the secondary C-7 atom effectively competes with the tertiary

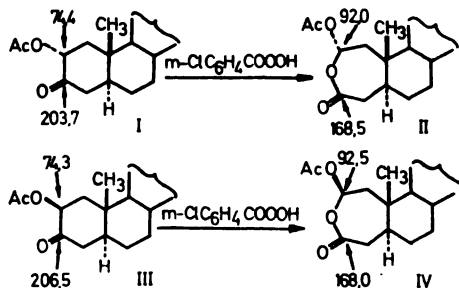
* Presented in part at the Yugoslav Symposium on Organic Chemistry, Belgrade, January 1977 [*Glasnik Hem. društva Beograd*, 42, 52, 114 (1977)].

C-5 carbon atom so that by the process of alkyl-to-oxygen migration, two products are formed, namely the isomeric 6-oxa- and 7-oxa- ϵ -lactones².

The effect of substituents other than alkyl (or aryl) on the course of this oxidative rearrangement was not extensively studied⁸. A kinetic study on the mechanism of this reaction with α -halo ketones was carried out and the results suggest that the electron releasing properties of the substituent in α -position determine the rate of oxidation⁴. Our long-term interest in polycyclic lactones and related compounds prompted an investigation of peroxy acid oxidation of α -acetoxy ketones. In a related experiment⁵ it has been shown that steroidal tertiary α -ketols react by bond scission yielding lactols which can further undergo ring opening and formation of corresponding keto acids.



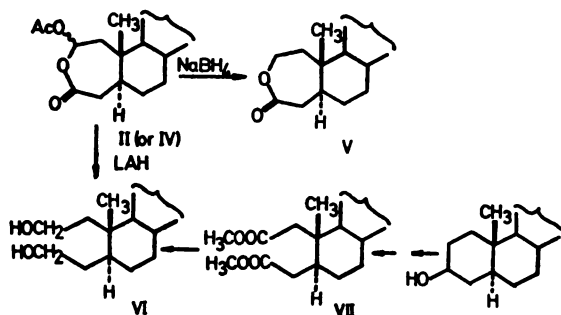
Our experiments with steroidal ring A α -acetoxy-ketones, namely the epimeric 2 α -acetoxy-cholestan-3-one (I) and 2 β -acetoxy-cholestan-3-one (III), under usual Baeyer-Villiger reaction conditions (1.5 molar ratio of *m*-chloroperbenzoic acid or perbenzoic acid in chloroform solution) showed C-2(3) bond scission to occur in both cases and lactols II and IV to be formed in high yield (Figure 3). It was also found that the configuration at C-2 is fully retained as indicated by NMR spectra*. Lactones resulting from oxygen insertion between carbons 3 and 4 could not be detected. Compared to cholestan-3-one, acetoxy-ketones I and III react at a substantially slower rate.



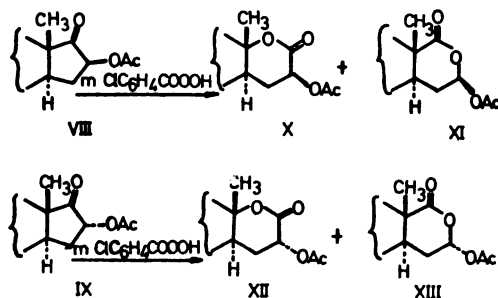
Structural determination of II and IV was obtained from spectral data and chemical evidence. Comparison of ¹³C NMR spectra of acetoxy-ketones I and III with those of products II and IV indicated C-3 to be shifted upfield \sim 35 ppm in both II and IV, as expected for the difference between the ketone and an ester carbonyl carbon. Conversely, C-2 is shifted downfield (\sim 18 ppm), in agreement with the shift accompanying the introduction of an additional oxygen function at C-2. Sodium borohydride reduction of both II and IV led to formation of the lactone V, while lithium aluminium hydride reduction yielded the known diol

* A detailed configurational and conformational analysis of products II and IV by ¹H NMR is presented in the accompanying paper.

VI, which is identical with the sample of the diol obtained by reduction of dimethylester VII⁶.



Since earlier investigation have shown that 17-keto-steroids undergo peroxyacid oxidation with exclusive C-13(17) bond cleavage⁷, a study of the oxidation of 16-acetoxy-17-ketones, in which both C-13(17) and C-16(17) bond cleavage could be envisaged, was undertaken; such a system it was hoped, would provide results on the competitive C-alkyl- vs. C-acyl-to-oxygen migration aptitudes in this reaction*. Thus, when acetoxy-ketone VIII was treated with *m*-chloroperoxybenzoic acid in chloroform solution, a very slow reaction took place requiring a fivefold molar ratio of peroxy acid (70% completion). From the complex mixture, both rearrangement products X and XI were isolated in a 4:1 ratio (overall yield ~45%). The epimeric acetoxy-ketone IX reacted similarly leading to products XII and XIII in a still lower yield (~15%). In both cases the remaining material was a dark tar from which no defined product could be isolated. It should be noted, however, that lactols XI and XIII are not stable under reaction conditions and decompose at an appreciable rate.



Our experiments clearly show the presence of an α -acetoxy group alters the course of peroxyacid oxidation of cyclic ketones by decreasing their reactivity and by strongly affecting the direction of ring cleavage. For ring A acetoxy-ketones I and III, the migratory aptitude of acetoxyylated carbons is greatly increased

* In their synthesis of heterocyclic steroids Rakhit and Gut report exclusive C-13(17) bond cleavage and formation of lactone X in high yield by treatment of acetoxy-ketone VIII with peroxyacetic acid in acetic acid and in presence of *p*-TsOH as catalyst⁸.

relative to that of the methylene group, so that only lactol acetates are formed in high yield. A definite conclusion regarding the competitiveness of quaternary and acetoxy-carbons in compounds VIII and IX could not be made although it appears that the acetoxy group at the C-16 secondary carbon balances the effect of the more substituted C-17 carbon atom. It should be mentioned, however, that peroxy acid oxidation of α -acetoxy ketones may not proceed by a carbon-to-oxygen migration of the Baeyer-Villiger type but could also take place by ring fission, analogous to α -diketones⁹.

EXPERIMENTAL

All melting points were taken on a Büchi melting point apparatus and are uncorrected. IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer spectrophotometer model 337. NMR spectra were obtained at 90 MHz and 60 MHz with a Bruker-90 and Varian A-60-A spectrometers, respectively, in CDCl_3 solution using TMS as internal reference standard. The optical rotations were measured as 1% solutions in chloroform. Column chromatography was performed on Merck silicagel 0.05–0.2 mm; TLC was performed on Merck Kieselgel G.

m-Chlorperoxybenzoic acid oxidation of 2 α -acetoxy-cholestan-3-one (I). To a soln. of acetoxy-ketone (I)¹⁰ (0.5 g) in chloroform (5 ml) at -5° , a cooled soln. of *m*-chlorperoxybenzoic acid (0.34 g) in chloroform (5 ml) was added and the resulting soln. was left at r.t. overnight. The reaction mixt. was dild. with ether and the soln. washed with satd. aq. NaHCO_3 , KI, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and water, and dried over anhyd. MgSO_4 . Evapn. of the solvent gave colourless semisolid material which was chromatographed on a short silica gel column (10 g) in petroleum ether. Elution with mixts. of petroleum ether and ether afforded 0.35 g (66%) of lactol (II) m.p. $162\text{--}163^\circ\text{C}$ (from petroleum ether-ether); $[\alpha]_D^{22} + 20^\circ$. IR (KBr) ν_{max} 1730, 1235 and 1160 cm^{-1} . NMR (see accompanying paper). Found: C, 75.65; H, 10.48. Calc. for $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_4$ (460.7): C, 75.61; H, 10.50%.

m-Chlorperoxybenzoic acid oxidation of 2 β -acetoxy-cholestan-3-one (III). A soln. of acetoxy-ketone (III)¹⁰ (2.0 g) in chloroform (10 ml) was treated with *m*-chlorperoxybenzoic acid (1.38 g) in chloroform (10 ml) at r.t. overnight. The reaction mixt. was worked up as described for oxidn. of the acetoxy-ketone (I) and the semisolid residue (3.5 g) chromatographed on a silica gel column (40 g). Elution with petroleum ether-ether mixtures afforded 1.57 g (88%) of lactol IV m.p. $110\text{--}112^\circ\text{C}$ (from petroleum ether-ether). IR (KBr) ν_{max} 1720, 1680 (shoulder), 1225 and 1130 cm^{-1} . NMR (see the accompanying paper). Found: C, 75.81; H, 10.30%. Calc. for $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_4$ (460.7): C, 75.61; H, 10.50%.

Reduction of lactol (II) with sodium borohydride. Sodium borohydride (0.1 g) was added to a stirred soln. of lactol (II) (0.2 g) in 5% ethanolic KOH (10 ml) at r.t. and the mixt. stirred overnight. Excess of sodium borohydride was decompd. with acetic acid and the resulting mixt. dried and evapd., and the obtained solid material chromatographed on a silica gel column (10 g). Elution with petroleum ether afforded 75 mg of material which on crystn. from ether-methanol yielded 40 mg of lactone V⁶, m.p. $186\text{--}187^\circ$. Under the same reaction conditions, lactol (IV) yields also lactone (V).

Reduction of lactol (II) with lithium aluminium hydride. A mixt. of lactol (II) (0.32 g) and LiAlH_4 (0.10 g) in ether (30 ml) was heated under reflux for two hours. The reaction mixt. was treated with ethyl acetate to decomp. excess LiAlH_4 , washed with dil. HCl and water, and dried over sodium sulphate. Evapn. of the solvent gave a residue which on crystn. from MeOH-water afforded 0.15 g (0.21 g crude) of diol VI identical in all respects with the diol obtained from the corresponding dimethyl ester⁶ (Figure 4).

m-Chlorperoxybenzoic acid oxidation of 3 β ,16 β -diacetoxy-5 α -androstan-17-one (VIII). To a soln. of the acetoxy-ketone (VIII)¹¹ (0.9 g) in chloroform (15 ml) *m*-chlorperoxybenzoic acid (1.98 g, in chloroform (15 ml) was added and the resulting soln. was left at 40° for 48 hrs. The mixt. was further treated as described for the oxidn. of acetoxy-ketone (I) (see above). Evapn. of the solvent

yielded a crude oil (1.1 g) which, by TLC showed to consist of two distinctly separated spots. The crude product was chromatographed on a silica gel column (20 g). Elution with petroleum ether-ether mixtures afforded two cryst. products. The more polar component was identified as acetoxy-lactone (X), identical in all respect with an authentic sample prepd. earlier by a different route¹². The less polar component (40 mg), acyl lactol (XI), was crystd. from acetone-petroleum ether yielding a product with m.p. 196°. IR (KBr) ν_{\max} 1720, 1240 cm^{-1} . NMR δ : 0.85 3 H (C-19, s), 1.28 3 H (C-18, s), 2.06 3 H (C-3 β -OAc), 2.15 3 H (C-16 β -OAc), 4.75 1 H (C-3 α -H, broad) and 6.61 1 H (C-16 α -H, t, $J=6.5$ Hz). Found: C, 67.65; H, 8.30%. Calc. for $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_6$ (406.5): C, 67.96; H, 8.43%.

m-Chlorperoxybenzoic acid oxidation of 3 β -16 α -diacetoxy-5 α -androstan-17-one (IX). To a soln. of acetoxy-ketone (IX)¹¹ (1.0 g) in chloroform (15 ml) *m*-chlorperoxybenzoic acid (2.20 g) in chloroform (15 ml) was added and the resulting soln. left at 40° for 48 hrs. The mixt. was worked up as described for the oxidn. of acetoxy-ketone (VIII) (see above). The anal. of crude product thus obtained (0.75 g) by TLC, again indicated two components to be present in the reaction mixt. which otherwise appears as an inhomogeneous material, the majority of which remains as a strongly polar tar on the starting line. The more polar component of the two was easily identified as acetoxy-lactone (XII) (80 mg) by direct comparison with an authentic sample¹². The less polar amorphous component was identified as acyl lactol (XIII) (40 mg) with following characteristics: IR (CHCl_3) ν_{\max} 1740—1710, 1260 cm^{-1} . NMR δ : 0.85 3 H (C-19, s), 1.23 3 H (C-18, s), 2.08 3 H (C-3 -OAc), s) 2.15 3 H (C-16 -OAc, s), 4.75 1 H (C-3 α -H, broad) and 6.73 1 H (C-16 β -H, broad).

Acknowledgment. The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support.

ИЗВОД

ОКСИДАЦИЈА ПОЛИЦИКЛИЧНИХ АЦЕТОКСИ-КЕТОНА ПОМОЋУ ПЕРКИСЕЛИНА

*ДАНИЦА БИЈЕЛИЋ, *МИРОСЛАВ Ј. ГАШИЋ и **ЗОЛТАН ЂАРМАТИ

*Хемијски институт Природно-математичког факултета, 11001 Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд, и **Институт за технологију и пољопривреду, ИПК „Срво Михаљ“, 23000 Зрењанин

Проучавана је оксидација стероидних α -ацетокси-кетона, 2 α - и 2 β -ацетокси-холестан-3-она (I и III) и 16 α - и 16 β -ацетокси-андростан-3-она (VIII и IX) помоћу пербензојеве киселине. Оксидацијом холестанских деривата (шема 3) настају искључиво производи раскидања C(2)-C(3) везе, односно ацил лактоли II и IV. Оксидацијом андростанских деривата (шема 5) врши се компетитивно раскидање C(13)-C(17) и C(16)-C(17) везе и настају ацетокси кетони (X и XII) и ацил лактоли (XI и XIII).

(Примљено 20. априла 1979)

REFERENCES

1. For general references see: a) P. A. S. Smith in „*Molecular Rearrangements*“, Part 1, P. De Mayo, Ed., Wiley-Interscience, New York 1963, pp. 577-591 and Part 2, p. 1100; b) J. B. Lee, B. C. Uff, *Quart. Rev.*, **21**, 429, (1967)c) R. Curci, J. O. Edwards in „*Organic Peroxides*“, Vol. 1, D. Swern, Ed., Wiley-Interscience, New York 1970, pp. 199—257; Also, E. Headya, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1661 (1967)
2. M. S. Ahmad, G. Moinuddin, I. A. Khan, *J. Org. Chem.*, **43**, 163 (1978)
3. A few examples are discussed in H. O. House, „*Modern Synthetic Reactions*“, Benjamin, New York 1972, p. 321
4. J. L. Mateos, H. Mechaca, *J. Org. Chem.*, **29**, 2026 (1964)
5. L. Knof, *Ann. Chem.*, **657**, 171 (1962); **647**, 53 (1961); **656**, 183 (1962)
6. W. R. Nes, H. Lettré, *Ibid.*, **598**, 65 (1956)
7. a) N. L. Wendler, D. Taub, H. L. Slates, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3559 (1955)
b) M. F. Murray, B. A. Johnson, R. L. Pederson, A. C. Ott, *Ibid.*, **78**, 981 (1956)
8. S. Rakhit, M. Gut, *J. Org. Chem.*, **29**, 229 (1964)
9. H. Kwart, N. J. Wegemer, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2746 (1961)
10. K. L. Williamson, W. S. Johnson, *J. Org. Chem.*, **26**, 4563 (1961)
11. W. S. Johnson, B. Gastambide, R. Pappo, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1991 (1957)
12. M. Stefanović, Z. Đarmati, M. J. Gašić, *Tetrahedron Letters*, 2769 (1970); *This Journal*, **37**, 373 (1972)

STRUCTURAL ANALYSIS OF 7-MEMBERED RING LACTOLS BY
PROTON NMR SPECTROSCOPY

ZOLTAN ĐARMATI

Institute of Technology and Agriculture, IPK „Servo Mihalj“, YU-23000 Zrenjanin

and

MIROSLAV J. GAŠIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade

(Received 20 April 1979)

Configurational and conformational analysis of steroidal 7-membered epimeric acyl lactols (I) and (II) using ^1H NMR spectroscopy was performed and the most probable half-chair conformations *A* and *C* suggested.

Configurational and conformational analysis of substituted lactone and lactol rings was carried out only in a limited number of cases although such ring systems are often found in various types of natural products. Our earlier investigation of polycyclic α -oxy substituted δ -lactones by ^{13}C NMR spectroscopy¹ provided some interesting informations on the overall structural characteristics of such six-membered ring systems. In the present work we describe an approach by which configurational and conformational analysis of polycyclic seven-membered acyl lactols was made using ^1H NMR spectroscopy; the assignments are made for two specific compounds only and they are supported by other evidence acquired in the course of their preparation².

The ^1H NMR spectra of the two ϵ -lactols and the lactone III are presented in Figs. 1, 3, and 4*. As can be seen, in the spectra of both lactols there is one low-field signal corresponding to the hydrogen at the acetalic carbon C(2); this hydrogen, coupled with hydrogens at C(1), as well as the hydrogens at C(4), coupled with the one at C(5) [and further with the C(6)—H₂], represent two ABX systems which were analysed in each of the epimeric acyl lactols and represent the basic information for our structural assignments.

The ABX multiplet arising from the coupling of the C(4) hydrogens in lactol I can be analysed by observing the four easily identifiable A-lines, as well as the nearly coinciding B-lines. From the spread spectrum of lactol I, the A-lines can be identified at positions 265.8, 254.8, 247.3 and 240.3 Hz, respectively, giving rise to $J_{\text{AB}} = -14.5$ Hz (geminal coupling). As mentioned, the B-lines nearly coincide so that values of 201.5 and 201.3 Hz were arbitrarily taken; consequently,

* The NMR spectra were measured on a Bruker 90 MHz instrument in CDCl_3 solution using both normal and INDOR decoupling techniques.

the remaining B-lines, although hidden, must be at positions 187.0 and 186.8 Hz. From these data, the coupling constants calculated are as follows:

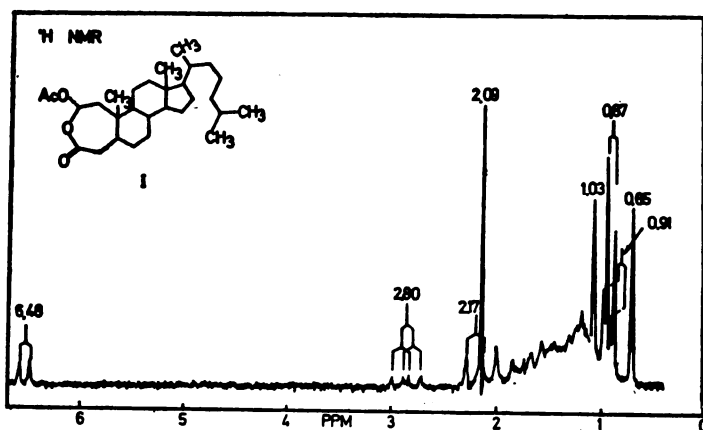


Fig. 1

$$\nu_A = 252.1 \text{ Hz (2.80 ppm)}$$

$$\nu_B = 195.1 \text{ Hz (2.17 ppm)}$$

$$J_{AB} = -14.5; J_{AX} = 11.2$$

$$J_{BX} = 0$$

In a similar fashion, the ABX multiplet in lactol II was calculated: the A-lines appear at 288.3, 278.1, 273.3 and 263.2 Hz, while the B-lines, two of which are partly hidden by the strong AcO-methyl group signal, appear at 220.0, 219.4, 207.0 and 206.4 Hz, giving rise to:

$$\nu_A = 274.9 \text{ Hz (3.05 ppm)}$$

$$\nu_B = 213.2 \text{ Hz (2.37 ppm)}$$

$$J_{AB} = -15.0 \text{ Hz}; J_{AX} = 10.3 \text{ Hz}$$

$$J_{BX} = 0.4 \text{ Hz}$$

The analysis of this part of the spectrum for lactone III is much simpler since all of the A- and B-lines are easily identifiable:

$$\nu_A = 2.97 \text{ ppm}$$

$$\nu_B = 2.13 \text{ ppm}$$

$$J_{AB} = -15.0 \text{ Hz}; J_{AX} = 10.0; \text{ Hz}$$

$$J_{BX} = 0 \text{ Hz}$$

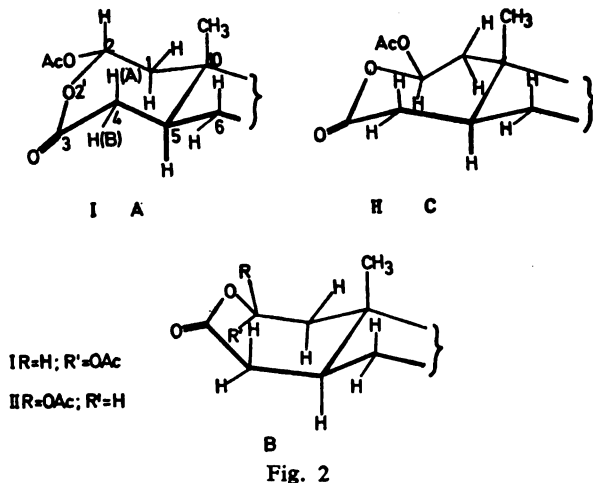
The analysis of the second ABX system (C(1)-H₂ AB, C(2)-H X) in lactol I is more complicated although the signal for the X-proton is clearly manifested as a doublet at 587.7 and 578.7 (6.53 and 6.43 ppm) with a $J_{AX} + J_{BX} = 9.0$ Hz. The decoupling experiments indicate the positions of A-lines at 162.5, 153.2, 147.6 and 137.1 Hz giving rise to $J_{AB} = 15.5$ Hz, which corresponds to torsional angles of approximately 105° and 140°, in accord with the experimentally found sum of the coupling constants.

In the spectrum of the epimeric 2β-acyl lactol II, all four A-lines are clearly visible at positions 213.9, 208.5, 198.5 and 193.1 Hz, while the X-proton [C(2)α-H] appears at 584.5, 582.5, 579.4 and 577.4 Hz; these shifts result in $J_{AX} + J_{BX} = 7.1$

Hz. In calculations using different sets of values for non-equivalent A- and B-lines³, only the value $J_{AX}-J_{BX}\approx 3.4$ satisfies experimental data so that $J_{AX}=5.3$ and $J_{BX}=1.9$ Hz, and $\nu_A-\nu_B=87.5$ Hz are determined, with the intensity ratio of 0.8:1.1.

These results not only confirm the overall structural features of the lactol rings in I and II, i.e. oxygen insertion between C(2) and C(3) in the peroxyacid oxidation of α -acetoxy-ketones² but also provide data for configurational and conformational analysis.

By considering models of different conformations of the 7-membered lactol ring, which is *trans* fused to the steroid moiety, several low-energy half-chair and boat conformations seem possible and we choose to mention the following (Fig. 2). In the half-chair conformations, four atoms lie in one plain while from the remaining, two are above and one below the plain (or vice versa). Thus, two half-chair conformations seem most probable, namely the one with atoms 1, 2, 4, and 5 in plain, 2a and 3 below, and 10 above the plain (conformation A), and the other with atoms 2, 2a, 4, and 5 in plain, 1 and 10 above, and 3 below the plain (conformation C). In the corresponding boat conformations the first will have atoms 1, 2, 4, and 5 in plain, and atoms 2a, 3 and 10 above the plain (conformation B) and the other, which is only slightly different in that atom 5, instead of atom 3, would be above the plain (not shown).



From the models of all conformations presented in Fig. 2 (and of other, principally possible but less probable ones) it can be seen that in any of the conformations, the C-4 A-hydrogen in each compound will appear at a lower field [as long as the O-C(=O) group is kept coplanar], while the B-hydrogen, due to the anisotropy of the carbonyl group will be shielded and therefore appears at higher field, thus justifying the above assignments and assumptions.

Spectral data of both acyl lactols I and II (Figs 3 and 4), as well as of lactone III, show that the coupling constants of C(4) and C(5) hydrogens are very similar, so it can be assumed that the conformations of the part of ring A involving C(3), C(4), C(5), and C(10) in all three compounds, are also very similar. The coupling constants of the C(2)- β -H with hydrogens at C(1) in lactol I indicates that this

hydrogen is axially oriented, i.e. equatorial orientation of the acetoxy group; thus, the conformation which can be best accommodated by these data is a true half-chair conformation, such as conformation *A*, which was also predicted on the basis of molecular models. It should be noted that any of the alternative boat confor-

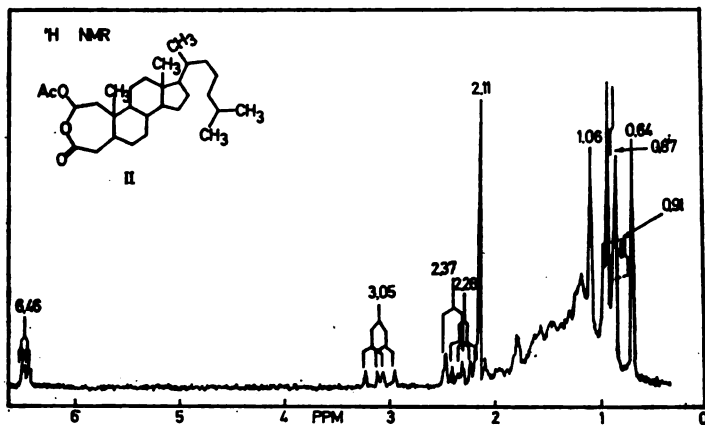


Fig. 3

mations (*B*, for example), while preserving the equatorial orientation of the acetoxy group, would give rise to torsional angles of approximately 45° and 165° , so that the coupling constants would have to be much bigger than those experimentally

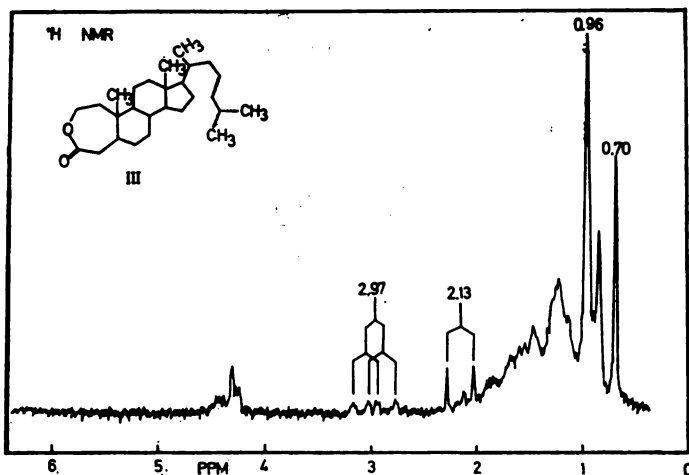


Fig. 4

found. This, in keeping with the above reasoning, it can be concluded that for the epimeric acyl lactol *II*, the most probable conformation is the one formed by rotation of the C(1)-C(2) bond whereby a slightly distorted half-chair conformation is obtained, such as conformation *C*, in which the acetoxy group has again a stable, quasi — equatorial orientation.

These conclusions apparently need further support by other spectroscopic evidence, in particular by ^{13}C NMR and CD analysis, and experiments with the above and other model compounds are currently underway.

Acknowledgment. The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support. Also, the authors highly appreciate excellent suggestions by Professor G. Snatzke from the Ruhr-Universität, Bochum.

ИЗВОД

СТРУКТУРНА АНАЛИЗА СЕДМОЧЛАНИХ ЛАКТОЛА ПОМОЋУ ^1H НУКЛЕАРНЕ МАГНЕТНЕ РЕЗОНАНЦИЈЕ

*ЗОЛТАН ЂАРМАТИ и ** МИРОСЛАВ Ј. ГАШИЋ

*Институт за технологију и његовојреду, ИПК „Срво Михаљ“, 23000 Зрењанин и **Хемијски институт Природно-математичког факултета, 11001 Београд

Извршено је испитивање конфигурације и конформације епимерних стероидних ацил-лактола I и II помоћу ^1H нуклеарне магнетне резонанције и предложене највероватније конформације полустолице А и С њихових седмочланих прстенова.

(Примљено 20. априла 1979)

REFERENCES

1. M. J. Gašić, Z. Đarmati, S. W. Pelletier, *J. Org. Chem.*, **41**, 1219 (1976)
2. D. Bijelić, M. J. Gašić, Z. Đarmati, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **44**, 393 (1979)
3. Sohar Pal, „*Magneses magrezonancia-spektroskopija*“, Akadémiai Kiadó, Budapest 1976.

MASS SPECTRA OF CYCLIC ACETALS. I. HYDROGEN REARRANGEMENTS OF 2-ETHYL-5-METHYL-1,3-DIOXAN

DRAGOSLAV JEREMIĆ, VLATKA VAJS, JOVAN BIHELOVIĆ,
 and SLOBODAN MILOSAVLJEVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade,
 and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

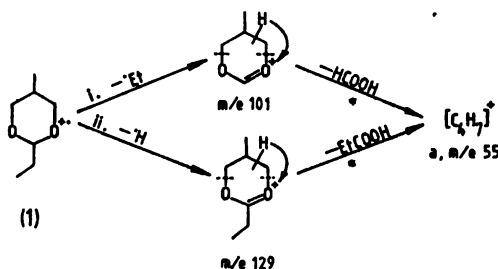
(Received 28 March 1979)

By means of deuterium labelling of position 5 in 2-ethyl-5-methyl-1,3-dioxan the initial statement concerning the origin of migrated hydrogen in the processes leading to the prominent *i* [C_4H_7]⁺ and *ii* $C_4H_5CH=OH^+$ ions is revised. Thus, it was found that the hydrogen eliminated with the neutral fragment (HCOOH) to give *i* originates, not only from the positions 4 (and 6) and 5, but also from the 5-methyl group. At the same time, the formation of *ii* was rationalized in terms of the specific hydrogen transfer from the 5-methyl group, contrary to the previous claim in which C(5) was denoted as the almost exclusive hydrogen donor.

During our study of the electron-impact (70 eV) spectra of various 2-alkyl-substituted 1,3-dioxans bearing polar groups in position 5¹, the reference compounds such as 2-ethyl-5-methyl-1,3-dioxan (1) and 2-*n*-propyl-1,3-dioxan (2), as well as the 5-monodeuterio derivative of 1 were prepared.

As it was stated in the initial electron-impact study of various alkyl-substituted 1,3-dioxans (Vandewalle *et al.*²) the spectra of 2-alkyl and 2,5-dialkyl-derivatives are generally characterized by the molecular ion of a negligible abundance and the prominent α -cleavage ions. Most of other important fragments are obtained via fragmentation patterns involving migration of hydrogens.

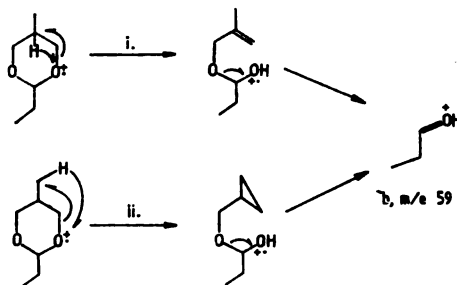
Thus, as it was initially proposed, formation of the prominent (84%)* [C_4H_7]⁺ ion (*a*, *m/e* 55) proceeds via expulsion of a CH_2O_2 moiety (probably HCOOH)



Scheme 1

* Relative to the base peak *m/e* 101 [$M-C_2H_5$]⁺.

from $[M-C_2H_5]^+$ (Scheme I, *i*). Similar types of rearrangements were observed for the α -cleavage ions of aliphatic ethers.³



Scheme II

Moreover, Vandewalle *et al.*² indicated positions 4 (and 6) and 5 as exclusive origins of the hydrogen transferred to the oxygen and eliminated with the neutral fragment. This conclusion was based on the complete shift of the *a* ion to *m/e* 58 and 59 (in the ratio *ca.* 1:1) observed in the spectrum of the 4,4,6,6-tetradeuterio derivative. However this was not in agreement with the relatively high retention of the label in *a* (*ca.* 87% d) obtained after deuteration of position 5 in **1**. This indicated much less involvement of the 5-hydrogen (compared to the previous statement²) in the rearrangement. Our result, together with the cited data regarding the 4,4,6,6-tetradeuterio derivative, could be explained by competitive hydrogen shifts from the ring positions (4, 5 and 6), as well as from the 5-methyl group. It should be also noted that the metastables at 23.40 (55²/129) and 24.12 (56²/130) in the mass spectra of **1** and its 5-monodeuterio derivative respectively, indicated an additional competitive formation of *a* (not mentioned before) from the $[M-H]^+$ ion by expulsion of propionic acid (Scheme I, *ii*). This is quite analogous to the previous route.

Another prominent fragment (58%) in the mass spectrum of **1** obtained via a hydrogen shift is *b* at *m/e* 59, exhibiting most probably the structure of an oxonium ion, such as $C_2H_5CH=OH^+$. No metastable transition concerning formation of *b* was detected. The very low deuterium content of this ion (*ca.* 10% d) observed in the spectrum of the 4,4,6,6-tetradeuterio derivative was rationalized by Vandewalle *et al.* in terms of the specific hydrogen transfer from C(5) to the oxygen (Scheme II, *i*). This is contradictory to our data concerning the deuterium content in *b* in the 5-monodeuterio derivative (*ca.* 8.5% d). However, both results are in accordance with the hydrogen shift from the 5-methyl group as an almost exclusive route leading to *b* (Scheme II, *ii*). This is also supported by the absence of the ion *b* in the electron-impact spectra of 2-alkyl-1,3-dioxans lacking C(5)-substituents bearing α -hydrogens¹. At the same time in the spectrum of 2-*n*-propyl-1,3-dioxan (**2**) the peak corresponding to *b* (*m/e* 73) was of a negligible abundance.

EXPERIMENTAL

Mass spectrometric measurements: The mass spectra were recorded on a Varian MAT CH-5 single focusing instrument at 70 eV and 140–150° source temperature. The samples were injected through a stainless steel inlet system at 150°.

Synthesis: An acid catalysed (*p*-TsOH) condensation of 2-methyl-1,3-propanediol with propionaldehyde in methylene chloride using the standard procedure⁴ afforded 2-ethyl-5-methyl-1,3-dioxan (1). After the preparative g.l.c. (10% TCEP on Chromosorb 60—80, 6 mm × 2 m, 80°, H₂) on a Varian Aerograph instrument, Model 700, the acetal 1 was characterized according to the ¹H n.m.r. chemical shifts and couplings as the *trans*-isomer ($J_{4ax,5} = J_{6ax,5} = 11.5$ Hz and $\delta_{4eq} - \delta_{4ax} = \delta_{6eq} - \delta_{6ax} = 0.78$ ppm).

The 5-monodeuterio derivative of 1 was prepared from 2-monodeuterio-2-methyl-1,3-propanediol (prepared by deuteration of methylmalonic acid diethylester with D₂O in dry THF in the presence of NaH⁵, followed by LiAlH₄ reduction) and propionaldehyde using the above procedure. The deuterium content of 5-monodeuterated acetal was about 95%.

2-*n*-Propyl-1,3-dioxan (2) was obtained by the analogous acid catalysed condensation of 1,3-propanediol and butyraldehyde and purified by the preparative g.l.c. (same conditions as above).

Acknowledgement. The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support.

ИЗВОД

МАСЕНИ СПЕКТРИ ЦИКЛИЧНИХ АЦЕТАЛА I. ПРЕМешТАЊА ВОДНИКА КОД 2-ЕТИЛ-5-МЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА

ДРАГОСЛАВ ЈВРЕМИЋ, ВЛАТКА ВАЈС, ЈОВАН БИХЕЛОВИЋ и СЛОБОДАН МИЛОСАВЉЕВИЋ

Хемјски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Испитивањем масених спектра (70 eV) 2-етил-5-метил-1,3-диоксана, обележеног деутеријумом у положају 5, извршена је исправка првобитног закључка (Vandewalle и сар.) о пореклу водоника који се премешта при стварању интензивних јона: *i*. [C₄H₉]⁺ и *ii*. C₂H₅CH=OH⁺. На основу садржаја деутеријума у јону *i*. закључено је да водоник који се елиминише са неутралним фрагментом (НСООН) при стварању тог јона потиче не само из положаја 4 (и 6) и 5, како је то раније закључено, већ и из 5-метил групе. Истовремено, наспрот ранијој претпоставци по којој стварање јона *ii*. иде уз специфично премештање С(5) водоника, нађено је да се овај процес одвија скоро искључиво уз премештање водоника из 5-метил групе.

(Примљено 28. марта 1979)

REFERENCES

1. D. Jeremić, V. Vajs and S. Milosavljević, to be published; presented in part at the Yugoslav Symposium on Organic Chemistry, Belgrade, Jan. 1977 [*Glasnik Hem. društva Beograd*, **42**, 83, 145 (1977)]
2. M. Vandewalle, N. Schamp, K. Van Cauwenberghe, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **77**, 33 (1968)
3. C. Djerassi, C. Fenselau, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5744 (1965)
4. A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, 616 (1948)
5. C. Beard, J. M. Wilson, H. Budzikiewicz, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 269 (1964).

GHDB-600

547.568.1:541.138:66.094.3

ANODIC OXIDATION OF 2-PHENYLETHANOL AND 3-PHENYL-PROPANOL¹

ŽIVORAD ČEKOVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade

and

IBRO TABAKOVIĆ

Faculty of Technology, Banja Luka University, YU-78000 Banja Luka

(Received 19 April 1979)

Anodic oxidations of 2-phenylethanol and 3-phenylpropanol were performed in acetonitrile — tetraethylammonium perchlorate electrolyte solution at platinum using controlled potentials. The major products of electrolysis were PhCH_2OH , $\text{PhCH}_2\text{NHCOCCH}_3$, and PhCHO . A detailed study of the products and voltammetry of anodic oxidation suggest initial electron loss from the aromatic moiety. A scheme involving cyclization products formation (chroman and coumaran) as well as fragmentation products and some of acid-catalysed products (2-phenyl-ethylacetate, phenol, allylbenzene) is indicated.

The oxidation of 2-phenylethanol and 3-phenylpropanol with lead tetraacetate^{2,3} and the peroxydisulphate ion⁴ is well documented. The products obtained in these reactions, i.e. carbonyl compounds corresponding to the starting alcohols, cyclic ethers and fragmentation products are influenced by structural factors of starting materials. The anodic oxidation in acetonitrile at a Pt-electrode of the benzyl alcohols^{5,6} and alkylphenylcarbinols⁷ led to the corresponding carbonyl compounds in good yields. The electrochemical oxidation of the higher homologues of benzyl alcohol, i.e. 2-phenylethanol and 3-phenylpropanol has not been investigated. It is the present intention to describe the anodic oxidation of these compounds.

EXPERIMENTAL

IR anal., neat for liqs. and KBr pellets for solids, were done with a Perkin-Elmer 237 spectrophotometer. NMR analyses were performed with a Perkin-Elmer R-12 spectrophotometer. Mass spectra were measured with a A. E. I. Model MS — 12 spectrometer. GLC anal. was performed with a Perkin-Elmer F-11 with programmed temp. unit equipped with a flame ionization detector. An 2 m × 6 mm 5% S.E. 30 Chromosorb W and 10% Carbowax 20 M on Chromosorb W columns were used. A Varian Aerograph instrument model A-700 (thermistors detector) was used for preparative purposes.

The cell, the electrodes, and apparatus for cyclic voltammetry, rotating disc voltammetry, and coulometry at controlled potentials were the same as already described⁸.

Acetonitrile (Koch Light Ltd.) was purified by one distn. over P_2O_5 . The supporting electrolyte was tetraethylammonium perchlorate (C. Erba polarographic grade).

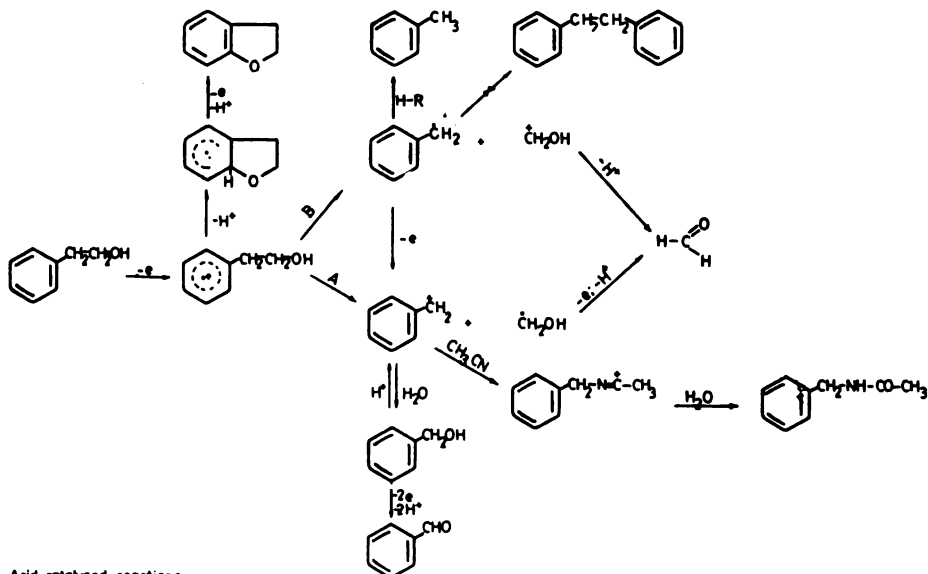
A typical preparative experiment was as follows. The perchlorate, 6g, was dissolved in 120 ml of acetonitrile and then placed into the divided cell. The electrodes were put in place and the substrate (1.0—2.0 g) was added. The potential maintained at 2.1 — 2.2 V vs. SCE with initial currents generally 0.5—0.7 A. The electrolysis was stopped when 2 F mol^{-1} of electricity was

passed. The current dropped at 40–80 mA at the end of electrolysis. After the electrolysis was completed, the anolyte was placed in a round — bottomed flask and the acetonitrile was evapd. The residue was then extd. with ether. The ether layer was then dried with magnesium sulphate, filtered and then concd. by distn. The residue was placed in a volumetric flask and analysed by gas chromatography. Quant. and qual. analyses were done with standard solns. of authentic samples. Further spectroscopic analyses were done by GLC — MS combination and by collecting the appropriate fraction by preparative GLC.

RESULTS AND DISCUSSION

Products. Anodic oxidation of 2-phenylethanol or 3-phenylpropanol was typically performed in acetonitrile containing tetraethylammonium perchlorate (0.2 M) using controlled potential electrolysis ($E=2.1 - 2.2$ V vs SCE). The electrolysis went smoothly with 2-phenylethanol.

Because of anode fouling, in the case of 3-phenylpropanol, a square wave pulse was imposed upon the anode: the brief pulse to OV removes the film of the polymer. Because of possible complications caused by work-up procedures in the case of minor products, their qualitative identification was done by the gas chromatography — mass spectrometer combination and by comparison of the retention times with those of authentic samples. Major products were also isolated by preparative gas chromatography and examined by IR, NMR and mass spectrometry. The products identified after consumption of $2F \text{ mol}^{-1}$ are shown in Scheme 1.



Scheme 1

The major part of the products after anodic oxidation were compounds formed by the fragmentation of the starting material. The same products like toluene, benzyl alcohol, benzaldehyde, N-benzylacetamide were found in both cases. Some of acid-catalysed products like 2-phenylethylacetate, phenol, and allylbenzene were formed owing to the protons liberated in the anodic oxidation. The considerably higher yield of the 6-membered chroman compared to the yield of the 5-membered coumaran is in accord with the results of Mihailović *et al.*³ obtained with lead tetraacetate oxidation. Acetaldehyde was detected by gas chromatography and formaldehyde was trapped by 4-hydroxycoumarine and detected by TLC as di-coumarol in the early stage of electrolysis (after consumption of 0.5 F mol^{-1}). Benzoic acid was detected also by TLC. Benzoic acid was reported^{9,10} to be a major product of exhaustive electrolysis of benzylic alcohols, ethers and esters.

The oxidation of 2-phenylethanol was studied in some details. The product distributions varied significantly with the extent of reaction. The results presented in Fig. 1 are showing the change of the concentration for three major products during the oxidation of 2-phenylethanol.

The major features are: (i) 2-phenylethanol is largely consumed but the fall of concentration is not linear with charge; (ii) the production of benzyl alcohol and benzaldehyde reached a maximum and the amount of N-benzylacetamide is increasing; (iii) the n -value is increasing during the electrolysis due to the further oxidation of the primary products.

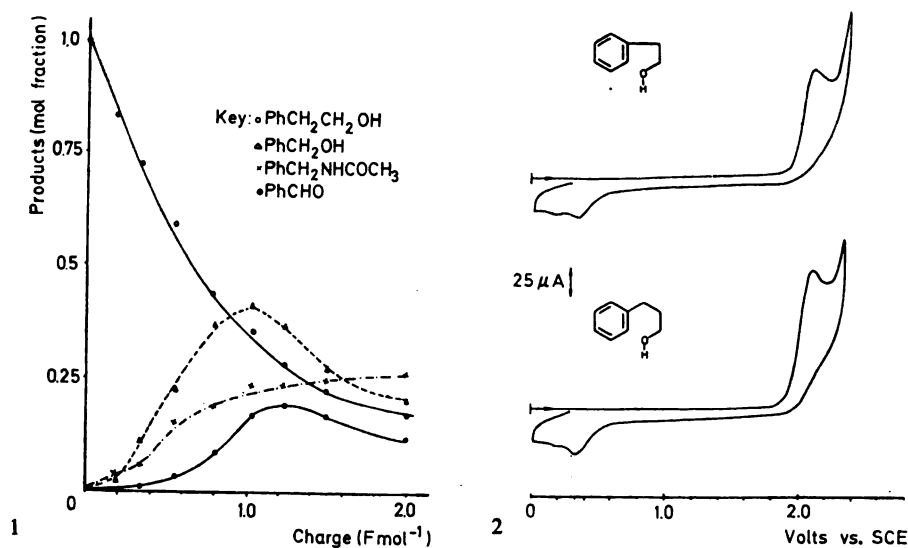


Fig. 1. The major products of 2-phenylethanol oxidation in $\text{CH}_3\text{CN} - 0.2 \text{ M Et}_4\text{NClO}_4$ at controlled potential ($E = 2.2 \text{ V vs. SCE}$)

Fig. 2. Cyclic voltammograms of $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 2-phenylethanol and 3-phenylpropanol in $\text{CH}_3\text{CN} - 0.1 \text{ M Et}_4\text{NClO}_4$. The scan rate on the platinum electrode ($2r = 3 \text{ mm}$) was 0.15 V s^{-1} .

Voltammetry. Cyclic voltammograms were run on solutions of 2-phenylethanol and 3-phenylpropanol at a number of potential sweep rates. Typical cyclic voltammograms are shown in Fig. 2.

Cyclic voltammograms for both substrates exhibit a single irreversible wave in the range of sweep rates from 0.02 to 30 V s⁻¹ at about 2.1 V vs. SCE. Sweep reversal from anodic to cathodic, causes the appearance of two reduction peaks, one at 0.28 V and other at 0.2 V, the nature of which remains unclear at the present time. The peak shapes were broad ($E_p - E_{p/2} \approx 100$ mV for both alcohols), but it is not clear whether the shape should in this case be attributed to slow irreversible electron transfer or to further oxidation of the products. For the first possibility theory predicts¹¹ $(E_p - E_{p/2}) = 48/\alpha n$ mV and observed values of ca. 100 mV fit well for $\alpha = 0.5$ and $n = 1$. Peak potentials shift anodically with increasing sweep rate for 2-phenylethanol and 3-phenylpropanol also. The peak currents have a linear dependence on the square root of the potential sweep rate for both substrates, indicating that the overall process is diffusion controlled.

Current — potential curves, obtained with a rotating disc platinum electrode, of 2-phenylethanol ($E_{1/2} = 2.08$ V vs. SCE) and 3-phenylpropanol ($E_{1/2} = 2.02$ V vs. SCE) show a single wave. Limiting currents were linearly dependent on 2-phenylethanol concentration. However, the $i-E$ curve obtained for 3-phenylpropanol at RDE showed passivation of the electrode at the concentration more than 2.5 mM. Also passivation, which can be attributed to contamination of the anode by filming, was observed with 1 mM concentration of 3-phenylpropanol at rotation rates higher than 16 rps. Graphs of the current vs. the square root of the rotation speed of the electrode, for the case of 2-phenylethanol, are recorded in Fig. 3.

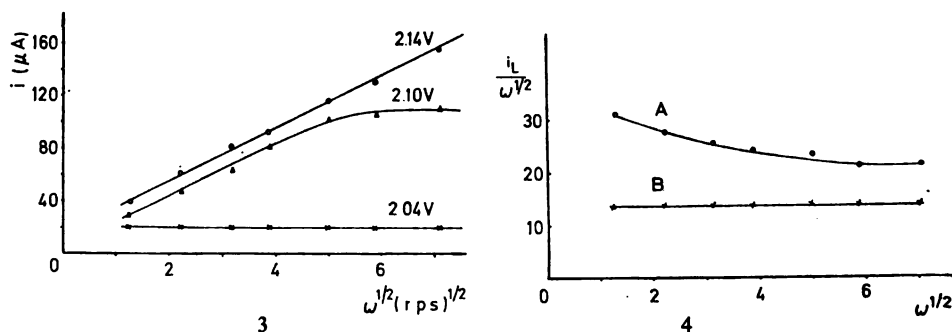


Fig. 3. $i - \omega^{1/2}$ plots for oxidation of 2-phenylethanol in $\text{CH}_3\text{CN} - 0.1$ M Et_4NClO_4 at various potentials

Fig. 4. Variation of current functions ($i_L/\omega^{1/2}$) with rotation speed ($\omega^{1/2}$): (A) 1×10^{-3} M 2-phenylethanol (B) 1×10^{-3} M ferrocene

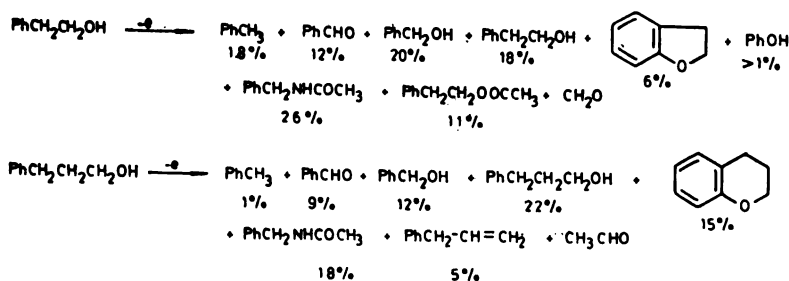
At the potentials on the plateau of the steady state $i-E$ curve (e.g. at +2.14 V), these graphs are linear, confirming that this plateau is due to the diffusion of 2-phenylethanol to the electrode. At low current densities (e.g. at 2.04 V), however, the current is independent of the rotation speed of the electrode indicating that the process is charge transfer controlled and there is an intermediate range (e.g. at 2.1 V) where nonlinear $i-\omega^{1/2}$ plots are obtained due to the partial diffusion control.

The variation of the current function, $i_L/\omega^{1/2}$ with rotation speed of the platinum disc electrode is shown in Fig. 4. The shape of the curve is according to the theory¹²⁻¹⁴ that predicated for an ECE process. At fast rotation speeds the

effect of the chemical step is minimized and the overall behaviour tends to be controlled by the initial electron - transfer step. At slow rotation speeds there is time for oxidizable product to be formed, upon oxidation, causes the current function to increase. The variation of the current function, $i_L/\omega^{1/2}$, vs. $\omega^{1/2}$ for ferrocene, which is known to give reversible electron transfer with $n=1$, is also given for the purposes of comparison. Assuming that the diffusion coefficients of 2-phenylethanol and ferrocene are similar, the results suggest that the oxidation of the product contributes to the peak currents.

Mechanistic rationalization. The first mechanistic fact that can be established is that the oxidation is initiated by removal of the electron from the aromatic π system. Namely, there are two possible sites within the 2-phenylethanol and 3-phenylpropanol from which the electron may be removed, the electrons of the aromatic ring and nonbonding electrons on the oxygen atom. It has been suggested¹⁵ that correlations between anodic oxidation potentials and gas phase ionization potentials (IP) could be used for prediction of the oxidation potential. Using the simple equation given by Miller *et al.*¹⁵ we have calculated IP for 2-phenylethanol (8.78 eV) and 3-phenylpropanol (8.67 eV) which is quite close to the IP -value of toluene (8.82 eV). Ethanol and *n*-propanol have IP values 10.5 and 10.2 eV, respectively¹⁵. Our conclusion is in line with same other works published for anodic oxidation of benzylic ethers, esters and alcohols^{7,10,17}.

The explanation for the formation of all products is presented in Scheme 2 for the case of 2-phenylethanol. Transposition to the 3-phenylpropanol is obvious.



Scheme 2

The formed radical-cation undergoes cyclization through intramolecular nucleophilic addition of a hydroxy group. Further oxidation leads to the heterocyclic coumaran. The two most probable reactions, by which the fate of the radical-cation occurs can be explained, are illustrated in Scheme 2. Since the toluene was obtained in a very low yield (1.8%), through the homolytic cleavage of R-H, the pathway A seems to be the most probable mechanism for the formation of fragmentation products. However, bearing in mind that the benzyl radical has $IP=7.76$ eV¹⁸, it is reasonable to propose that the benzyl radical is being oxidized at the applied potential leading to the benzyl cation. The benzyl cation reacts with water present, reacting as a nucleophile giving rise to the benzyl alcohol and acetonitrile (Ritter type reaction) leading to the formation of benzylacetamide. Miller and Mayeda¹⁹ have suggested that the benzyl cation for amide formation arises from acid-catalysed dehydration of benzyl alcohol. The benzyl alcohol is oxidized at the applied potential⁶ to benzaldehyde.

The hydroxymethyl radical, formed presumably through pathway A, is oxidized to formaldehyde which was identified as a dicumarol in the reaction with 4-hydroxycoumarine.

The phenol and 2-phenylethylacetate were probably formed by acid-catalysed reactions, described in Scheme 2, owing to the protons liberated in the anodic oxidation. The nonlinear concentration profile of 2-phenylethanol with charge shown in Fig. 1 is consistent with its acting as a nucleophile leading to the formation of byproducts.

As a conclusion we can say that it is not likely that Scheme 2 is a complete representation of the mechanism, but it illustrates the essential features of 2-phenylethanol anodic oxidation.

Acknowledgement. This research was supported by grants from the Council for Scientific Research of SR Bosnia and Hercegovina.

ИЗВОД

АНОДНА ОКСИДАЦИЈА 2-ФЕНИЛЕТАНОЛА И 3-ФЕНИЛПРОПАНОЛА

*ЖИВОРАД ЧЕКОВИЋ и **ИБРО ТАБАКОВИЋ

*Хемијски институт Природно-математичког факултета, 11001 Београд и **Технолошки факултет Универзитета у Бањалуци, 78000 Бањалука

2-Фенилетанол и 3-фенилпропанол су анодно оксидовани у раствору електролита ацетонирил — тетраетиламонијум-перхлорат са платинским електродама при контролисаном потенцијалу. Главни производ електролизе су били PhCH_2OH , $\text{PhCH}_2\text{NHCOCH}_3$ и PhCHO . Детаљно испитивање производа реакције као и волтаметрија анодне оксидације указују на почетни губитак електрона из ароматичне групе. Приказана је схема настајања производа циклизације (хроман и кумаран), као и фрагментације неких кисело-катализованих производа (2-фенилетилацетат, фенол, алилбензол).

(Примљено 19. априла 1979)

REFERENCES

1. Paper VIII in the series „*Electrochemical synthesis of heterocyclic compounds*“, For paper VII see I. Tabaković, M. Trkovnik, M. Batušić, K. Tabaković, *Synthesis* (1979) (in press)
2. M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, *Synthesis*, 209 (1970)
3. M. Lj. Mihailović, L. Živković, Z. Maksimović, D. Jeremić, Ž. Čeković, R. Matic, *Tetrahedron*, **23**, 3095 (1967); S. Moon, P. R. Clifford, *J. Org. Chem.*, **32**, 4017 (1967)
4. R. O. C. Norman, P. M. Storey, P. R. West, *J. Chem. Soc. (B)* 1087 (1970); R.O.C. Norman, P. M. Storey, *Ibid.*, 1099 (1970); A. Ledwith, P. J. Russell, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 630 (1973)
5. O. R. Brown, S. Chandra, J. A. Harrison, *J. Electroanal. Chem.*, **34**, 505 (1972)
6. O. R. Brown, S. Chandra, J. A. Harrison, *Ibid.*, **38**, 185 (1972)
7. E. A. Mayeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4012 (1975)
8. I. Tabaković, M. Trkovnik, Z. Grujić, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 166 (1979)
9. L. L. Miller, J. F. Wolf, E. A. Mayeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3306 (1971)
10. E. A. Mayeda, L. L. Miller, J. F. Wolf, *Ibid.*, **94**, 6812 (1972)
11. R. N. Adams, „*Electrochemistry at Solid Electrodes*“, Marcel Dekker, New York 1969
12. P. A. Malachuk, L. S. Marcoux, R. N. Adams, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2611 (1969)
13. S. Karp, *Ibid.*, **72**, 1082 (1966)
14. V. Yu. Filinovskii, *Elektrokhimiya*, **5**, 635 (1969)
15. L. L. Miller, G. D. Nordblom, E. A. Mayeda, *J. Org. Chem.*, **37**, 916 (1972).
16. F. H. Field, J. L. Franklin, „*Electron Impact Phenomena*“, Academic, Press, New York 1959
17. R. Lines, J. H. P. Utley, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 803 (1977)
18. L. Ebersson, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 2004 (1963)
19. E. A. Mayeda, L. L. Miller, *Tetrahedron*, **28**, 3375 (1972).

OXIDATION OF FORMATES ON A PLATINUM ELECTRODE
MODIFIED BY FOREIGN METAL ADATOMS

RADOSLAV R. ADŽIĆ^{1,2}, MIRJANA HOFMAN³, DRAGUTIN M. DRAŽIĆ³,
and ALEKSANDAR R. DESPIĆ³

¹*Institute of Electrochemistry, ICTM*, ²*Centre of Multidisciplinary Studies*,
and ³*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade*

(Received 29 March 1979)

Oxidation of formates has been studied in 1M NaOH on a Pt electrode modified by adatoms of Pb, Bi, and Tl. The adatoms have been formed by underpotential deposition. Considerable catalytic effects have been found with Pb and Tl adatoms and somewhat smaller with Bi. The effects have been explained by prevention of the formation of strongly bound intermediates through a suppression of hydrogen adsorption. A „third body“ effect is also operative.

The interest of electrochemists is being directed again to the electro-oxidation of various organic molecules due to the involvement of these reactions in electrochemical energy conversion. In several recent papers¹⁻⁵ it has been demonstrated that the foreign metal adatoms can considerably catalyse certain electrochemical reactions, especially the oxidation of formic acid, methanol and formaldehyde on noble metal electrodes. The oxidation of formic acid has been studied in detail on Pt² and Rh³. The main catalytic effect has been ascribed to the suppression of the reaction which generates poisoning species. Besides that, the adatoms of the foreign metals also prevent the adsorption of other poisons which require more than one adsorption site. In the case of Pb this was the sole origin of the catalytic effect⁴. In this work the results obtained with the oxidation of HCOONa in 1M NaOH on a Pt electrode modified by Pb, Tl, and Bi adatoms are reported.

EXPERIMENTAL

Linear sweep voltammetry was used throughout the work. The working electrode was a platinum plate polished to obtain a mirror finish and cleaned in the usual way. The counter electrode was also Pt, while the Hg/HgO electrode served as a reference. The electrolyte was prepared from triply distilled water and a reagent grade NaOH. Purified nitrogen was bubbled through the cell before the measurements.

All measurements were carried out at room temperature. The standard electronic circuitry consisted of a Tacussel potentiostat, a PAR Universal Programmer and a Houston Instrument XY recorder. Potential sweeps were made at a rate of 50 mV s⁻¹.

The state of the electrode surface was first established by potential sweeps in the absence of organics and metal ions. The formate was subsequently added to the electrolyte to the concentration of 0.265 M. The ions of metals investigated were added in the concentration range between 10⁻⁶ and 10⁻⁴ M.

RESULTS

Underpotential deposition of Pb, Tl, and Bi on Pt in alkaline solution

Foreign metal adatoms have been formed by underpotential deposition (u.p.d.). The data about these processes in alkaline solutions are scarce. Consequently, some work has been done in order to obtain basic information about the u.p.d. of above metals in alkaline solutions. Lead salts undergo hydrolysis in alkaline solution forming $\text{Pb}(\text{OH})_2$. It is amphoteric and in strong alkalis gives plumbites. Deposition of Pb in such solutions occurs by the reaction

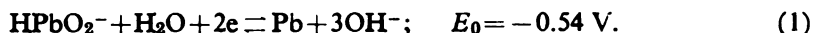


Figure 1 shows the results obtained with Pb for several concentrations of Pb ions in the electrolyte. The u.p.d. of Pb results in an increase of the peak of oxide reduction of Pt, due to the addition of the two currents, and in a decrease of hydrogen adsorption. The oxidation of Pb formed by the u.p.d. occurs predominantly at the onset of oxide formation on Pt. However, there is an additional

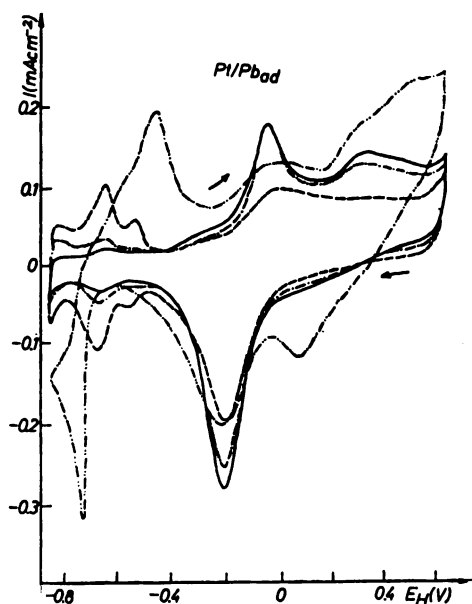


Fig. 1. Voltammery curves of the Pt electrode in 1 M NaOH in the absence (—) and in the presence of (---) $2.5 \times 10^{-5} M$, (—) $5 \times 10^{-5} M$ and (- · - ·) $1 \times 10^{-4} M$ Pb ions. Sweep rate, 50 mV s^{-1} .

peak, well in the oxide region, which is not seen in acid solutions. This peak probably corresponds to the oxidation of plumbites into plumbates. The cyclic voltammery does not indicate the formation of insoluble PbO_2 on the electrode surface. At an even higher lead concentration, $1 \times 10^{-4} M$, a deposition at reversible potentials occurs giving the peak at $\sim -0.72 \text{ V}$.

The u.p.d. of Tl has a similar effect on hydrogen adsorption on Pt decreasing it to a negligible value. Thallium hydroxide is a strong base and Tl^+ ions exist in alkaline solutions. The Tl/Tl^+ reaction has the standard electrode potential

$E_0 = -0.344$ V. In this case, a certain complication causes the redox reaction Tl^{3+}/Tl^+ , whose potential is shifted in negative direction ($E_0 = -0.05$ V) due to a low solubility of $Tl(OH)_3$. The peak in the anodic direction at ~ 0.2 V and the peak in the cathodic direction at -0.05 V are due to that redox process.

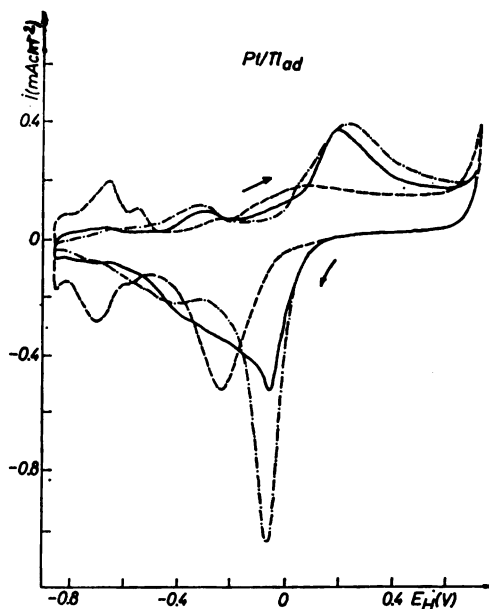
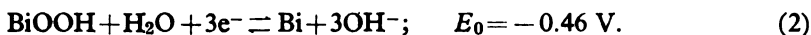


Fig. 2. Voltammetry curves of the Pt electrode in 1M NaOH in the absence (—) and in the presence of (---) 5×10^{-6} M and (-.-) 5×10^{-5} M Tl^+ . Sweep rate, 50 $mV s^{-1}$.

Figure 3 displays the results obtained with Bi. It completely suppresses the hydrogen adsorption on Pt even in very dilute solutions. A desorption of Bi atoms is localized at the potential range of the beginning of oxide formation on Pt. With a higher concentration of Bi ions (5×10^{-4} M) a multilayer deposition occurs. A dissolution of metallic bismuth from the Pt substrate shows some irreversibility. The peak at the potential of -0.05 V is due to the reaction



Oxidation of formates

Figs. 4—6 show voltammetry curves of the oxidation of $HCOONa$ on a Pt electrode in the absence and in the presence of Pb, Tl, and Bi adatoms. The coverage of adatoms is varied by changing the ion concentration in the electrolyte. It is seen (Fig. 4) that Pb causes a substantial catalytic effect. There is a 15-fold increase of the current peak in the cathodic direction. In the anodic direction the main current peak at -0.4 V is considerably increased and a new peak at -0.2 V is provoked. At higher lead ion concentrations, i.e. at higher coverages, a decrease of the first anodic peak occurs. Only at more positive potentials, when the lead coverage becomes sufficiently low, the peak of oxidation of $HCOO^-$ occurs. This shows that the catalytic effect goes through a maximum at a certain coverage.

Thallium adatoms cause a considerable catalytic effect (Fig. 5), which goes through a maximum at a much smaller concentration than with lead. This can

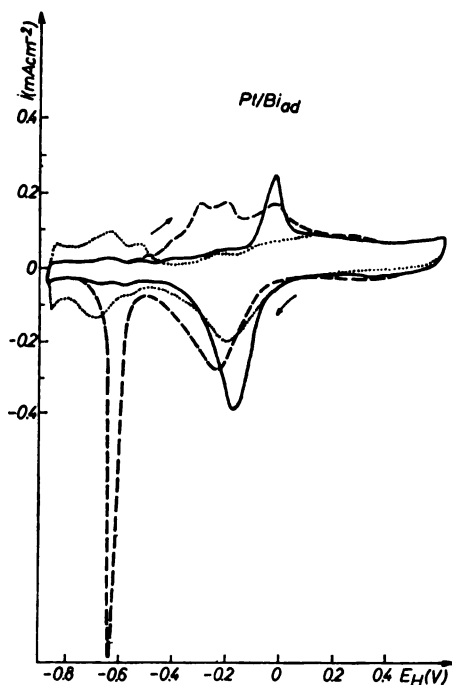


Fig. 3. Voltammetry curves of the Pt electrode in 1M NaOH in the absence (...) and in the presence of (—) $5 \times 10^{-5} M$ and (—) $5 \times 10^{-4} M$ Bi ions. Sweep rate, 50 $mV s^{-1}$.

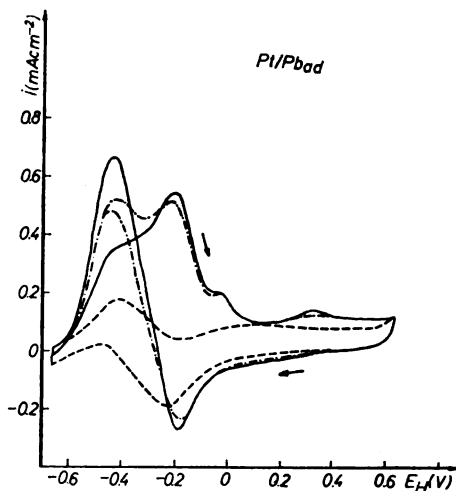


Fig. 4. Oxidation of HCOONa on Pt (—) and Pt/Pb_{ad} electrodes obtained in the presence of (—) $2.5 \times 10^{-5} M$ and (—) $5 \times 10^{-5} M$ Pb ions. 1M NaOH; sweep rate 50 $mV s^{-1}$.

be explained by higher coverages of Tl_{ad} at the same concentration due to a proximity of the potential for its reversible deposition. This means that the coverage of Tl_{ad} can come close to a full monolayer at very low concentrations.

Bismuth exhibits a smaller effect than lead and thallium (Fig. 6). This, again, may be due to relatively high coverages of Bi at low concentrations of bismuth ions in solution. Other aspects of the above catalytic effects are discussed below.

DISCUSSION

A detailed analysis of the u.p.d. of metals in alkaline solutions is beyond the scope of this work. The results, however, show that there is a certain similarity between these processes and the u.p.d. in acid solutions. The voltammetry curves show that immediately after the reduction of Pt oxides the adsorption of these metals begins. A suppression of hydrogen adsorption on Pt is found with all three metals. In each case, the position of the hydrogen adsorption peaks, for surfaces partially covered by adatoms, remains the same. This indicates that the foreign

metal adatoms do not affect hydrogen adsorption on neighbouring uncovered Pt atoms, but only the properties of covered atoms. The same behaviour has been found in acid solutions⁶, which has been interpreted in terms of a „minimum polarity“ model given for some binary alloys^{7,8}. These similarities with the u.p.d.

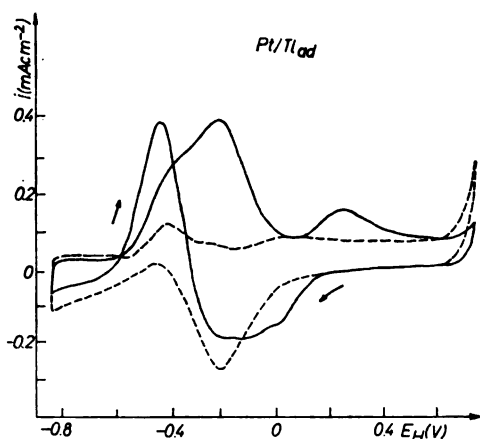


Fig. 5. Oxidation of HCOONa on Pt (—) and Pt/Tl_{ad} electrodes obtained in the presence of (---) $5 \times 10^{-6} M$ Tl⁺. 1 M NaOH; sweep rate, 50 mV s⁻¹.

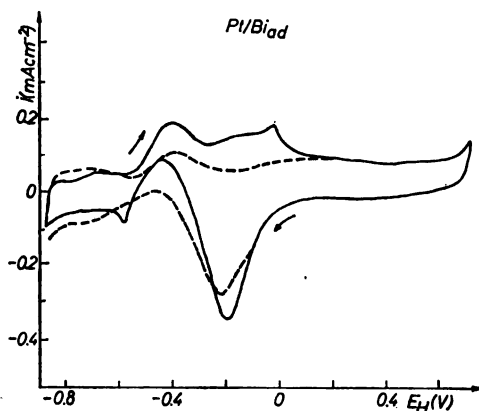


Fig. 6. Oxidation of HCOONa on Pt (—) and Pt/Bi_{ad} electrodes obtained in the presence of (---) $5 \times 10^{-6} M$ Bi ions. 1 M NaOH; sweep rate 50 mV s⁻¹.

in acid solutions seem to indicate that the u.p.d. of Pb, Tl, and Bi in alkaline solutions gives deposits of adatoms which are virtually neutral species. A better description of these processes and analysis of various voltammetry peaks require further work.

The mechanism of oxidation of formates has been extensively studied in alkaline aqueous and non-aqueous solutions by Conway and Dzieciuch⁹. On the basis of galvanostatic charging curves and the decrease of the open circuit potential they found evidence of a formation of adsorbed intermediates in the oxidation of formates. The reaction proceeds through several steps:



At high anodic potentials the accumulation of adsorbed hydrogen is improbable since the reaction (5) is fast. The accumulation of intermediates on the electrode surface occurs because the rate constant of reaction (4) is lower than that of reaction (3).

In order to explain the catalytic effects of foreign metal adatoms one has to consider several possibilities for their origin:

1. Prevention of formation of strongly bound intermediates which act as catalytic poisons, as found in acid solutions^{2,3}.

2. Formation of a bifunctional catalyst with O or OH adsorbed on adatoms which enhance the oxidation of organic molecules¹⁰.
3. Modification of the electronic structure of the metal surface (e.g., local density of states, point of zero charge) which determine the adsorptive and electron transfer characteristics of the interface.

The prevention of formation of catalytic poisons has been found as the main origin of the catalytic effect in the oxidation of HCOOH on Pt and Rh electrodes^{2,3}. The poison is formed in the reaction of the carboxyl radical with hydrogen adsorbed on the electrode surface¹¹. Foreign metal adatoms suppress hydrogen adsorption, and thus eliminate the reaction which forms the poisoning species.

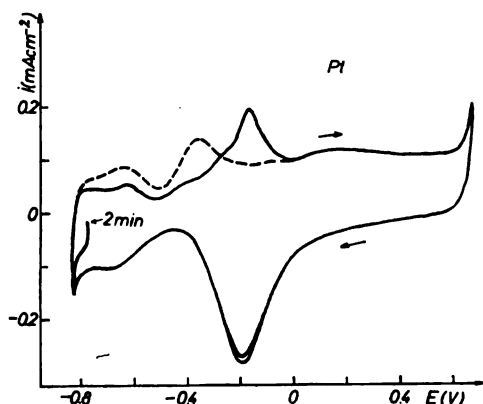
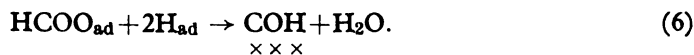


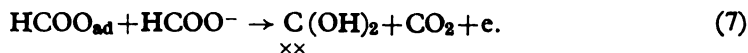
Fig. 7. The effect of holding the electrode at a potential in the hydrogen adsorption region on oxidation of HCOONa. 1 M NaOH; sweep rate 50 mV s⁻¹.

To examine the possibilities of such a mechanism of catalytic effects of foreign metal adatoms one should first check whether the hydrogen adsorbed on the Pt surface participates in formation of strongly bound intermediates in a manner similar to the one found in acid solutions. Fig. 7 shows the voltammetry curves obtained with a continuous potential sweep and with the first sweep after holding the potential at -0.75 V, i.e. in the hydrogen adsorption region. The holding of the electrode at a potential in the hydrogen adsorption region causes the peak of oxidation of formates to shift to more positive potentials. The peak now appears exactly at the potential of oxide formation on Pt. In acid solution it has been shown that the strongly bound intermediates are oxidized in that potential range^{2,3}. This strongly suggests that, indeed, the adsorbed hydrogen participates in the formation of strongly bound intermediates also in alkaline solution. That may occur in the reaction



The oxidation of COH species requires one electron per site and three electrons per CO₂ molecule, which is well established in acid solution¹². The reaction (6) differs from that found in the oxidation of HCOOH. It requires an additional transference of an H atom from carbon to oxygen. This is not an unlikely process, and it seems that there is no reason for the same strongly bound intermediate not to exist in both acid and alkaline electrolytes.

The so-called „third body“ effect^{1,2}, which involves a prevention of adsorption of strongly bound intermediates that require more than one adsorption site, could be operative in this reaction too. Besides the species COH a formation of another strongly bound intermediate is possible in the disproportionation reaction *viz.*



It has been shown earlier² that at $\theta_M = 0.5$ the adsorption of such species is completely suppressed.

Therefore, it appears that the foreign metal adatoms have a dual effect on the oxidation of formates on a Pt electrode: they prevent the formation of one kind of strongly bound intermediates, and suppress the adsorption of the other kind of intermediates.

Acknowledgement : The authors are indebted to the Research Fund of Serbia for financial support.

ИЗВОД

ОКСИДАЦИЈА ФОРМИЈАТА НА ПЛАТИНСКОЈ ЕЛЕКТРОДИ МОДИФИКОВАНОЈ АДАТОМИМА СТРАНИХ МЕТАЛА

РАДОСЛАВ Р. АЦИЋ^{1,2}, МИРЈАНА ХОФМАН², ДРАГУТИН М. ДРАЖИЋ³ и АЛЕКСАНДАР Р. ДЕСПИЋ³

Институт за електрохемију, ИХТМ¹, Центар за мултидисциплинарне студије², и Технолошко-металуршки факултет³ Универзитета у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд

Оксидација формијата је испитивана у 1 М NaOH на платинској електроди модификованој адатомима Рb, Bi и Tl. Адатоми су формирано депозицијом на потпотенцијалима. Значајни каталитички ефекти добијени су са адатомима олова и талијума, а нешто мањи са бизмутом. Ефекти су објашњени спречавањем формирање чврсто везаних интермедијера кроз смањење адсорпције водоника на платини. Одређену улогу има и тзв. ефекат „treher тела“.

(Примљено 29. марта 1979)

REFERENCES

1. R. R. Adžić, A. R. Despić, *J. Chem. Phys.*, **61**, 3482 (1974)
2. R. R. Adžić, D. N. Simić, A. R. Despić, D. M. Dražić, *J. Electroanal. Chem.*, **65**, 587 (1975); **61**, 117 (1975); **80**, 81 (1977)
3. R. R. Adžić, A. V. Tripković, *Ibid.*, in press
4. R. R. Adžić, M. Spasojević, A. R. Despić, *Ibid.*, **92**, 31 (1978)
5. R. R. Adžić, A. V. Tripković, R. T. Atanasoski, *Ibid.*, **94**, 231 (1978)
6. R. R. Adžić, M. Podlavicky, *J. Phys. (France)*, **38**, C5-193 (1977)
7. W. M. Sachtler, P. Van der Plank, *Surface Sci.*, **18**, 62 (1969)
8. N. D. Land, H. Ehrenreich, *Phys. Rev.*, **168**, 605 (1968)
9. B. E. Conway, M. Dzieciuch, *Canad. J. Chem.*, **41**, 21, 38, 55 (1963)
10. M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **60**, 267 (1975)
11. A. Capon, R. Parsons, *Ibid.*, **44**, 1 (1973); **45**, 205 (1973)
12. M. W. Breiter, „*Electrochemical Processes in Fuel Cells*“, Springer-Verlag, New York 1969
13. H. Angerstein-Kozłowska, B. MacDougall, B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 756 (1974).

PYRAZOLE-AZO-CHROMOTROPIC ACID DERIVATIVES. II*. SPECTRO-
 PHOTOMETRIC INVESTIGATION OF 2-(-2-PYRAZOLIN-5-YLAZO)-
 -CHROMOTROPIC ACID

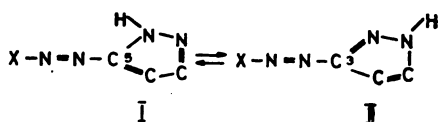
VLADISLAV N. NIKOLIĆ, VESNA M. SAMAC, and AURORA A. MUK

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O.Box 522, YU-11001 Belgrade

(Received 23 March 1979)

A new 2-(-2-pyrazolin-5-ylo)-chromotropic acid derivative was investigated by spectrophotometry. Spectra were studied and equilibrium constants (protonation and dissociation) determined for this and the 2-(-2-pyrazolin-3-ylo)-derivative, formed by transformation of the former derivative by standing in aqueous solution, pH about 2. Differences in the effects of these two structures on the spectra and values of equilibrium constants are discussed and on this basis ionic forms of these two derivatives were defined.

Our earlier investigation of chromotropic acid derivatives with pyrazole as an azo-component¹ initiated an investigation of a larger group of these derivatives. The results obtained by investigation of the 1N-phenyl-2-pyrazolin-5-ylo derivative¹ also prompted the investigation of 1N-unsubstituted derivatives which would, most probably, show considerable reactivity with metals² in 1N position of the pyrazole ring. It would also be reasonable to expect a proton displacement in the molecule of 1N-unsubstituted derivatives i.e., transformation of the pyrazolin-5-ylo derivative (I) into the pyrazolin-3-ylo derivative (II):



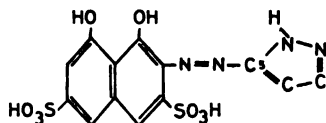
X=chromotropic acid

During the dissociation of the H-atom from the pyrazole ring and especially during the protonation of the nitrogen atom in the 2N position in pyrazole, these two structures behave differently. Molecules I and II represent two differently coupled π -systems of nitrogen atoms. By analogy they should also be expected to behave differently in the processes of complexing with metals². The aim of our work was to synthesize and investigate spectrophotometrically the 2-(-2-pyrazolin-5-ylo) derivative of chromotropic acid, to define ionic states of reagents, to determine corresponding equilibrium constants and, if possible, to follow and characterize the transformation process of derivative I into derivative II.

* For Part I see Ref. 1.

EXPERIMENTAL

The reagent 1,8-dioxy-2-(2-pyrazolin-5-ylazo)-naphthalene-3,6-disulphonic acid,



formula $C_{13}H_{10}O_8N_4S_2$, m.w. 414.37, was synthesized by azocoupling of diazotized 5-amino-pyrazole with chromotropic acid, by the modified procedures for mono-azo-benzene chromotropic acid derivatives⁸. The substance was chromatographically examined and it has been shown that it contains no bis-azo-derivatives. The content of the reagent in the substance was determined by elemental analysis on the basis of the contents of nitrogen and sulphur.

An $8.7 \times 10^{-3} M$ reagent stock solution in H-form (pH \sim 2) was used. Other chemicals: H_2SO_4 , NaOH and KOH were of *p.a.* grade.

Measurements were performed on a Beckman DK-1A spectrophotometer and a Beckman Expandomatic pH-meter.

RESULTS

Already in the first spectrophotometric investigations of the reagent, changes of the spectra, depending on the time of standing of the reagent's stock solution, were observed. For this reason a freshly prepared stock solution (up to 5 days) and the same solution after 20—30 days were investigated spectrophotometrically. Changes of the reagent's spectra were also followed in the same period of time, in the media where they were most evident. In the following text, freshly prepared reagent's stock solution and the same solution after 20—30 days are denoted as A and B solutions, respectively.

Absorption spectra and ionic forms of the reagent

Reagent's spectra are investigated in a wide range of acidity, from $H_0 \leq -8.5$ (sulphuric acid media) to PH=18 (KOH solutions). Strongly acidic and strongly alkaline media are characterized by Hammett functions (H_0)⁴ and basicity functions (PH)⁵, respectively.

Both solutions, A and B, in strongly acidic media, $H_0 = -3$, show characteristic shifts of the absorption maximum towards longer wavelengths, as in the case of the protonation of other mono-azo-benzene chromotropic acid derivatives^{8,10}. The maximum in the longer wavelength region is at 575 nm and at lower wavelengths at 410 nm (Fig. 1). From the analogy of these spectra with those of other protonated chromotropic acid mono-azo-derivatives it can be positively concluded that in strongly acidic media the reagent exists as a cation (+2) — the azo group and pyrazole nucleus are protonated. This ionic state appears independent of whether the solution A or B is used.

In strongly alkaline media, PH>17, independent of the solution used (A or B), the reagent becomes intensely blue in colour and the absorption band has

a maximum at 535 nm (Fig. 1). Analogy with the spectra of mono-azo-benzene derivatives of chromotropic acid in alkaline media^{3,8,10} is also observed here in the shape and width of the absorption band. The ionic form of the reagent repre-

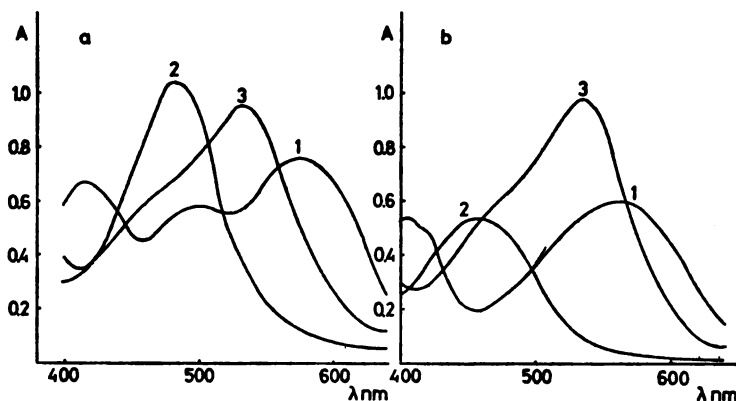


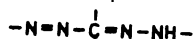
Fig. 1. Absorption spectra of the pyrazolin-5-ylazo (a) and pyrazolin-3-ylazo (b) chromotropic acid derivatives in acid and alkaline media. a) 1. $H_0 = -8.55$, $c = 7 \times 10^{-5} M$; 2. $H_0 = -5.95$ to 0, $c = 7 \times 10^{-5} M$; 3. $\text{PH} = 17.35$, $c = 5.25 \times 10^{-5} M$. b) 1. $H_0 = -8.55$, $c = 7.4 \times 10^{-5} M$; 2. $H_0 = -1.22$, $c = 5.55 \times 10^{-5} M$; 3. $\text{PH} = 17.11$, $c = 9.25 \times 10^{-5} M$.

sents a completely dissociated molecule (anion -5). It is relatively stable and no change in the spectrum is observed during 24 hrs. An essential difference in the behaviour of A and B solutions appears in the acidity region from $H_0 - 3$ to pH about 11.

Solutions obtained by dissolution of the stock solution A (to $5-7 \times 10^{-5} M$) in the acidity region from $H_0 - 5$ to 0 have a characteristic spectrum with one absorption band and a maximum at 490 nm (Fig. 1). By decreasing the acidity to pH 6, the maximum at 490 nm decreases. In the acidity region from pH 0 to 2, when the samples are left to stand for 24 hours, a new spectrum is obtained with a maximum at 480 nm. Samples prepared from the solution A have the spectra in H_0 of about -8 and also in the region from $H_0 - 5$ to 0 similar to the spectra of the 1N-phenyl-2-pyrazolin-5-ylazo chromotropic acid derivative¹. These spectral properties prove once more that both the obtained reagent as a solid substance and the freshly prepared solution (A) are pyrazolin-5-ylazo derivatives. In the protonation processes the system of this molecule can be treated as two relatively independent systems: the system of the azo group ($-N=N-$) and the system of the pyrazole nucleus¹.

Investigations performed with solution B show that in this case the spectra considerably differ (band shapes, acidity region in which the spectrum appears, position of the maximum) from those obtained for solution A (Fig. 2). Thus in the acidity region from $H_0 - 5$ to 0 a change in the reagent's spectrum is evident of the sigmoid curve (A vs. H_0) in Fig. 3. No change analogous to this can be found either with the pyrazolin-5-ylazo derivative (solution A) or with the 1N-phenyl-2-pyrazolin-5-ylazo derivative¹. Therefore the explanation of these changes should

be sought in the system of the π -bond of the derivative II by treating a system of all nitrogen atoms in a molecule as a uniformly coupled system:



Changes in the spectra, pH 3 to 12, for samples from the solution A are not considerable and could not be used as the basis for determination and observation

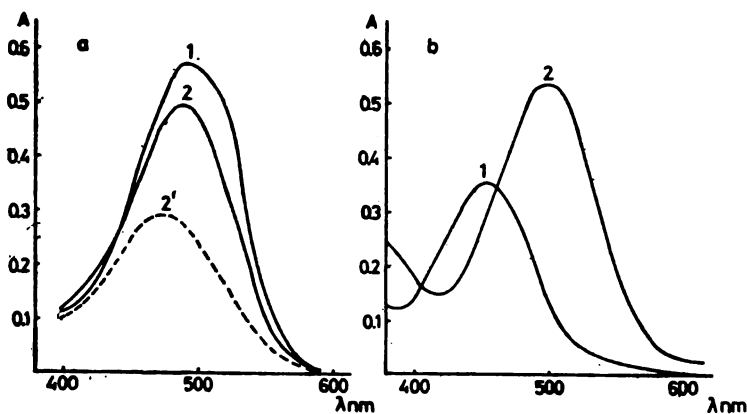


Fig. 2. Absorption spectra of the pyrazolin-5-ylazo (1) and pyrazolin-3-ylazo (2) derivatives in pH regions: a) 1. pH=6.40, $c=3.5 \times 10^{-5} M$; 2. pH=0.60, $c=3.5 \times 10^{-5} M$; 2'. spectra 2. after 24 hrs. b) 1. pH=7.20, $c=5.55 \times 10^{-5} M$; 2. pH=11.45, $c=5.55 \times 10^{-5} M$.

of the change of ionic forms of the reagent. With the solution B a change is evident in the pH region from 8—10 (Figs. 2 and 3). The maximum at 500 nm decreases as a function of acidity and a new one appears at 455 nm.

Equilibrium constants of the reagent

Corresponding equilibrium constants of the reagent were calculated from the changes in the spectra as a function of acidity of the medium.

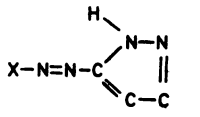
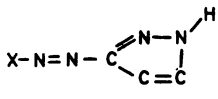
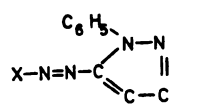
Explicit changes of absorbance in dependence of acidity (sigmoid curves) for the sample from solution A are given in Fig. 3a. Corresponding constants, given in Table I, were calculated by the standard spectrophotometric method⁶:

— The protonation constant of the azo group, $\log K = -8.15$, is calculated at 575 nm. Since complete protonation can not be achieved in concentrated sulphuric acid solutions (there is no plateau on the sigmoid curve) the A_s value, i.e., the absorbance on the plateau of the sigmoid curve, was determined by approximation from the assumption that $n \equiv 1$, and the protonation constant was further calculated by the standard method⁶.

— The equilibrium constant, $\log K = 1.86$ characterizing the protonation of the pyrazole part of the reagent at 495 nm, pH 0—3.5, was calculated.

TABLE I.

Protonation constants ($\log K$) and dissociation constants (pK) of mono-pyrazole-azo-chromotropic acid derivatives

Reagent	protonation of —N=N—	protonation of 2N in pyrazole	dissociation of the H-atom in pyrazole	dissociation of 2nd OH in naphthalene
	-8.15 ± 0.08 ($n \equiv 1$) 575 nm	1.86 ± 0.08 $n=0.96$ 495 nm		15.79 ± 0.02 ($n \equiv 1$) 535 nm
	-7.53 ± 0.03 ($n \equiv 1$) 565 nm	-2.88 ± 0.02 $n=0.92$ 565 nm	9.36 ± 0.07 $n=0.98$ 495 nm	16.66 ± 0.02 ($n \equiv 1$) 535 nm
	-5.98 ± 0.08 $n=1.2$ 590 nm	0.18 ± 0.03 $n=1.0$ 475 nm		13.99 ± 0.04 $n=0.9$ Ref.(1) 564 nm

X = chromotropic acid

— The dissociation constant of the second OH group of the naphthalene nucleus, $pK=15.79$, was calculated from the change of the spectra in alkaline medium. Since complete dissociation can not be achieved in strongly alkaline media (KOH), the constant was calculated by the same approximate procedure mentioned earlier.

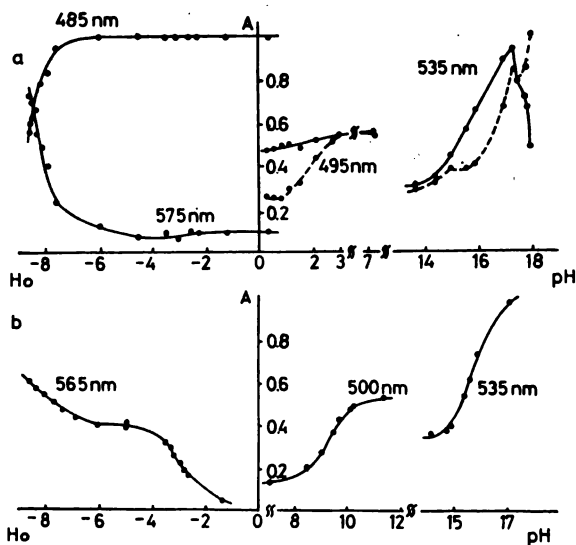
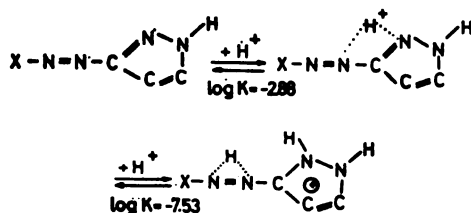


Fig. 3. Change of absorbance of the spectra on acidities of the medium (sigmoid curves) for pyrazolin-5-ylazo (a) and pyrazolin-3-ylazo (b) derivatives. — — — results after 24 hours.

The change of the absorbance as a function of acidity for the samples from the solution B are given in Fig. 3 b. Two successive equilibrium constants were calculated at 565 nm in the acidity region from $H_0 - 8$ to 0: the protonation constant of the azo group, $\log K = -7.53$, calculated by the approximate procedure described earlier, and the protonation constant, $\log K = -2.88$, which probably characterizes the protonation of the 2N atom in pyrazole. However, it is more reasonable to observe both these constants as resulting from successive protonation of the system as a whole:



The dissociation constant, $pK = 9.36$, was calculated in low alkaline medium pH 7—12, at 495 nm, and the second dissociation constant, $pK = 16.66$, in KOH solutions at 535 nm.

The transformation process of pyrazolin-5-ylazo into pyrazolin-3-ylazo derivative

As it has been shown by eq. 1, transformation of the molecule I into molecule II can be explained by the proton displacement in the pyrazole part of the molecule. However, these two molecular forms differ according to their characteristics (Table I): the 5-ylazo derivative has a protonation constant of $\log K = 1.86$, and the 3-ylazo derivative $\log K = -2.88$. Thus by choosing, on the basis of this difference, two corresponding acidities of the medium and two wavelengths, we were able to follow the process given by eq. 1 (at $H_0 = -5$ and 560 nm and at pH = 4.3 and 495 nm). The dependence of absorbance, as a measure of concentration, on time of standing of solution A is given in Fig. 4 a and of the logarithm of absorbance on time in Fig. 4 b.

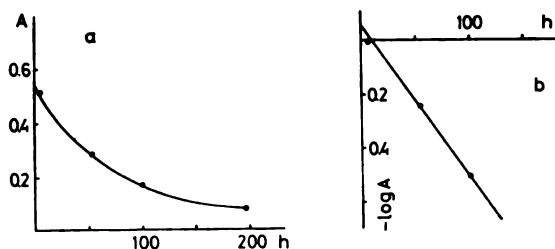


Fig. 4. Dependence of absorbance (A) on time (h) for solution A (a) and function $\log A$ vs. time (hours) (b).

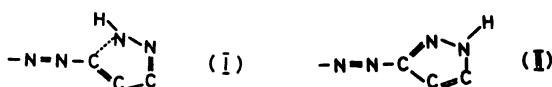
On the basis of these data it can be concluded that this reaction should be taken into account in the study of the formation of metal complexes with this reagent.

DISCUSSION

I. The procedure of synthesis, and analysis of absorption spectra — their change in freshly prepared reagent's stock solution — prove, along with comparison of such changes with those of the earlier investigated 1N-phenyl derivative¹, that the reagent as a solid substance is a derivative of pyrazolin-5-ylazo (I). Transformation in the pyrazolin-3-ylazo (II) derivative occurs by standing of the freshly prepared solution at pH about 2.

The transformation process was observed by following the protonation of the pyrazole ring in 5-ylazo ($\log K = -2.88$ at 560 nm) and 3-ylazo derivatives ($\log K = 1.86$ at 495 nm). This process is very slow, a first order reaction, which proves the assumed transformation reaction as correct (eq. 1). A more detailed investigation of the effect of the pH of the stock solution on this reaction will be the subject of our further research.

II. The difference in the behaviour of these two structures of the reagent, I and II, can be explained by the differences in the length of the coupled system of π -bonds in a molecule. Thus all nitrogen atoms of the structure II are coupled into one system with one C atom between both nitrogen pairs while in the derivative I two nitrogen pairs are coupled into one system through three carbon atoms:



Identical behaviour of these two molecules was observed in strongly acidic media, in the case of protonation of the azo group of the reagent, when the whole system of the molecule is completely protonated (cation 2+) whereby the difference between structures I and II is lost. This is evident from the spectra and from the value of the azo group protonation constants (Table I).

The behaviour in strongly alkaline medium, where dissociation of the last OH group of the reagent takes place, is the same, independent of the solution used, i.e. whether it is freshly prepared or not. Such behaviour is analogous to that of the protonated molecule. Ionic forms of the completely dissociated and completely protonated reagent can not be different in structure since in this case there is no difference in the pyrazole part of the molecule. This can also be seen from the absorption spectra (Fig. 1) and from approximately equal values of corresponding equilibrium constants (Table I).

III. Protonation of the pyrazole part of the molecule is a process which explicitly shows a difference in the structures of I and II. Freshly prepared solution of pyrazolin-5-ylazo remains unchanged for a couple of days (pH about 2). It is protonated on the 2N nitrogen in weakly acidic media ($\log K = 1.86$). This value can be explained by isolation of the 2N atom in the π -system, similar as in the 1N-phenyl-pyrazolin-5-ylazo derivative¹. The reagent transformed into the pyrazolin-3-ylazo derivative shows in the protonation process of the 2N atom quite different characteristics as compared to those of both 5-ylazo derivatives; it protonates the 2N atom in strongly acidic medium, $\log K = -2.88$. This considerable decrease of basicity can be explained also by the position and stronger effect of

the azo group on protonation of the 2N atom. The decrease of basicity is relatively great, $\Delta \log K = -2.88 - 18.6 = -4.47$. This fact indicates that the 3-ylazo derivative can not be treated as consisting of two systems: the azo group and the pyrazole ring. Therefore it is more reasonable to consider it as a unique system of strongly coupled π -bonds the protonation of which should be considered as a successive process ($\log K = -2.88$ and $\log K = -7.53$).

IV. By comparing the spectra and equilibrium constants (Table I) of the 1N-phenyl-pyrazolin-5-ylazo derivative investigated earlier¹, we find an analogy with the freshly prepared solution of our reagent and conclude that it is the 5-ylazo derivative. The differences between these two 5-ylazo derivatives are the following: (a) In the protonation process of the azo group the difference between the protonation constant value, $\Delta \log K = 2$, can be explained by the difference in the effect of the protonated pyrazole system of 1N-phenyl and 1N-unsubstituted derivatives. The effect of the 1N-phenyl group shifts protonation of the azo group towards lower acidities which can be explained by the position of this group, between the protonated 2N nitrogen in pyrazole and the azo group. (b) In the protonation of the pyrazole part of the molecule the phenyl group considerably decreases the basicity of the reagent ($\Delta \log K = 0.18 - 1.86 = -1.68$) most probably due to its steric effect.⁷

All the results obtained point out the necessity to study a larger group of this class of reagents in order to draw some conclusion on the general regularity of the effect of substituents on the reactivity of these molecules, similar to that obtained for the arsenazo reagents^{3,8,9-11}.

ИЗВОД

ДЕРИВАТИ ПИРАЗОЛ-АЗО-ХРОМОТРОПНЕ КИСЕЛИНЕ. II. СПЕКТРОФОТО-МЕТРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ 2-(2-ПИРАЗОЛИН-5-ИЛАЗО)-ХРОМОТРОПНЕ КИСЕЛИНЕ*

ВЛАДИСЛАВ Н. НИКОЛИЋ, ВЕСНА М. САМАЦ и АУРОРА А. МУК

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

Спектрофотометријски је испитан нови 2-(2-пиразолин-5-илазо)-дериват хромotropне киселине. Испитани су спектри и одређене константе равнотежа (протонације и дисоцијације) овог деривата и 2-(2-пиразолин-3-илазо)-хромotropне киселине у коју овај први прелази стајањем у воденом раствору рН око 2. Продискутоване су разлике у ефектима које ове две структуре испољавају у спектрима и величинама равнотежних константи и на основу тога дефинисане јонске форме у којима се јављају оба ова деривата.

(Примљено 23. марта 1979)

*Рад је финансиран од стране Републичке заједнице науке Србије.

REFERENCES

1. A. A. Muk, V. N. Nikolić, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **42**, 311 (1977)
2. S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, **72**, 497 (1972)
3. S. B. Savvin, „*Organicheskie reagenty gruppy arsenazo III*“, Atomizdat, Moscow 1971
4. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2721 (1932)
5. G. Schwarzenbach, R. Sulzberger, *Helv. Chim. Acta*, **27**, 348 (1944)
6. A. Muk, R. Radosavljević, *Croat. Chem. Acta*, **39**, 1 (1967)
7. J. Elguero, E. Gonzalez, R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. France*, 5009 (1968)
8. A. Muk, S. B. Savvin, *Anal. Chim. Acta*, **44**, 59 (1969)
9. V. N. Nikolić, A. A. Muk, T. V. Petrova, *Zh. Analit. Khim.*, **26**, 1677 (1971)
10. V. N. Nikolić, A. A. Muk, *Ibid.*, **28**, 205 (1973)
11. A. A. Muk, V. N. Nikolić, T. V. Petrova, *Talanta*, **21**, 1269 (1974).

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ ТИТАНА(IV) ПОМОЋУ КОМЕНАМИНСКЕ КИСЕЛИНЕ*

АНЂЕЛИЈА Б. БУКАНОВИЋ, КСЕНИЈА Р. ВЕЛАШЕВИЋ, ТАТИЈАНА С. ТРТИЦА
и ЗОРИЦА В. РАДОВИЋ

*Завод за неорганску хемију и Завод за физичку хемију, Фармацеутички факултет,
Др Субојића 8, 11000 Београд*

(Примљено 20. марта 1979)

У овом раду је испитан растворан комплекс жуте боје, који гради коменаминска киселина са титаном(IV) у слабо киселој средини. Спектрофотометријским методама је одређена константа формирања комплекса и утврђено да је стехиометријски однос титана(IV) и коменаминске киселине у комплексу 1:2. Калибрациона крива, рађена на рН 4,40, показује да је моларна апсорптивност велика и да боја следи Веег-ов закон. Стога се коменаминска киселина предлаже као реагенс за спектрофотометријско одређивање титана(IV) у микро-количинама.

Позната је чињеница да титан(IV) реагује са *o*-дифенолима, *o*-фенол-карбонским киселинама и неким другим једињењима дајући растворне комплексе различитих боја¹. Испитивани су комплекси које даје Ti(IV) са хромotropном², гентизинском³ и другим киселинама. Зависно од рН средине и концентрације компонената, ове киселине граде са Ti(IV) више растворних комплекса. У новије време све се више испитују тернерни комплекси Ti(IV)⁴.

У нашим претходним радовима испитали смо растворне комплексе које даје коменаминска киселина са гвожђем(II)⁵, гвожђем(III)⁵ и ураном (VI)⁶. У овом раду смо испитали обојен, растворен комплекс који даје коменаминска киселина са Ti(IV) у слабо киселој средини. Одредили смо стехиометријски састав и константу формирања комплекса. Испитали смо могућност примене овог комплекса за одређивање Ti(IV) у микро-количинама.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Реагенси: 1. Коменаминска киселина [4,5-диокси-пиридин-карбонска(2)-киселина] је синтетисана кувањем меконске киселине са амонијаком⁷.

2. Раствор Ti(IV) је добијен из $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ р.а. фирме BDH кувањем са сумпорном киселином. Фактор раствора је одређен гравиметријски.

Апарати: 1. Спектрофотометар „Pye Unicam SP-6-500“. Дебљина кивете 1 cm.

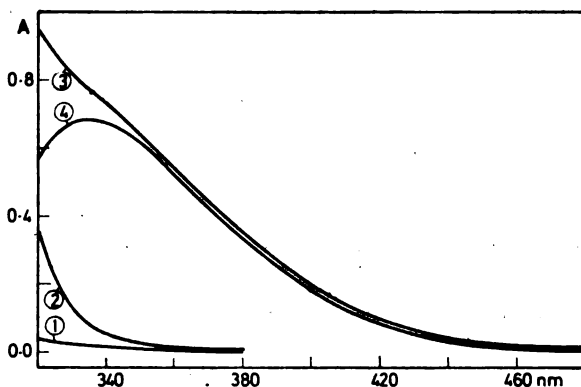
2. Пехаметар „Искра Крањ MA5703“

Сва мерења су вршена на собној температури, при јонској јачини 0,1 у ацетатном пуферу (рН 4,40).

* Рад је финансирала Републичка заједница науке Србије.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Спектри. Ако се безбојном раствору $Ti(IV)$ у слабо киселој средини дода безбојни раствор коменаминске киселине, добија се растворан комплекс жуте боје. Да би испитали овај комплекс снимили смо апсорпционе спектре воденог раствора коменаминске киселине (ознака L), титана(IV) (ознака M) и комплекса на рН 4,40. На сл. 1 приказане су добијене криве.



Слика 1. Figure

Апсорпционе криве — Absorption curves, рН=4,40
 1. $C_M=10^{-4} M$, 2. $C_L=3 \cdot 10^{-4} M$, 3. $C_M=10^{-4} M$, $C_L=3 \cdot 10^{-4} M$, 4. $C_M=10^{-4} M$, $C_L=3 \cdot 10^{-4} M$ (reference $C_L=3 \cdot 10^{-4} M$)

Из сл. 1 се види да коменаминска киселина и $Ti(IV)$ на таласним дужинама већим од 350 nm не апсорбују. Комплекс има максимум апсорбанције на 335 nm (када се мерења врше према референтном раствору коменаминске киселине).

Стехиометријски састав комплекса. Састав комплекса коменаминске киселине са $Ti(IV)$ одређивали смо методом еквимоларних варијација⁸ на рН 4,40. Мерења су вршена на таласним дужинама 340—380 nm. Неке добијене криве су приказане на сл. 2. Из слике се види да све приказане криве имају максимум за вредност апсцисе око 0,33. То значи да је стехиометријски однос $Ti(IV)$ и коменаминске киселине у комплексу 1:2.

Константа формирања комплекса. Ова константа је одређена на рН 4,40 методом нееквимоларних варијација⁸. Мерења су вршена на таласним дужинама 340—380 nm. Притом је коменаминска киселина била у вишку, $p=C_L/C_M=8$ односно 10. Укупна запремина сваке пробе је била 12 ml. На сликама 3 и 4 су приказане добијене криве.

Константа формирања комплекса M_mL_n ($m=1$, $n=2$) израчуната је помоћу израза:

$$K = \frac{(p-1)^2(2-3x_{\max})}{C_M^2 p [(2+p)x_{\max}-2]^3}$$

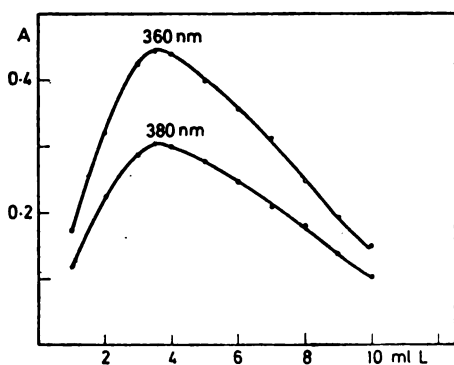
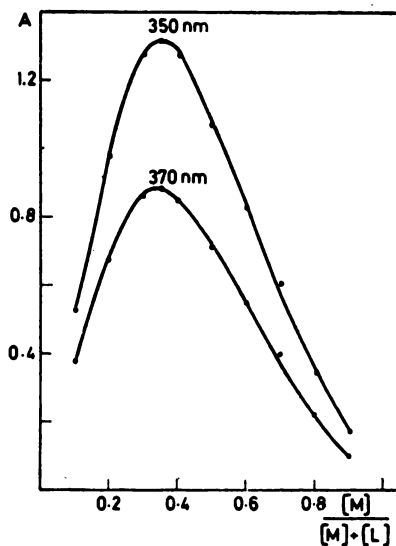
Вредност x_{\max} је добијена пројекцијом максимума кривих на апсцису (слике 3 и 4) и дељењем добијене вредности са 12. Заменом ових вредности у горњој једначини добијени су резултати приказани у таблици I.

ТАБЛИЦА I TABLE

C_M	ρ	x_{\max}	$\log K$
10^{-4}	8	0,30	8,83
10^{-4}	10	0,25	9,00
средња вредност $\log K = 8,91 \pm 0,09$			

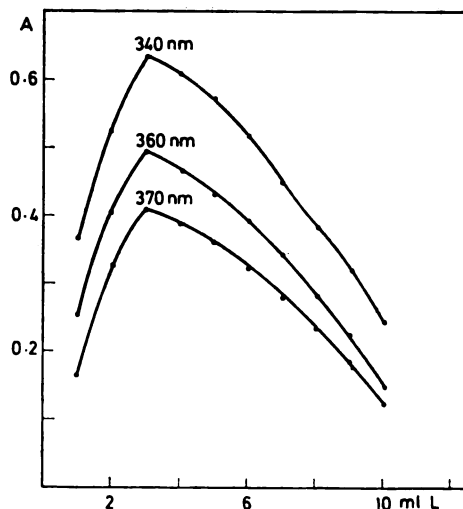
Слика 2. Figure

Криве еквимоларних раствора — Curves of equimolecular solutions $C_0 = 6,4 \cdot 10^{-4} M$, $pH = 4,40$, $\mu = 0,1$



Слика 3. Figure

Криве нееквимоларних раствора — Curves of nonequimolecular solutions, $pH = 4,40$, $\mu = 0,1$, $t = 20^\circ$, $C_M = 10^{-4} M$, $C_L = 8 \cdot 10^{-4} M$

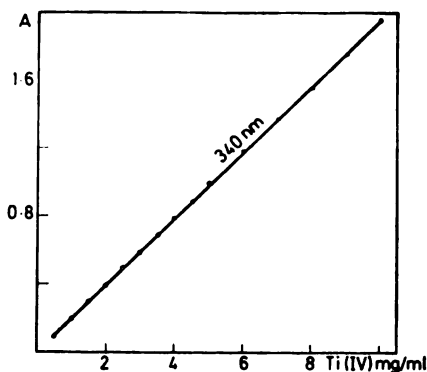


Слика 4. Figure

Криве нееквимоларних раствора — Curves of nonequimolecular solutions, $pH = 4,40$, $\mu = 0,1$, $t = 20^\circ$, $C_M = 10^{-4} M$, $C_L = 10^{-3} M$

Калибрационе криве. Ове криве су рађене на рН 4,40 у присуству вишка коменаминске киселине. Мерења су вршена на 340—380 nm. На сл. 5 је приказана калибрациона крива на 340 nm.

Из добијене праве се види да боја комплекса следи Веер-ов закон у области концентрација 0,5—10 $\mu\text{g Ti(IV)/ml}$.



Слика 5. Figure

Калибрациона крива — Calibration curve
 рН=4,40, $\mu=0,1$, $C_L=10^{-3}M$ (reference
 $C_L=10^{-3}M$)

Дискусија. Наша испитивања су показала да у слабо киселој средини коменаминска киселина, слично *o*-дифенолима, гради са Ti(IV) растворан комплекс, жуте боје, велике стабилности. Боја комплекса следи Веер-ов закон. Моларна апсорптивност је велика, на рН 4,40 и 340 nm износи 9585. Из тих разлога се овај комплекс предлаже за спектрофотометријско одређивање Ti(IV) у микро-количинама. Реакцију ометају Fe(II) , Fe(III) и U(VI) који са коменаминском киселином такође дају обојене комплексе у слабо киселој средини.

S U M M A R Y

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Ti(IV) BY COMENAMIC ACID

ANĐELIJA B. ĐUKANOVIĆ, KSENIJA R. VELAŠEVIĆ, TATIЈANA S. TRTICA, and ZORICA V. RADOVIĆ

Institute of Inorganic Chemistry and Institute of Physical Chemistry of the Faculty of Pharmacy, Belgrade University, P.O.Box 146, YU-11001 Belgrade

Using the spectrophotometric method, comenamic acid in acid solution was found to form with titanium(IV) a soluble coloured complex of the ML_2 type. The constant of formation of the complex was determined at рН 4.40 ($\mu=0.1$) and the value of $\log K$ was found to be 8.91. The colour of this complex was found to obey the Beer law. This sensitive reaction can be used for spectrophotometric determination of Ti(IV) in microgramme quantities.

(Received 20 March 1979)

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Okač, L. Sommer, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **22**, 464 (1957)
2. A. Okač, L. Sommer, *Ibid.*, **22**, 433 (1957)
3. А. Букановић, Э. Чупић, К. Велашевић, *Архив за фармацију*, **28**, 223 (1978)
4. M. Vrchlalsky, L. Sommer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 3527 (1969)
5. А. Стефановић, К. Николић, К. Велашевић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **30**, 293 (1974)
6. А. Букановић, К. Велашевић, К. Николић, *Ibid.*, **37**, 363 (1972)
7. И. Белоносов, *Ж. прикл. хим.*, **24**, 113 (1951)
8. P. Job, *Ann. Chim. Paris*, **9**, 113 (1928); **6**, 97 (1936).

КИНЕТИКА ПРОЦЕСА ТЕРМИЧКОГ РАЗЛАГАЊА БОКСИТА ХИДРАГИЛИТНОГ И БЕМИТНОГ ТИПА

ЖИВАН Д. ЖИВКОВИЋ

Технички факултет у Бору, Београдски Универзитет, 1921 Бор

(Примљено 20. фебруара 1979; ревидирано 2. априла 1979)

У овом раду приказују се резултати проучавања кинетике процеса термичког разлагања боксита хидрагилитног и бемитног типа, коришћењем диференцијално — термијске анализе као методе експерименталног истраживања. Утврђено је, да процесу дехидратације боксита хидрагилитног типа одговара вредност за енергију активације од 99 kJ/mol, процесу дехидратације бемита насталог дехидратацијом хидрагилита 250 kJ/mol и процесу дехидратације природног бемита 210 kJ/mol.

За проучавање кинетике процеса термичког разлагања чврстих компоната могу се користити изотермске и неизотермске методе. Неизотермске методе се у новије време све чешће користе због тога што дају могућности да се далеко брже дође до потребних информација о разматраном процесу¹.

За проучавање кинетике процеса термичког разлагања боксита хидрагилитног и бемитног типа, чији се резултати презентирају у овом раду, коришћена је диференцијално-термијска анализа (DTA) као методика експерименталног истраживања, а добијени резултати при различитим брзинама загревања обрађивани су по различитим методама²⁻⁵.

Кинетика процеса термичког разлагања чистих хидроксида $Al(OH)_3$ и $AlO(OH)$ доста је проучавана⁶⁻¹¹, а резултати испитивања кинетике процеса дехидратације ових хидроксида у бокситу су веома ограничени^{12,13}.

С обзиром на чињеницу да је висококвалитетних боксита који се директно могу прерађивати по класичном Вауер-овом поступку све мање, у новије време врше се интензивна истраживања прераде нискоквалитетних боксита по другим поступцима као на пример поступцима синтеровања и хлоровања. У овим поступцима присутна је операција термичког третирања боксита, па су због тога изучавања кинетике ових процеса од посебног интереса за даљи развој ових поступака прераде боксита.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

За експериментална истраживања коришћени су боксити из лежишта Дрниш који су хидрагилитно-бемитног типа и боксит са Кордуна који је бемитног типа — природни бемит. Основне карактеристике испитиваних боксита приказане су у табlici I.

ТАБЛИЦА I TABLE

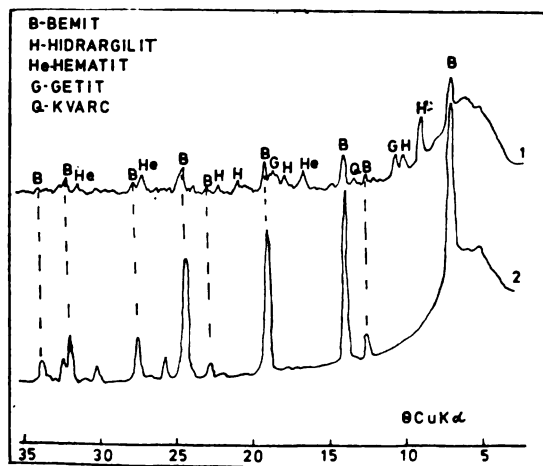
Неке карактеристичке проучаваних боксита
Some of the characteristics of bauxites studied

Боксит Bauxite	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Садржај (%) Content Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Cr + Mn	Губитак жарењем Loss at heating
Drniš	47,62	3,54	25,70	3,03	0,6	0,53	18,96
Kordun	71,74	3,98	6,29	3,10	—	—	14,89

Као методика експерименталног истраживања коришћена је DTA, при чему су сва испитивања вршена на уређају који је раније већ описан¹⁴. Сва испитивања вршена су са масом узорка од 100 mg у атмосфери ваздуха при различитим брзинама загревања у интервалу од 6 до 25°/мин.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

На сл. 1 приказани су рендгенограми за коришћене узорке боксита. Резултати рендгенске дифракционе анализе показују да је боксит из лежишта Дрниш хидраргилитно-бемитног типа, а да су минерали железа присутни у облику хематита и гетита. Боксит из лежишта са Кордуна је чисто бемитног типа са јасно израженим рефлексијама које карактеришу овај минерал.



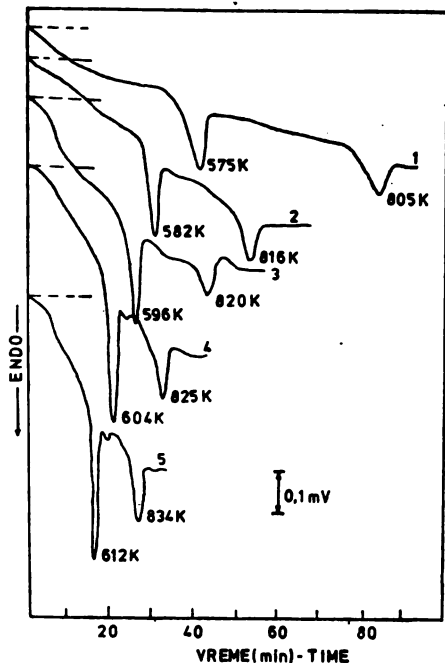
Слика 1. Figure

Рендгенограми за испитиване боксите: 1. Дрниш, 2. Кордун

X-Ray diffractograms of investigated bauxites. Origins: 1. Drniš, 2. Kordun

За ове узорке боксита снимљене су DTA криве при различитим брзинама загревања, а добијени резултати приказани у на сл. 2 и 3. Ови се резултати могу користити за израчунавање кинетичких параметара процеса дехидратације хидраргилита до бемита (први врхови на сл. 2 — означимо ову трансформацију као процес 1) и бемита до γ -Al₂O₃ (други врхови на сл. 2 — процес 2, и врхови на сл. — процес 3) који су присутни код термичког разлагања ових боксита¹⁵.

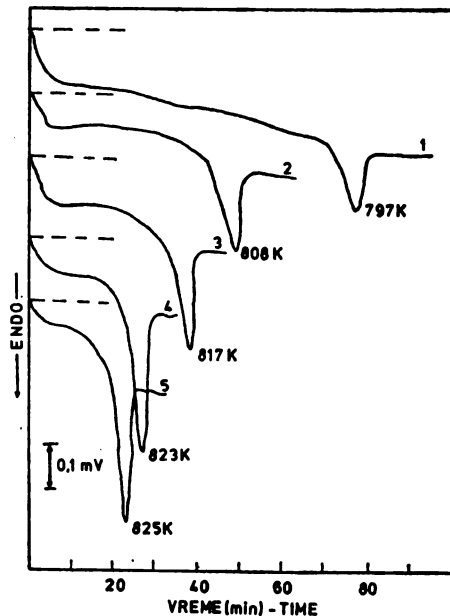
За кинетичку обраду ових експерименталних резултата паралелно су коришћене три методе и то: а) метода Пилојана², б) метода Kissinger-a³ и с) метода Ozawa^{4,5}. Ове методе се користе за израчунавање енергије актива-



Слика 2. Figure

DTA криве за узорак боксита Дрниш при различитим брзинама загревања

DTA curves of bauxite sample Drniš at different heating rates. 1. 6°/min., 2. 10°/min., 3. 14°/min., 4. 19°/min, 5. 25°/min.



Слика 3. Figure

DTA криве за узорак боксита Кордун при различитим брзинама загревања

DTA curves of bauxite sample Kordun at different heating rates. 1. 6°/min., 2. 10°/min., 3. 14°/min., 4. 18°/min., 5. 20°/min.,

ције на основу DTA резултата добијених при различитим брзинама загревања. Крајњи изрази по којима се рачуна енергија активације су следећи:

а) за методу Пилојана²

$$\log \Delta T = A - E/2,3RT_m \tag{1}$$

б) за методу Kissinger-a³

$$\ln(\emptyset/T_m^2) = C - E/RT_m \tag{2}$$

с) за методу Ozawa^{4,5}

$$\ln \emptyset = C_1 - E/RT_m \tag{3}$$

где су: ΔT , E , R , T_m , \emptyset , A , C , и C_1 , висина DTA пика, енергија активације, универзална гасна константа, температура на којој се јавља максимум на DTA пику, брзина загревања, а A , C и C_1 интеграционе константе, респективно.

Графичким приказивањем зависности $\log \Delta T = f(1/T_m)$ за методу Пилојана, $\log(\theta/T_m^2) = f(1/T_m)$ за методу Kissinger-a и $\log \theta = f(1/T_m)$ за методу Ozawa, на основу резултата приказаних на сл. 2 и 3 у сва три случаја за процесе дехидратације боксита хидраргилитног типа до бемита (процес 1), дехидратације овако насталог бемита до $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (процес 2) и природног бемита (процес 3), добијене су праволинијске зависности. Методом најмањих квадрата одређени су нагиби и одсечци највероватнијих правих а добијене вредности за енергију активације и константе A , C и C_1 , заједно са вредностима за енергију активације чистих $\text{Al}(\text{OH})_3$ и AlOOH преузетих из литературе, приказане су у табlici II.

ТАБЛИЦА II TABLE

Енергија активације процеса термичког разлагања боксита и алуминијумхидроксида

Activation energies of processes of thermal decomposition of bauxite and aluminium hydroxide

Процес Process	Метод обраде резултата Method of data treatment						E (kJ/mol)	
	Piloyan		Kissinger		Ozawa		Средња вредност Average	Дехидратација $\text{Al}(\text{OH})_3$ или AlOOH Dehydration of $\text{Al}(\text{OH})_3$ or AlOOH
A	E	C	E	C_1	E			
(1)	9,052	96	9,313	96	23,820	105	99 ± 3	114 ⁷ 116 ¹⁰ 105 ¹¹
(2)	14,161	243	19,093	248	34,562	259	250 ± 5	135 ⁸ 128 ¹¹
(3)	12,052	208	19,642	204	35,382	218	210 ± 4	139 ⁶

Добијени резултати показују да се у сва три случаја, када се експериментални резултати обраде по овим методама, код методе Ozawa добијају највише вредности за енергију активације, нешто ниже по методи Kissinger-a и најниже по методи Пилојана. Истовремено се види да су вредности за енергију активације за процес дехидратације бемита насталог дехидратацијом хидраргилита увек више у односу на енергију активације за случај дехидратације природног бемита.

Истовремено се види да су вредности за енергију активације процеса дехидратације бемита насталог дехидратацијом хидраргилита увек више у односу на енергије активације за случај дехидратације природног бемита.

Упоредивањем израчунатих вредности за енергију активације процеса дехидратације $\text{Al}(\text{OH})_3$ и AlOOH из боксита са енергију активације за чисте хидроксиде, види се да су за случај дехидратације трихидрата добијене сагласне вредности, док се за случај дехидратације монохидрата добијају знатно више вредности у процесу дехидратације бемитног боксита. Ово указује да се процес дехидратације хидраргилитног боксита до бемита одвија у врло

сличним кинетичким условима као и процес дехидратације чистог $Al(OH)_3$ у процесу калцинације, док се процес дехидратације бемитног боксита до $\gamma-Al_2O_3$ одвија по другом механизму у односу на процес дехидратације чистог $AlOOH$ до $\gamma-Al_2O_3$ у процесу калцинације алуминијумхидроксида. С обзиром да је процес калцинације алуминијумхидроксида доста добро проучен и да се већ дуги низ година користи у индустријским размерама, процес термичког третирања хидраргилитног боксита до бемита може се изводити при истим условима као и калцинација алуминијумхидроксида, док су за процес дехидратације бемитног боксита до $\gamma-Al_2O_3$ потребна даља истраживања.

S U M M A R Y

KINETICS OF THE PROCESS OF THERMAL DECOMPOSITION OF BAUXITES OF HYDRARGILLITE AND BOEHMITE TYPES

ŽIVAN D. ŽIVKOVIĆ

Technical Faculty at Bor, Belgrade University, YU-19210 Bor

Results of investigation of the kinetics of the process of thermal decomposition of bauxite of hydrargillite and boehmite types, using differential thermal analysis are given.

It was established that the process of dehydration of bauxite of the hydrargillite type has a value of activation energy of 99 kJ/mol, the process of dehydration of boehmite formed by dehydration of hydrargillite, 250 kJ/mol, and the process of dehydration of natural boehmite 210 kJ/mol.

(Received 20 February 1979; revised 2 April 1979)

ЛИТЕРАТУРА

1. Ž. D. Živković, *Rudarsko-Met. Zbornik*, št. 4, 359 (1977)
2. Г. О. Пилоян, „Введение в теорию термического анализа“, изд-во „Наука“, Москва 1964, стр. 174
3. H. E. Kissinger, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 57, 217 (1956)
4. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1881 (1965)
5. T. Ozawa, *J. Thermal Anal.*, 2, 301 (1970)
6. Н. М. Дробот, Е. И. Хозанов, *Ж. Прикл. Хим.*, 42, 1244 (1969)
7. Ž. D. Živković, В. Dobovišek, *Rudarsko-Met. Zbornik*, št. 1, 61 (1977)
8. Ž. D. Živković, В. Dobovišek, *Ibid.*, št. 2—3, 181 (1977)
9. Ж. Д. Живковић, В. Добовишек, *Техника (Београд)*, 28, 644 (1977)
10. Ž. D. Živković, В. Dobovišek, *J. Thermal Anal.*, 12, 207 (1977)
11. Ж. Д. Живковић, В. Добовишек, *III ЈУГАС*, Шибеник, 19 — 21 април 1977, вол. I, стр. 111
12. R. Vračar, M. Tecilazić-Stefanović, D. Sinadinović, T. Janačković, *Proc. 4th International Congress for the Study of Bauxites, Alumina and Aluminium*, Athens, October 9—12 1978. Vol. 2, str. 937
13. M. Tecilazić-Stefanović, Ž. D. Živković, T. Janačković, *ICSOBA-AIM Conference*, Cagliari, 26—28 September 1979. (in press)
14. Ž. D. Živković, *Thermochim. Acta* (in press)
15. Ž. D. Živković, *Ibid.*, 21, 391 (1977).

KINETIC DETERMINATION OF ANTIBIOTICS
OF THE TETRACYCLINE GROUP

MOHAMAD AZZAM F. SEKHETA, GORDANA A. MILOVANOVIĆ,
and TOMISLAV J. JANJIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade

(Received 27 December 1978)

The inhibitory effect of tetracyclines on the oxidation of Azorubin S by hydrogen peroxide, catalysed by molybdenum(VI), has been studied. This effect, which is probably due to the formation of a complex, has been used for a kinetic determination of micro quantities of tetracycline, oxytetracycline, methacycline and demeclocycline. These antibiotics were determined over concentration ranges 18 — 160 µg/ml, with a standard deviation below 8%.

In our previous work¹ we have established that the oxidation of Azorubin S by hydrogen peroxide in an alkaline medium is catalysed by molybdenum(VI). Continuing these investigations, in the present paper we have concluded that tetracycline, oxytetracycline, methacycline, and demeclocycline exert an inhibitory effect on this reaction. The magnitude of this inhibitory action is proportional to the quantity of added tetracycline until it is present in a quantity subequivalent with respect to molybdenum(VI). On the basis of this it may be assumed that the mechanism of the inhibitory action consists of the formation of a monocomplex between molybdenum(VI) and the tetracycline investigated, as well as that this complex has a smaller catalytic activity than molybdenum(VI). This effect has been used for the determination of micro quantities of quoted tetracyclines.

EXPERIMENTAL

All photometric measurements in this work were made with an Iskra (Kranj, Yugoslavia) MA 9501 colorimeter equipped with a constant-temperature cell holder, with the use of a blue filter (λ_{\max} 482 nm). Before the onset of the reaction the solns. were thermostatted, and all measurements were carried out at a temp. $25 \pm 0.1^\circ$.

The concn. of standard solns. of the comps. to be detd. was $1.0 \times 10^{-2} M$. They were prepd. by dissolving corresponding quantities of tetracycline hydrochloride (Pliva), oxytetracycline hydrochloride (Pliva), methacycline hydrochloride (Pfizer) and demeclocycline hydrochloride (Pfizer) in one liter of $1.0 \times 10^{-3} M$ NaOH soln. The standard soln. of ammonium molybdate (Merck) was $7.0 \times 10^{-2} M$ relative to Mo(VI) and was dild. to the needed concn. by a $1.0 \times 10^{-3} M$ potassium nitrate solution.

Carbonate buffer was prepd. by mixing 0.2M sodium carbonate and 0.2M sodium bicarbonate. The pure sodium bicarbonate soln., although of small buffer capacity ($\beta \approx 0.046$ C), was successfully used as a buffer for pH=8.2.

Starting of the reaction was made in a special vessel with three compartments. The solns. of Azorubin S and the buffer were measured into one compartment of the vessel, the soln. of molybdenum(IV) and corresponding tetracycline into the second compartment, and hydrogen peroxide dild. by water to a total volume of 25 ml into the third compartment.

All other experimental conditions were the same as in our previous work¹.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to find out optimal conditions for these determinations it was necessary to know the kinetics of oxidation of Azorubin S by hydrogen peroxide in the presence of the corresponding monocomplex. The sensitivity of the method for the determination of tetracycline will be higher, the larger the difference in catalytic activity between molybdenum(VI) and the corresponding monocomplex. Necessary kinetic investigations were made in a way analogous to that described in our previous works^{2,3}.

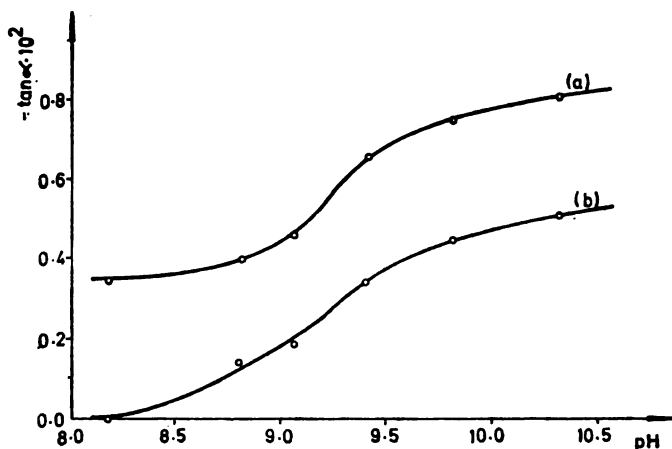


Fig. 1. Dependence of $-\tan \alpha$ on pH in the oxidation of Azorubin S by hydrogen peroxide. Initial concentrations: Azorubin S — $4.0 \times 10^{-7} M$, H_2O_2 — $3.5 \times 10^{-2} M$, carbonate buffer — $8.0 \times 10^{-2} M$, Mo(VI) — $2.0 \times 10^{-4} M$ (a), (Mo-tet) — $2.0 \times 10^{-4} M$ (b)

Since the oxidation of Azorubin S by hydrogen peroxide gives rise to a colourless oxidation product, the reaction rate was followed photometrically. The obtained kinetic data on the determination of tetracycline are given in Figs. 1 to 3 where the curve *a* relates to the reaction in the presence of molybdenum(VI) and the curve *b* to the one in the presence of molybdenum(VI)-tetracycline monocomplex (Mo-tet). In Fig. 1 it is seen that the difference in catalytic activity of molybdenum(VI) and the corresponding monocomplex is the largest at pH=8.2. In Fig. 2 it is seen that the difference in catalytic activity of molybdenum(VI) and the corresponding monocomplex is the largest at a hydrogen peroxide concentration of $5.9 \times 10^{-2} M$, and that at this concentration the monocomplex is catalytically almost inactive. Finally, in Fig. 3 it is noticed that the mentioned difference in catalytic activity is independent of the buffer concentration, and that the monocomplex is catalytically inactive under the given experimental conditions.

Analogous kinetic investigations were made for other tetracyclines determined in this work. In this way the following optimal experimental conditions were chosen for their determination: Azorubin S, $4.0 \times 10^{-7} M$; hydrogen peroxide, $5.9 \times 10^{-2} M$; carbonate buffer, $8.0 \times 10^{-2} M$; pH=8.2 (in oxytetracycline pH=9.5).

On the basis of the obtained data the indicator reaction examined was applied to the determination of tetracyclines by a differential variant of the tangent method.

In determining tetracycline and methacycline the absorbance of the solution was measured every minute during 10 minutes from the onset of the reaction. In the

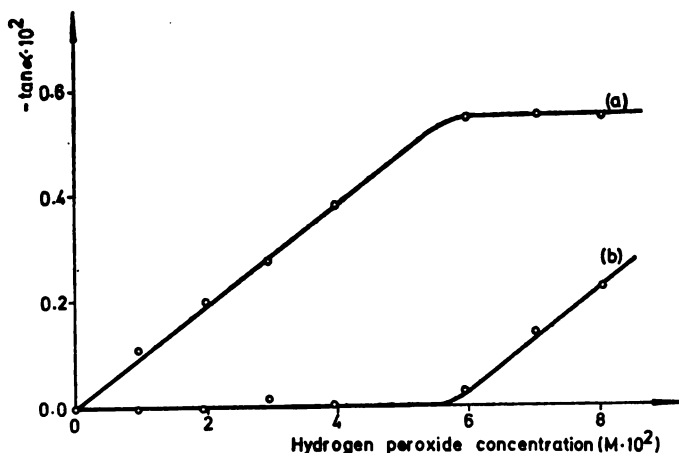


Fig. 2. Dependence of $-\tan \alpha$ on hydrogen peroxide concentration in the oxidation of Azorubin S by hydrogen peroxide. Initial concentrations: Azorubin S — $4.0 \times 10^{-7} M$, carbonate buffer — $8.0 \times 10^{-3} M$ (pH=8.2), Mo(VI) — $2.0 \times 10^{-4} M$ (a), (Mo-tet) — $2.0 \times 10^{-4} M$ (b)

case of oxytetracycline and demeclocycline the absorbance of the solution was measured in the time interval from the 10th to the 20th minute*.

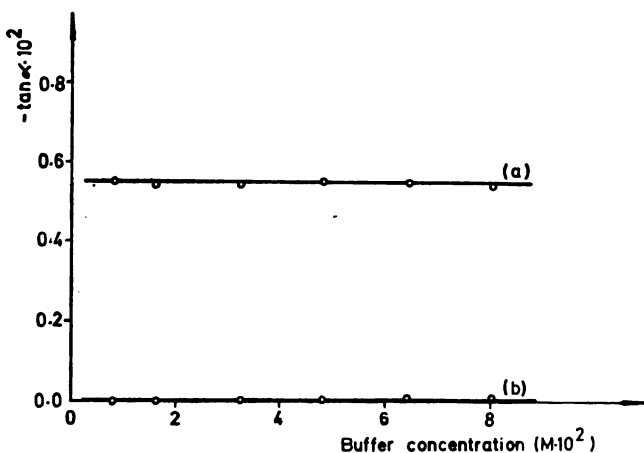


Fig. 3. Dependence of $-\tan \alpha$ on carbonate buffer concentration in the oxidation of Azorubin S by hydrogen peroxide. Initial concentrations: Azorubin S — $4.0 \times 10^{-7} M$, H_2O_2 — $5.9 \times 10^{-3} M$, Mo(VI) — $2.0 \times 10^{-4} M$ (a), (Mo-tet) — $2.0 \times 10^{-4} M$ (b), pH=8.2

* The absorbance of the solution first increases due to the reaction proceeding between Mo(VI), hydrogen peroxide and oxytetracycline (or demeclocycline). This reaction is completely terminated during the first 10 minutes. It is possible that an analogous reaction occurs also in determining tetracycline and methacycline, but in the latter cases the reaction is very fast.

The calibration curves for the determination of tetracycline (a), oxytetracycline (b), methacycline (c) and demeclocycline (d), are given by the following equations :

$$(a) -\tan \alpha = -3.34 \times 10^{-5} C + 0.00636$$

$$(b) -\tan \alpha = -7.22 \times 10^{-5} C + 0.0165$$

$$(c) -\tan \alpha = -5.01 \times 10^{-5} C + 0.00988$$

$$(d) -\tan \alpha = -3.64 \times 10^{-5} C + 0.00787$$

where C is the concentration of the corresponding tetracycline in $\mu\text{g/ml}$.

TABLE I. Determination of micro quantities of antibiotics of the tetracycline group by the tangent method

Antibiotic	Taken $\mu\text{g/ml}$	Found $\mu\text{g/ml}$	Number of determinations	Relative standard deviation, %
Tetracycline	48	49 ± 1	4	2.0
	97	98 ± 4	4	4.1
	145	144 ± 3	4	2.1
Oxytetracycline	40	41 ± 3	4	7.5
	100	100 ± 1	4	1.0
	160	160 ± 1	4	0.6
Methacycline	18	18 ± 1	4	5.6
	92	91 ± 2	4	2.2
	147	146 ± 2	4	1.4
Demeclocycline	39	41 ± 3	4	4.6
	98	103 ± 4	4	4.1
	157	159 ± 2	4	0.6

The results obtained are given in Table I, in which it may be noticed that the determined micro quantities of tetracyclines ranged from 18 to 160 $\mu\text{g/ml}$, with a standard deviation of up to 8%.

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

ИЗВОД

КИНЕТИЧКО ОДРЕЂИВАЊЕ АНТИБИОТИКА ИЗ ГРУПЕ ТЕТРАЦИКЛИНА

МУХАМЕД АЗАМ Ф. СЕХЕТА, ГОРДАНА А. МИЛОВАНОВИЋ И ТОМИСЛАВ Ј. ЈАЊИЋ

*Хемијски институт, Природно-математички факултет, Универзитет у Београду,
11001 Београд*

Испитивано је инхибиторско дејство тетрациклина на оксидацију азорубина S водоник-пероксидам катализирану молибден(VI)-јоновима. Овај ефекат, који вероватно потиче услед образовања комплекса, искоришћен је за кинетичко одређивање тетрациклина, окситетрациклина, метациклина и демеклоциклина. Концентрације одређиваних антибиотика кретале су се од 18 — 160 $\mu\text{g/ml}$, а стандардно одступање износило је до 8%.

(Примљено 27. децембра 1978)

REFERENCES

1. M. A. Sekheta, G. A. Milovanović T. J. Janjić, *Mikrochim. Acta*, 297 (1978 I)
2. T. J. Janjić G. A. Milovanović, *Anal. Chem.*, 45, 390 (1973)
3. T. J. Janjić, G. A. Milovanović, *Glasnik Hem. društva Beograd*, 40, 329 (1975).

OPTIMAL DESIGN AND ANALYSIS OF BATCH DISTILLATION EXPERIMENTS

JELENKA B. SAVKOVIĆ-STEVAŃOVIĆ

Department of Chemical and Metallurgical Engineering, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

(Received 21 December 1978)

A statistical theory of the optimal design of experiments was used to develop an optimal mathematical model of batch distillation. The influence of charge composition change and reflux ratio, as well as mol per cent of charge distilled were observed regarding the efficiency of mixture separation in a laboratory packed distillation column. The sharpness of separation and degree of separation were investigated, taking into account the effect of holdup. Analysing these two object functions, optimal conditions of separation were found in the investigated system. Here, by application of sequential designs based on the functions of maximum likelihood, on-line strategy on a digital electronic computer was developed.

Batch distillation processes are of increasing industrial importance in actual production and for purposes of automatic control, precise analysis, and research. Rose *et al.*¹⁻³ investigated the sharpness of separation in batch distillation with negligible holdup and appreciable holdup. Pigford *et al.*⁴ studied the effect of column holdup on the sharpness of separation in the batch distillation at a constant reflux ratio. Hawkins and Brent⁵ observed the distillate and bottom composition as well as the number of equivalent plates vs. the volume distilled at different pressures. Zuiderweg^{6,7} discusses the results of an experimental investigation on the interrelationship between the variables of the batchwise distillation. The author suggests the semi-empirical pole height formula for the practical operating conditions.

The purpose of this work was to find optimal conditions of separation of batch distillation with the prediction of the maximum sharpness of separation and degree of separation for a given column and mixture, while the cross-correlations and sequences of designs were used as a basis for the development of on-line control strategy by a digital computer.

EXPERIMENTAL

Distillation was carried out at atmospheric pressure with a test mixture of carbon tetrachloride-benzene. For preparation of different mixtures, *p.a.* grade solvents (Merck) were used with following specifications:

	Bp at 760 mmHg, t°C	Density d^{25} g/cm ³	n_D^{25}
Benzene	80.1	0.8779	1.4970
Carbon tetrachloride	77.0	1.5845	1.4568

The composition of the distillate and bottom product were determined by measurement of the refractive indices with an accuracy of $\pm 0.005\%$.

Investigations were performed in an ordinary glass column with 14 theoretical stages, with a diameter of 25 mm and a packing height of 1200 mm. The packing was built of 4 mm dia. rings, made of a 0.35 mm thick wire. The volume of the test mixture in the still pot was maintained at about 700 cm³. The distillation was carried out at a vapour velocity of 0.2 m/s and a pressure drop of 70 mm WC.

The experiments were performed according to a two-level three-factor (2³) design matrix⁹⁻¹⁴, with different mixtures by varying the carbon tetrachloride mol fractions in the range 0.10—0.80, for the mol per cent of charge distilled in the range 10—80% in different regions of reflux ratio change, $R_{\min} < R < 99$ (Table I). The degree of separation and sharpness of separation were determined for each observation. The sharpness of separation from experimentally found batch-distillation curves was determined⁹⁻⁸.

TABLE I. Two-level three-factor (2³) design matrix

Observation <i>N</i>	Factors on natural scale			Factors on dimensionless scale			Degree of separation	Sharpness of separation
	x_c	<i>E</i>	<i>R</i>	$x_1 = \frac{x_c - x}{\Delta x_c}$	$x_2 = \frac{E - E^0}{\Delta E}$	$x_3 = \frac{R - R^0}{\Delta R}$	<i>Z</i> ₁	<i>Z</i> ₂
1	0.10	0.10	5	-1	-1	-1	0.154	0.381
2	0.80	0.10	5	+1	-1	-1	0.086	1.430
3	0.10	0.80	5	-1	+1	-1	0.041	0.227
4	0.80	0.80	5	+1	+1	-1	0.130	0.540
5	0.10	0.10	99	-1	-1	+1	0.370	0.833
6	0.80	0.10	99	+1	-1	+1	0.128	2.364
7	0.10	0.80	99	-1	+1	+1	0.081	0.585
8	0.80	0.80	99	+1	+1	+1	0.271	1.366

Applying the gradient method of optimization by Box-Wilson sequence designs^{15,16}, the results obtained in each experiment were used to design the next one.

DEVELOPMENT OF OPTIMAL MATHEMATICAL MODEL

According to the matrix factorial design 2³, the regression model was defined by Eq. (1)

$$Z = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3. \quad (1)$$

In this case of a full regression, the equation includes the interaction coefficients b_{12} , b_{13} and b_{23} (the second-order interaction terms) and b_{123} (the third-order interaction term). The 2³ factorial design is the optimal [in the $(\mathbf{X} \mathbf{X})^{-1}$ sense] eight point design for the model given by Eq. (1). The *D*-optimality criterion, a property possessed by designs with a minimum value for the determinant of the correlation matrix $(\mathbf{X} \mathbf{X})^{-1}$ was satisfied, for a given number of observations.

Estimation of model parameters for the degree of separation^{17,18} as an object function which is defined by Eq. (2):

$$Z_1 = (x_D - x_S) \quad (2)$$

yielded the following relationship between the degree of separation and the charge of compositions, mol fraction of charge distilled and reflux ratio:

$$\begin{aligned}
 Z_1 = & 0.1578 - 0.4044 \times 10^{-2} x_1 - 0.2668 \times 10^{-1} x_2 + 0.5482 \times 10^{-1} x_3 + \\
 & + 0.7378 \times 10^{-1} x_1 x_2 - 0.8967 \times 10^{-2} x_1 x_3 - 0.9569 \times 10^{-2} x_2 x_3 + \\
 & + 0.3432 \times 10^{-1} x_1 x_2 x_3.
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

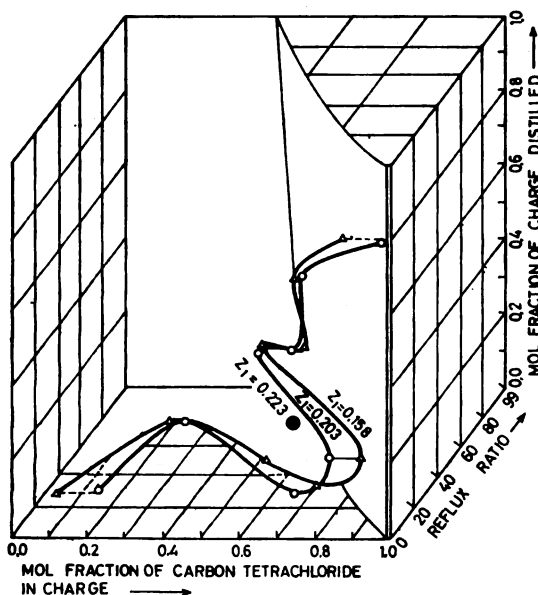


Fig. 1. Contours on the response surface with an optimum for the degree of separation. D — optimality criterion

Development of model parameters for experimental values of the sharpness of separation resulted in Eq. (4):

$$\begin{aligned}
 Z_2 = & 0.9658 + 0.4589 x_1 - 0.2862 x_2 + 0.3214 x_3 - 0.1858 x_1 x_2 + \\
 & + 0.1188 x_1 x_3 - 0.2522 \times 10^{-1} x_2 x_3 - 0.1736 \times 10^{-2} x_1 x_2 x_3.
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

The analysis of variance for the complete factorial design was completed for both object functions¹⁹. The derived regression equations are tested to see how they fit the observations using the maximum Fischer likelihood test²⁰. The computed values of the Fischer test were considerably lower than the tabulated ones for the joint 95% confidence region (Table III). The significance of the coefficients was tested using the Student t -test. Contours on the response surface for Z_1 and Z_2 are shown on Figs. 1 and 2, respectively.

Comparison of empirical equations for determination of the sharpness of separation

The sharpness of separation was computed by the pole height, according to the Zuiderweg semi-empirical pole height equation:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{8}{\alpha^{n+1}} \left[1 + \frac{H}{S_{\sigma}} \left(\frac{\alpha^{n+1}}{4.6 \log \alpha^{n+1}} \right) \right] + \frac{2}{R(\alpha - 1)[1 - 3H/\bar{S}_{\sigma} \log \alpha^{n+1}]} \quad (5)$$

$$Z_2 = \left(\frac{dx_D}{dS} \right)_{x_D=0.5} = \frac{\sigma}{\bar{S}_{\sigma}} \quad (6)$$

Comparison of experimental and computed values for the sharpness of

TABLE II. *Experimental results of sequential designs*

	x_c	E	R	Z_1
Basic level	0.45	0.45	52	0.158
Interval change	0.35	0.35	47	
Regression coefficient	-0.4044×10^{-2}	-0.2668×10^{-1}	0.5482×10^{-1}	
Product	-0.1415×10^{-2}	-0.9340×10^{-2}	2.5764	
New change interval	0.0025	0.0212	20	
New basic level	0.439	0.377	72	0.188
	0.436	0.356	82	0.203
	0.436	0.356	90	0.212
	0.436	0.356	94	0.217
	0.436	0.356	96	0.220
	0.436	0.356	97	0.221
	0.436	0.356	98	0.223
	0.436	0.356	98.5	0.223
	x_c	E	R	Z_2
Basic level	0.45	0.45	52	0.966
Interval change	0.35	0.35	47	
Regression coefficient	0.4589	-0.2862	0.3214	
Product	0.1606	-0.1002	15.1067	
New change interval	0.1595	0.0994	15	
New basic level	0.609	0.350	67	1.140
	0.701	0.311	73	1.134
	0.729	0.304	74	1.124

separation according to the Zuiderweg equation and Eq. (4) is shown in Fig. 3.

OPTIMIZATION BY STEEPEST ASCENT ON A RESPONSE SURFACE

The problem of maximizing the given object function Eqs. (3) and (4) with the following linear constraints:

$$0.10 \leq x_c \leq 0.80, 0.10 \leq E \leq 0.80, \text{ and } R_{\min} < R \leq 99 \quad (7)$$

was solved by a „step-by-step“ procedure for advance on the response surface. This „step-by-step“ procedure continues until the object functions approach the

maximum as shown in Table II and Figs. 1 and 2. Using the sequential designs, Eqs. (8) and (9) in their optimal regions were derived:

$$Z_1 = 0.2227 + 0.1235 \times 10^{-2} x_3 \tag{8}$$

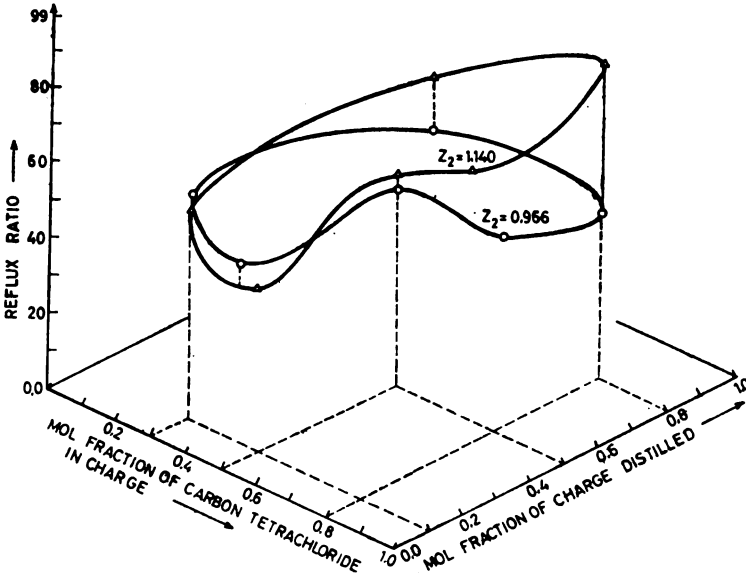


Fig. 2. Contours on the response surface with an optimum for the sharpness of separation. D — optimality criterion

$$Z_2 = 1.1402 + 0.2506 x_1 - 0.1077 x_2 + 0.1221 x_3 - 0.2414 \times 10^{-1} x_1 x_2 + 0.1736 \times 10^{-1} x_1 x_3 - 0.2359 \times 10^{-2} x_2 x_3 - 0.7176 \times 10^{-4} x_1 x_2 x_3. \tag{9}$$

The contours on the response surface with an optimum for the degree of separation are shown in Fig. 1, and contours on the response surfaces with an optimum for the sharpness of separation are shown in Fig. 2.

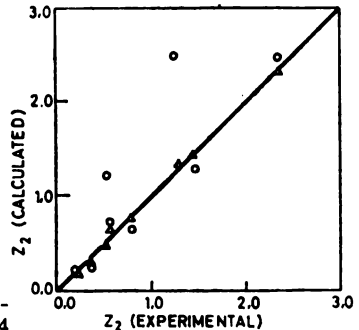


Fig. 3. Comparison of experimentally determined and calculated values of sharpness of separation. O-Zuiderweg, Δ — Eq. 4

The optimal mathematical model of separation, which was derived from Eqs. (8) and (9) given by Eqs. (10) and (11):

$$Z_1 = 0.2037 + 0.7724 \times 10^{-3} x_3 \quad (10)$$

$$Z_2 = 1.1402 + 0.2506 x_1 - 0.1077 x_2 + 0.1221 x_3 - 0.2414 \times 10^{-1} x_1 x_2 + \\ + 0.1736 \times 10^{-1} x_1 x_3 - 0.2369 \times 10^{-2} x_2 x_3 - 0.7176 \times 10^{-4} x_1 x_2 x_3. \quad (11)$$

The optimal conditions of separation for a given column and mixture are shown in Fig. 4.

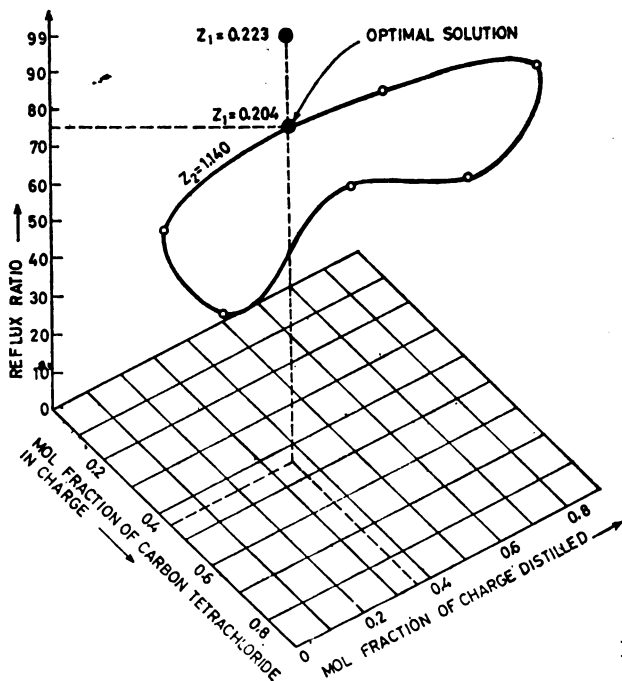


Fig. 4. The optimal conditions of separation

The computed values for the maximum likelihood of the Fisher test for the joint 95% confidence region for Eqs. (8) — (11) are shown in Table III. The significance of the coefficients was also tested according to the Student *t*-test.

TABLE III. *Computed values of the Fisher maximum likelihood test*

Equation	$F \times 10^0$
(3)	0.8
(4)	4
(8)	0.8
(9)	5
(9)	5
(10)	1
(11)	5

CONCLUSIONS

Analysing the solution to this optimization problem of batch distillation lead to the conclusion that the control of the degree of separation and sharpness of separation is very important for the efficiency of separation. Optimal conditions of separation, values for x_c , R and E for a given column and mixture were determined. These investigations indicate the superiority of the procedure based on maximum likelihood over classical methods. Application of sequential designs lead to the development of on-line control strategy on a digital computer.

SYMBOLS USED

M	= number of variables
N	= number of experimental runs
v	= vapour velocity
Δp	= pressure drop
D	= diameter of the column
d_p	= diameter of the packing
H_p	= packing height
d	= density
n_D	= refractive indices
x_i ($i=1, M$)	= variables
b_i ($i=0, 1, 2, \dots M$)	= parameters with linear effect
b_{ij} ($i \neq j, i, j=1, 2, \dots M$)	= second-order interaction parameters
b_{ijl} ($i \neq j, i \neq l, j \neq l; i, j, l=1, 2, \dots M$)	= third-order interaction parameters
x_c	= mol fraction of carbon tetrachloride in charge
E	= mol fraction of charge distilled
R	= reflux ratio
x_D	= mol fraction CCl_4 in distillate
x_s	= mol fraction CCl_4 in still pot
Z_1	= degree of separation
R_{\min}	= minimum reflux ratio
$Z_2 = \left(\frac{dx_D}{dS} \right)_{x_D} = 0.5$	= sharpness of separation
σ	= pole height
α	= relative volatility
n	= number of theoretical stages
H	= holdup
\bar{S}_σ	= ratio of the still pot contents plus holdup to charge
F	= value of maximum likelihood of the Fisher test
x_{c0}	= basic level for x_c
R_0	= basic level for R
E_0	= basic level for E
Δx_c	= interval change for x_c
ΔR	= interval change for R
ΔE	= interval change for E

ИЗВОД

ОПТИМАЛНО ПЛАНИРАЊЕ И АНАЛИЗА ЕКСПЕРИМЕНАТА У ДИСКОНТИНУАЛНОЈ ДЕСТИЛАЦИЈИ

ЈЕЛЕНКА Б. САВКОВИЋ-СТЕВАНОВИЋ

Технолошко-металурички факултет Универзитета у Београду, и.бр. 494, 11001 Београд

У овом раду је статистичка теорија оптималног планирања експеримената примењена на развијање оптималног математичког модела дисконтинуалне дестилације. Посматран је утицај промене састава шарже, рефлуксног односа као и молског удела одведеног дестилата на ефикасност раздвајања смеша у лабораторијској дестилационој колони са пуњењем. Испитивана је оштрина раздвајања и степен раздвајања узимајући у обзир ефекат задржавања. Анализирајући ове две функције циља нађени су оптимални услови раздвајања испитиваног система. При томе је, применом секвенцијалног планирања експеримената на бази највероватноснијих функција развијен „on line“ начин рада на дигиталном електронском рачунару.

(Примљено 21. децембра 1978)

REFERENCES

1. A. Rose, L. M. Welshans, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 668 (1940)
2. A. Rose, L. M. Welshans, *Ibid.*, **32**, 673 (1940)
3. A. Rose, *Ibid.*, **32**, 675 (1940)
4. R. L. Pigford, J. B. Tepe, C. J. Carrahan, *Ibid.*, **43**, 2592 (1951)
5. J. E. Hawkins, J. A. Brent, *Ibid.*, **43**, 2611 (1951)
6. F. J. Zuiderweg, *Chem.-Ingr-Techn.*, **25**, 297 (1953)
7. F. J. Zuiderweg, „*Laboratory Manual of Batch Distillation*“, Interscience, New York 1957
8. A. Weissberger, Editor, „*Technique of Organic Chemistry*“, Vol IV, John Wiley & Sons, New York 1968
9. M. J. Box, N. R. Draper, *Technometrics*, **13**, 731 (1971)
10. R. C. St. John, N. R. Draper, *Ibid.*, **17**, 15 (1975)
11. G. E. P. Box, H. L. Lucas, *Biometrika*, **46**, 77 (1959)
12. T. M. Murphy, *J. Chem. Eng.*, 168 (1977)
13. D. M. Himmelblau, „*Process Analysis by Statistical Methods*“, John Wiley & Sons, New York 1970
14. G. S. G. Beveridge, R. S. Schlechter, „*Optimization: Theory and Practice*“, McGraw-Hill Co., New York 1970
15. G. E. P. Box, K. B. Wilson, *J. Royal Stat. Soc.*, **B 13**, 1 (1951)
16. G. E. P. Box, J. S. Hunter, *Ann. Math. Stat.*, **28**, 195 (1957)
17. H. Sawistowski, W. Smith, „*Mass Transfer Process Calculations*“, John Wiley & Sons, New York 1963
18. P. Grossheinnig, *Chem.-Ingr-Techn.*, **45**, 416 (1973)
19. H. O. Hartley, „*Mathematical Methods for Digital Computers*“, ed. by A. Ralston and H. Wilf, John Wiley & Sons, New York 1962
20. R. A. Fisher, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **22**, 700 (1925).

NOTE — БЕЈЕРИКА

STUDIES OF THE JOSHI EFFECT AND ASSOCIATED CAPACITY CHANGES

JAGDISH PRASHAD

Chemistry Department, Meerut College, Meerut 25001, India

(Received 10 May 1977; in revised form 26 March 1979)

Abstract. The capacity of an ozonizer, a resultant of the two glass walls and the gas phase all considered in series, has been found to decrease with an increase in $+\% \Delta i$ irrespective of the methods employed to vary the individual values of $\% \Delta i$. The results have been explained on the basis of the anticipated double layer for $-\Delta i$ to predominate which introduces a serial capacity.

The Siemens type glass ozonizer in which the Joshi effect Δi , a photovariation of the discharge current, has been observed, is considered as three condensers in series¹, two due to the glass walls and the third due to the annular space filled with the experimental gas. When the gas breaks down as a dielectric due to the applied potential, it is still treated as a capacity but with a bypass resistance. The capacity of the system was predicted to change but an experimental verification yielded contradicting results². Prasad³ observed a decrease in the capacity with an increase in $-\% \Delta i$ due to aging. It was of interest therefore, to study the capacity variations associated with the changes in $\% \Delta i$ due to aging under a.c. and d.c. potentials, temperature variation, damped h.f. discharge and correlate the findings.

The present investigations were carried out in a 5 cm long glass ozonizer filled with mercury vapour in contact with a globule of mercury at the bottom and a sealed 'degassed' glass sleeve tube (sleeve separation = 120 mm) containing neon ($p_{\text{Ne}}=3.7$ mm, 25°C) as reported earlier^{4,5}.

The capacity of the system was measured by a heterodyne apparatus — the beats being observed on the screen of an electron tube. The capacities due to leads were eliminated by firm connections with thick wires and

fixing the discharge tube unchanged throughout. The tube was connected alternately to the capacity bridge and the H.T. source through a mercury commutator. The uncertainty in the measurements was determined by the repeated measurement of the capacity of the discharge tube on remaking the connections and varying the capacity by measurement in the experiments above this uncertainty only was considered.

The capacity was measured before every $(V-i)_{D,L}$ characteristic and noted at its end in each of the following experiments:

(a) When a mercury vapour ozonizer was 'aged' — exposure to discharge at a fixed applied potential, with 50 Hz a.c. and d.c. potentials at twice the respective threshold potential V_m . The d.c. potential, obtained by rectifying and smoothing the stepped up a.c., gave an almost straight line on the oscillograph.

(b) When a degassed neon sleeve tube was maintained at various temperatures in the range of 25 to 250°C .

(c) When an inactive degassed neon sleeve tube was subjected to damped h.f. discharge.

The results of the present investigations have revealed that:

(i) The capacity of the system has decreased with an increase of $-\% \Delta i$ and increased with an increase of $+\% \Delta i$ irrespective of the method employed to set the condition.

(ii) The capacity has decreased and attained a stationary value when $-\% \Delta i$ increased to saturation in a mercury vapour ozonizer aged with a.c. and d.c. potentials; this period was an hour with 50 Hz and 6 hours with d.c.

The adsorbed layer has high inductive capacity⁶ which is in series with the glass wall. Exposure to damped h.f. discharge obtained from a hand spark coil and also to temperature rise resulted in the removal of these wall gases resulting in an increase of

+ Δi . The removal of the gases eliminated a serial capacity and the total capacity increased.

In terms of the double layer theory⁴, Δi is a manifestation of the retarding influence on the photoelectrons. When a tube is subjected to a.c. potentials, the double layer gets stabilized in an increase of $-\Delta i$ while the same decreases the capacity by introducing a serial capacity. The polarization with the low frequency a.c. discharge facilitates the early stabilization while with d.c. potential the positive end moved towards the cathode finally getting neutralized on it but gets renewed

regularly. This explains the short period of aging for the saturation of both $-\Delta i$ and the capacity. When the double layer is well defined, the capacity and $-\Delta i$ attained saturation, the former decreasing. The electron population that exhibited Δi is also favourable for the decrease of capacity⁷. The increase in the capacity of the glass walls either contributes or is overcome by other more prominent changes⁸.

Acknowledgement: Thanks are due to V. Subrahmanyam for his valuable suggestions.

ИЗВОД

ИЗУЧАВАЊЕ ЈОШИЈЕВОГ ЕФЕКТА И ПРОМЕНЕ КАПАЦИТЕТА ВЕЗАНИХ СА ЊИМЕ

ЈАГДИШ ПРАШАД

Одсек за хемију, Мируџи колеџ, Мируџи, Индија

Нађено је да капацитет озонизатора, који је резултатна двају стаклених зидова и гасне фазе у серији, опада са повећањем вредности $+\Delta i$. Овај је ефекат независан од методе употребљене за мењање поје-

диначних вредности Δi . Резултати су објашњени на основу претпостављеног дво-струког слоја, тако да $-\Delta i$ доминира и уноси серијски везани капацитет.

(Примљено 10. маја 1977; ревидирано 26. марта 1979)

REFERENCES

1. S. R. Mohanty, *J. Sci. Ind. Res. (India)*, **13B**, 467 (1954)
2. K. Rao, *Proc. Indian Sci. Cong.*, Part III, Phys. Sec., Abst. 19 (1946)
3. B. N. Prasad, *Ph. D. Thesis*, Banaras Hindu University, Banaras (1949)
4. J. Prashad, *Ciencia Cult. (Sao Paulo)*, in press
5. J. Prashad, *Acta Ciencia Indica*, **1**, 273 (1975)
6. A. Schuster, *Phil. Mag.*, **29**, 197 (1890)
7. S. R. Khastgir, N. Alam, *Indian J. Phys.*, **17**, 204 (1943)
8. A. E. Sandstrom, *Phil. Mag.*, **37**, 347 (1946).

ОБАВЕШТЕЊЕ АУТОРИМА

На последњем састанку Савета и Редакционог одбора Гласника одлучено је да се **прегледни чланци** више не штампају као до сада, у посебној свесци 11, већ да се укључују у редовне свеске по редоследу пријема.

Пропозиције остају исте као и до сада, тј. да штампали текст не пређе 16 страница. Орјентације ради: однос штампане странице и странице куцане двоструким проредом је отприлике 1:1,75. Треба узети у обзир и простор који ће заузети слике и таблице, ако их има.

Редакциони одбор

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

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

L'abonnement annuel à la revue est 50,00 \$ U. S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga“, B. p. 36, 11001 Belgrade, Yougoslavie

The Bulletin de la Société chimique Beograd publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 50.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga“, P. O. Box 36, 11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемичког друштва Београд“ публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 50 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Югословенска книга“, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, 11001 Beograd

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIC

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, V. MIĆOVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PU TANOV, S. RADOSAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFA NOVIĆ, 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, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VBLIČKOVIĆ

Editeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnegie, B. p. 462, YU-11001 Belgrade

САДРЖАЈ

*Д. Бијелић, М. Ј. Гашић и З. Бармаји: Оксидација полицикличних ацетокси-кетона помоћу перкиселина	393
*З. Бармаји и М. С. Гашић: Структурна анализа седмочланих лактола помоћу ¹ H нуклеарне магнетне резонанције	399
*Д. Јеремић, В. Вајс, Ј. Бићеловић и С. Милосављевић: Масени спектри цикличних ацетала. I. Премештања водоника код 2-етил-5-метил-1,3-диоксана	405
*Ж. Чековић и И. Табаковић: Анодна оксидација 2-фенилетанола и 3-фенилпропанола	409
*Р. Р. Аджић, М. Хофман, Д. М. Дражић и А. Р. Деспић: Оксидација формијата на платинској електроди модификованој адатомима страних метала	417
*В. Н. Николић, В. М. Самац и А. А. Мук: Деривати пиразол-азо-хромотропне киселине. II. Спектрофотометријско испитивање 2-(-2-пиразолин-5-илазо)-хромотропне киселине	425
А. Б. Буќановић, К. Р. Велашић, Т. С. Трговица и З. В. Радовић: Спектрофотометријско одређивање титана(IV) помоћу коменаминске киселине	435
Ж. Д. Живковић: Кинетика процеса термичког разлагања боксита хидраргилитног и бемитног типа	441
*М. А. Сехејта, Г. А. Миловановић и Т. Ј. Јањић: Кинетичко одређивање антибиотика из групе тетрациклина	447
*Ј. Б. Савковић-Стевановић: Оптимално планирање и анализа експеримената у дисконтинуалној дестилацији	453
*Ј. Прашад: Изучавање Јошијевог ефекта и промене капацитета везаних са њиме (Белешка)	461
Обавештење ауторима	463

*На страном језику

CONTENTS

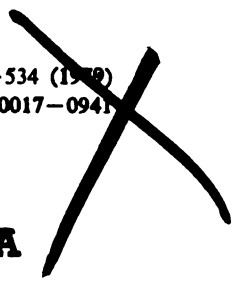
D. Bijelić, M. J. Gašić, and Z. Đarmati: Peroxy acid oxidation of polycyclic acetoxy-ketones	393
Z. Đarmati and M. J. Gašić: Structural analysis of 7-membered ring lactols by proton NMR spectroscopy	399
D. Jeremić, V. Vajs, J. Bičelović, and S. Milosavljević: Mass spectra of cyclic acetals. I. Hydrogen rearrangements of 2-ethyl-5-methyl-1,3-dioxan	405
Ž. Čeković and I. Tabaković: Anodic oxidation of 2-phenylethanol and 3-phenylpropanol	409
R. R. Adžić, M. Hofman, D. M. Dražić, and A. R. Despić: Oxidation of formates on a platinum electrode modified by foreign metal adatoms	417
V. N. Nikolić, V. M. Samac, and A. A. Muk: Pyrazole-azo-chromotropic acid derivatives. II. Spectrophotometric investigation of 2-(-2-pyrazolin-5-ylazo)-chromotropic acid	425
*A. B. Đukanović, K. R. Velašević, T. S. Trtica, and Z. V. Radović: Spectrophotometric determination of Ti(IV) by comenamic acid	435
*Ž. D. Živković: Kinetics of the process of thermal decomposition of bauxites of hydrargillite and boehmite types	441
M. A. Sekheta, G. A. Milovanović, and T. J. Janjić: Kinetic determination of antibiotics of the tetracycline group	447
J. B. Savković-Stevanović: Optimal design and analysis of batch distillation experiments	453
J. Prashad: Studies of the Joshi effect and associated capacity changes (Note)	461

*In Serbo-Croatian with English abstracts

Phys. Sci.
QD
1
S'77

GHDBAX 44 (7) 465-534 (1980)
YU-ISSN 0017-0941

Srpsko hemijsko društvo



DOCUMENTA CHEMICA JUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

BEOGRAD

КЊИГА 44 VOLUME

СВЕЦКА 7 NO

PHYSICAL SCIENCE
MAR 11 1980
LIBRARY



1979

Гласник Хемиског друштва Београд је гласило Српској хемиској друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитетâ у Београду, Новом Саду и Крајини и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део широкова издавања часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне швересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемиског друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 80,00 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 400,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

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

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈАНЦ, А. ВАЉИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРА-
ЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОЊИЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК,
М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЉИЋ,
А. СТОЈЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОШИЋ, М. БЕЛАН и В. ШЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемиско друштво, Карнегијева 4/III, п.пр. 462, 11001 Београд

ИСТРАЖИВАЊЕ СТРУКТУРЕ МОЛЕКУЛСКИХ СПЕКТАРА
ПОМОЋУ *AB INITIO* МЕТОДЕ

МИЉЕНКО ПЕРИЋ

*Институт за физичку хемију Природно-математичкој факултету у Београду,
Студентски пут 16, 11000 Београд*

(Примљено 6. јуна 1979)

I. Теоријске основе *ab initio* методе

- I. A. Born-Oppenheimer-ова апроксимација
- I. B. Метода самоусаглашеног поља
- I. C. Метода интеракције конфигурација
- I. D. Примјена теорије група у SCF и CI методи
- I. E. Рјешавање нуклеарне Schrödinger-ове једначине

II. Преглед истраживања структуре молекулских спектра помоћу *ab initio* SCF+CI методе

- II. A. Молекул N_2H_2 (N_2D_2)
- II. B. Двоатомски молекули
- II. C. Трoатомски молекули
- II. D. Вишеатомски молекули

Ab initio метода је најегзатктнији од низа теоријских поступака помоћу којих је могуће добити информације о структури молекула. Она у ствари представља скуп метода (SCF, CI, . . .) којима је заједничко да се при рјешавању Schrödinger-ове једначине молекула не користе никакви емпиријски параметри, већ се као једини почетни подаци захтијевају масе атома који конституишу молекул и укупан број електрона.

Цијена егзактности је гломазан рачун који искључује могућност рада без рачунских машина великог капацитета. У циљу свођења рачунског времена у неке разумне оквири, при практичном извођењу *ab initio* рачуна обично се прихватају извјесне апроксимације, базиране на физичком расуђивању (занемаривање релативистичких ефеката, Born—Oppenheimer-ова апроксимација, . . .) или условљене могућностима рачунара (развијање таласних функција у базисима коначних димензија, . . .). Посљедица је да резултати теоријских истраживања по тачности у правилу заостају за експерименталним. У зависности од циља (односно тачности) који се жели постићи, ступа се при примјени *ab initio* методе у компромисе различитог степена, што доводи до постојања различитих стилова рада у оквиру ове методе. Ако се третирају најједноставнији системи (нпр. H_2), могуће је постићи тачност која је упоредива са експерименталном; при рачунањима са великим молекулима, грешке су знатно веће; за интерпретацију неких експерименталних резултата довољни су рачуни мањег обима (нпр. уз примјену само SCF-ме-

тоде при рачунању електронских енергија), док успјешно објашњење других захтијева примјену суптилнијих рачунских техника (нпр. CI) уз урачунавање финијих ефеката (нарушавања Born—Oppenheimer-ове апроксимације, спин-орбитна спрега, . . .).

Преглед различитих могућности примјене *ab initio* методе дат је у чланку 1. У овом напису ограничићемо се на приказ резултата теоријског истраживања структуре молекулских спектра. Основна сврха рачуна при том није постизање „спектроскопске тачности“ одређивања положаја трака и расподјеле интензитета, већ омогућавање једнозначне интерпретације и предвиђања експерименталних резултата. Показало се, међутим, да је *ab initio* једина од теоријских метода која пружа изгледе за остваривање чак и овог скромнијег циља.

У првом дијелу овог написа приказане су теоријске основе *ab initio* методе. У другом дијелу дат је преглед теоријских радова на истраживању структуре молекулских спектра. Избор радова који треба да илустрију могућности *ab initio* методе, да објасни и предвиди структуру спектра, извршен је без претензија да буде свеобухватан — приказани су искључиво радови групе за теоријску хемију Универзитета у Бону у којој је аутор овог написа радио двије године (1975—76.), а и после тога наставио интензивну сарадњу.

1. ТЕОРИЈСКЕ ОСНОВЕ *AB INITIO* МЕТОДЕ

A. Born—Oppenheimer-ова апроксимација

Проблем израчунавања енергетских нивоа једног молекула са S језгара и N електрона своди се на рјешавање одговарајуће Schrödinger-ове једначине:

$$H_T \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}) \quad (1)$$

Укупна таласна функција Ψ зависи од координата (просторних и спинских) свих електрона $\{\mathbf{r}_e\}$ и језгара $\{\mathbf{R}\}$. Хамилтонијан H_T има облик:

$$H_T = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^S \frac{\Delta_k}{m_k} - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \Delta_{\mu} - \sum_{\mu} \sum_k \frac{Z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{k < l}^S \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} = T_n + T_e + V_{en} + V_{nn} + V_{ee}.$$

Израз за H_T написан је у атомским јединицама ($m_e=1$, $e=1$, $\hbar=1$). Електрони су означени грчким, језгра латинским словима. m_k , Z_k представљају масу, односно наелектрисање k -тог језгра, $r_{\mu k}$ је растојање μ -тог електрона од k -тог језгра итд. Хамилтонијан (2) одговара нерелативистичкој апроксимацији — изостављен је члан који описује спин-орбитну интеракцију јер условљава релативно мале енергетске корекције. Утицај спина на енергетске нивое урачунава се индиректно, правилним симетризовањем таласне функције.

Егзактно рјешење једначине (1) постоји само за најједноставније системе (H-атом, H₂⁺-јон). У свим осталим случајевима, рјешавање Schrödinger-ове једначине повезано је са усвајањем извјесних апроксимација. Централно мјесто међу њима заузима Born—Oppenheimer-ова апроксимација^{2,3} која базира на чињеници да се због знатно веће масе, језгра крећу много спорије од електрона, тако да се рјешавање Schrödinger-ове једначине која описује кретање електрона може вршити сматрајући да језгра при том мирују у одређеним положајима. Укупна таласна функција представља се у облику

$$\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}) = \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}_e) \cdot \varphi(\mathbf{R}) \quad (3)$$

при чему $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}_e)$ представља електронску таласну функцију која за фиксиран положај језгара \mathbf{R} зависи само од координата електрона (тј. $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}_e)$ параметарски зависи од координата језгара) и представља рјешење једначине

$$(T_e + V_{ee} + V_{er} + V_{nn}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}_e) = E_{\mathbf{R}}^e \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}_e) \quad (4)$$

са хамилтонијаном који се од тоталног хамилтонијана (2) разликује за члан $T_n \cdot \varphi(\mathbf{R})$ је нуклеарна таласна функција која описује кретања језгара. Уврштавањем израза (3) за $\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{R})$ у (1) уз узимање у обзир релације (4) и изједначавањем извода електронске таласне функције по координатама језгара $\partial \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}_e) / \partial \mathbf{R}$ и $\partial^2 \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}_e) / \partial \mathbf{R}^2$ са нулом, што представља математички израз Born—Oppenheimer-ове апроксимације, добива се⁴:

$$(T_n + E_{\mathbf{R}}^e) \varphi(\mathbf{R}) = \epsilon \varphi(\mathbf{R}). \quad (5)$$

Према томе, кретање језгара описује се ефективним хамилтонијаном у којем улогу потенцијала игра електронска енергија. Да би се ријешила Schrödinger-ова једначина (1) у Born—Oppenheimer-овој апроксимацији, потребно је, дакле, прво ријешити електронску једначину (4) за низ положаја језгара, представити затим $E_{\mathbf{R}}^e$ у виду погодне аналитичке функције од \mathbf{R} , уврстити тај израз у (5) и ријешити на крају нуклеарну једначину (5).

Иако се Born—Oppenheimer-ова апроксимација користи у већини рачунања, постоји низ случајева у којима услови њене примјенљивости нису испуњени (нпр. код „пресецања“ електронских кривих, код Renner—Teller-овог ефекта итд.). Начини рјешавања ових општијих проблема приказани су, поред осталих, и у радовима 5—14.

У даљем току овог написа ограничићемо се на случајеве када је Born—Oppenheimer-ова апроксимација прихватљива.

V. Метода самоусаглашеног њоља

Основу за рјешавање електронске Schrödinger-ове једначине (4) чини Hartree—Fock-ова метода самоусаглашеног поља (SCF - self consistent field-method)^{15,16}. Полази се од претпоставке да се довољно реалистичан опис система може постићи замјеном стварних интеракција између електрона интеракцијама сваког појединог електрона са усредњеним пољем које про-

изводи осталих $N-1$ електрона. Тиме се вишеелектронски проблем своди на низ једноелектронских.

Метод самоусаглашеног поља базира на примјени варијационог принципа, према којем је приближну енергију система могуће наћи из услова да варијација очекиване вриједности енергије

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (6)$$

буде једнака нули. Φ представља приближну таласну функцију система која се обично представља у облику функције неких параметара или линеарне комбинације погодних одабраних базисних функција, па се из услова $\delta E = 0$ налазе оптималне вриједности тих параметара, односно коефицијената развоја. При избору облика Φ треба водити рачуна о два фактора: пробна функција Φ мора бити довољно флексибилна тако да омогући налажење добре апроксимације за егзактну таласну функцију ψ ; треба да омогући што лакше рјешавање проблема $\delta E = 0$. Може се показати да је енергија основног стања израчуната из (6) увијек виша од егзактне енергије (која би се добила коришћењем егзактне таласне функције ψ при чему би (6) било еквивалентно Schrödinger-овој једначини), што служи као важан критеријум при упоређивању резултата добивених коришћењем различитих пробних функција.

У Hartree—Fock-овој методи, кретање i -тог електрона одређено је спинорбиталом $u_i(\mathbf{r}, \mathbf{s})$ која се обично представља у облику производа просторне функције $\varphi_i(\mathbf{r})$ и спинске функције $\sigma_i(\mathbf{s})$:

$$u_i(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \varphi_i(\mathbf{r}) \sigma_i(\mathbf{s}). \quad (7)$$

По аналогији са системом у коме би се електрони кретали независно један од другог, укупна електронска таласна функција молекула представља се у облику производа једноелектронских синорбитала. При том треба водити рачуна о чињеници да су електрони идентичне честице и да таласна функција за N -електронски систем мора бити антисиметрична у односу на пермутације електрона по спинорбиталама (Pauli-јев принцип.) Једноставан производ од N -спинорбитала¹⁵ не задовољава овај услов, али га испуњава функција

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(1) u_2(1) \dots u_N(1) \\ u_1(2) u_2(2) \dots u_N(2) \\ \vdots \\ u_1(N) u_2(N) \dots u_N(N) \end{vmatrix} \quad (8)$$

$(\mathbf{r}_i) \equiv (i)$

која се назива Slater-овом детерминантом. У развијеном облику (8) представља суму од $N!$ производа од којих сваки одговара једној одређеној дистрибуцији електрона по спинорбиталама. Претпостављамо да спинорбитале чине ортонормирани скуп; фактор $1/\sqrt{N!}$ уведен је да би и Slater-ова детерминанта била нормирана.

В.1. Системи са затвореним љускама

За системе са парним бројевима електрона који су распоређени по два (један са спином $+1/2$, други са $-1/2$) у $N/2$ просторних орбитала $\varphi_1 \dots \varphi_{N/2}$ (системи са затвореним љускама), последице интеграције по спинским координатама*, за очекивану вриједност енергије (6) добива се израз

$$\langle E \rangle = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle h_i \rangle + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}) \tag{9}$$

гдје је

$$\langle h_i \rangle = \langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta_\mu - \sum_{k=1}^S \frac{Z_k}{r_{\mu k}} \right| \varphi_i \rangle \tag{10}$$

$$J_{ij} = \langle \varphi_i(\mu) \varphi_j(\nu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \varphi_i(\mu) \varphi_j(\nu) \rangle \tag{11}$$

$$K_{ij} = \langle \varphi_i(\mu) \varphi_j(\nu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \varphi_j(\mu) \varphi_i(\nu) \rangle. \tag{12}$$

$\langle h_i \rangle$ је очекивана вриједност једноелектронског оператора h_i који представља кинетичку енергију електрона i и његову интеракцију са свим језгрима. J_{ij} је Coulomb-ов интеграл и представља електростатичко одбијање „облака“ наелектрисања $|\varphi_i|^2$ и $|\varphi_j|^2$. Интеграл K_{ij} нема класичну аналогију и последица је симетризације таласне функције. Треба уочити да се за разлику од израза (2), сумирање у (9) врши не по електронима, већ по просторним орбиталама и да су сумациони индекси у последњем члану (9) међусобно независни.

Облик просторних орбитала φ_i налазимо варирањем израза (9) уз услов да се орбитале мијењају тако да остају непрекидно ортонормиране. Овим поступком добива се скуп од $N/2$ међусобно спрегнутих једначина

$$F \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \tag{13}$$

које се називају Hartree–Fock-овим једначинама. F је Fock-ов оператор:

$$F = h_\mu + \sum_j (2J_j - K_j) \tag{14}$$

при чему је

$$h_\mu = -\frac{1}{2} \Delta_\mu - \sum_k \frac{Z_k}{r_{\mu k}} \tag{15}$$

* Интеграција по спинским координатама је могућа јер нерелативистички хамилтонијан (2) не дјелује на спинске функције.

док су J_j и K_j Coulomb-ов оператор, односно оператор измјене, дефинисани преко орбитала φ_i :

$$J_i(\mu) \varphi_j(\mu) = \langle \varphi_i(\nu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \varphi_i(\nu) \rangle \varphi_j(\mu) \quad (16)$$

$$K_i(\mu) \varphi_j(\mu) = \langle \varphi_i(\nu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \varphi_j(\nu) \rangle \varphi_i(\mu). \quad (16)$$

Како оператори J_j и K_j , а тиме и F , зависе од рјешења Hartree—Fock-ових једначина, (13) представља проблем „псеудосвојствених“ вриједности. Због тога је при рјешавању Hartree—Fock-ових једначина потребно примијенити итеративни поступак: узме се неки почетни скуп орбитала $\varphi^{(0)}_1 \dots \varphi^{(0)}_{N/2}$, помоћу њих конструише Fock-ов оператор (14), затим ријешити систем једначина (13) чиме се добија нови скуп орбитала $\varphi^{(1)}_1 \dots \varphi^{(1)}_{N/2}$ са којима се поступак понавља. Овај циклуски процес се води до самоусаглашавања — до тренутка када се скупови орбитала генерисаних у двије узастопне итерације више битно не разликују.

На основу Коортман-ове теореме¹⁷ слиједи да „својствене вриједности“ ϵ_i проблема (13) представљају јонизационе потенцијале одговарајућих орбитала φ_i . Укупна енергија молекула једнака је збиру очекиваних вриједности једноелектронских оператора h_μ и ових својствених вриједности ϵ_i :

$$E = \sum_{i=1}^{N/2} (\langle h_i \rangle + \epsilon_i). \quad (17)$$

В.2. Системи са отвореним љускама

У случају примјене SCF методе на молекуле који садрже и љуске за-посједнуте са једним електроном (отворене љуске), настаје низ тешкоћа. Таква стања се не могу описати само једном, већ линеарном комбинацијом од неколико Slater-ових детерминанти. Показује се да је тада варирањем израза за очекивану вриједност енергије немогуће директно извести систем једначина типа (13) јер се матрица Lagrange-ових мултипликатора* λ_{ij} не може никаквом унитарном трансформацијом превести у дијагоналну матрицу „својствених вриједности“ ϵ_i као код система који садрже искључиво затворене љуске. SCF метода за системе са отвореним љускама развијена је у радовима 18 и 19. Roothaan¹⁸ је дефинисањем Coulomb-ових оператора и оператора измјене који повезују отворене и затворене љуске успио да изведе једначине које формално имају облик (13). Међутим, тада „својствене вриједности“ ϵ_i немају више једноставну физичку интерпретацију, а укупна енергија молекула налази се по формули знатно компликованијој од (17).

* Појава Lagrange-ових мултипликатора последица је захтјева за ортонормираношћу орбитала φ_i .

B.3. Roothaan-ова LCAO-MO SCF метода

При скицирању извођења Hartree–Fock-ових једначина речено је да се варирањем орбитала φ_i налази такав оптималан скуп који доводи до минимума очекиване вриједности енергије. При том није било спецификовано који су параметри у њима подложни варирању. Од начина рјешавања Hartree–Fock-ових једначина за молекуларне системе, највећу популарност ужива Roothaan-ова метода²⁰. По њој се молекулске орбитале φ_i развијају по базису који чине орбитале атома, конституената молекула χ_p :

$$\varphi_i = \sum_{p=1}^m c_{pi} \chi_p. \tag{18}$$

Образовањем Slater-ове детерминанте из молекулских орбитала (18), добива се у случају система са затвореним љускама за очекивану вриједност енергије:

$$E = 2 \sum_i \sum_{pq} c_{ip} c_{iq} h_{pq} + \sum_{ij} \sum_{pqrs} c_{ip} c_{iq} c_{jr} c_{js} \cdot [2 \langle pq | g | rs \rangle - \langle pq | g | sr \rangle] \tag{19}$$

$$h_{pq} \equiv \langle \chi_p | h_\mu | \chi_q \rangle$$

$$\langle pq | g | rs \rangle \equiv \langle \chi_p(\mu) \chi_q(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \chi_r(\mu) \chi_s(\nu) \rangle$$

$$\langle pq | g | sr \rangle \equiv \langle \chi_p(\mu) \chi_q(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \chi_s(\mu) \chi_r(\nu) \rangle$$

На начин аналоган ономе код извођења Hartree–Fock-ових једначина, при чему као варијационе параметре схватамо коефицијенте c_{pi} , добивају се Roothaan-ове једначине:

$$\sum_q c_{iq} F_{pq} = \sum_j E_{ji} c_{jq} S_{pq} \quad i = 1, \dots, m \tag{20}$$

$$(S_{pq} \equiv \langle \chi_p | \chi_q \rangle).$$

При том је

$$F_{pq} = h_{pq} + \sum_{rs} P_{rs} \left[\langle pq | g | rs \rangle - \frac{1}{2} \langle pq | g | sr \rangle \right] \tag{21}$$

Roothaan-ов оператор у матричној форми. $P_{rs} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{ir} c_{is}$ назива се редом везе. Да бисмо нашли оптималне коефицијенте c_{ij} потребно је ријешити секуларну једначину:

$$\begin{bmatrix} F_{11} - E S_{11} & F_{12} - E S_{12} & \dots & F_{1m} - E S_{1m} \\ F_{21} - E S_{21} & F_{22} - E S_{22} & \dots & F_{2m} - E S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{m1} - E S_{m1} & F_{m2} - E S_{m2} & \dots & F_{mm} - E S_{mm} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_m \end{bmatrix} = 0 \quad (22)$$

Нетривијална рјешења хомогеног система једначина (22) постоје само ако је детерминанта система $\det |F - E S|$ једнака нули. Из овог услова добијају се својствене вриједности E_1, E_2, \dots, E_m , а уврштавањем сваке од њих у систем (22) одговарајући скуп коефицијената $c_{1i}, c_{2i}, \dots, c_{mi}$ који одређују координирајуће молекулске орбитале.

На основу форме Roothaan-овог оператора (21) слиједи да он зависи од рјешења проблема (преко коефицијената c_{ij}) што упућује на итеративни поступак рјешавања Roothaan-ових једначина.

Ако би се користио комплетан (бесконечнодимензионалан) базис од атомских орбитала, са молекулским орбиталама типа (18) постигла би се најнижа могућа енергија у оквиру SCF-методе. Пошто, међутим, број атомских орбитала одређује димензије секуларне једначине (22), јасно је да базис мора бити коначан и по могућности што мањи. Због важности коју има при рјешавању Hartree—Fock-ових једначина, истраживању карактеристика различитих типова АО-базиса посветио се велики број аутора. Систематска студија овог проблема може се наћи у монографији 21.

Најчешће се користе два типа атомских орбитала: Slater-ове (STO) и Gauss-ове (GTO). Радијална форма Slater-ових орбитала $r^{n-1} \exp(-\xi r)$ слична је као код водоничних орбитала; n је главни квантни број, а ξ експонент који се оптимизира за сваки поједини атом²². Ангуларна зависност добија се множењем са сферним хармоницима $Y_{l,m}(\vartheta, \phi)$. Употребу Gauss-ових функција први је сугерисао Boys²³. Атомске орбитале се могу представити у облику $x^p y^q z^s \exp(-\xi r^2)$ при чему се различите ангуларне зависности постижу избором различитих комбинација бројева p, q и s . Правилна ангуларна зависност може се постићи и образовањем линеарних комбинација Gauss-ових функција (нпр. $N\{\exp[-\alpha(r-r_0)^2] - \exp[-\alpha(r+r_0)^2]\}$ за p_x атомску орбиталу). Slater-ове орбитале боље апроксимирају егзактне атомске орбитале у близини језгра; предност GTO је у томе што је помоћу њих много лакше израчунати интеграле који се јављају у SCF-рачуноу.

Базис минималне величине добија се када се свакој окупираној орбитали (са различитим n и l) атома који конституишу молекул, придружи по једна STO. Овакав базис показао се недовољно флексибилним при молекулским SCF-рачунањима јер су атомске орбитале оптимизирани за индивидуалне атоме и тако мање погодне за молекуле који се одликују знатно комплекснијом, несиметричном расподјелом наелектрисања. Знатно бољи резултати постижу се удвостручавањем величине базиса у односу на минимални базис („double-zeta basis“); добијају се енергије блиске Hartree—Fock-овом лимиту. Roetti и Clementi²⁴ су конструисали double-zeta базисе са оптимизираним експонентима за функције основног стања свих атома од He од Xe.

Whitten²⁵ и Dunning²⁶ су конструисали базисе од GTO еквивалентне double-zeta скуповима Slater-ових орбитала. Знатна уштеда рачунског времена уз небитно смањење флексибилности може се постићи „контракцијом“ функција оригиналног базиса од GTO у низ линеарних комбинација са фиксираним коефицијентима^{26,27}. Ради бољег описивања хемијских веза користе

се често и „поларизационе“ функције центриране између атома, а за реалније репродуковање расподеле наелектрисања у јако ексцитованим стањима функције са малим експонентима²⁸⁻³⁰ (Rydberg-ове функције).

Рјешавањем секуларне једначине (20) добива се m својствених вриједности и одговарајућих таласних функција. Енергија основног стања у SCF-методи добива се распоређивањем електрона у најниже расположиве орбитале. Како је $m \geq N/2$, извјестан број орбитала остаје празан; оне се називају виртуелним орбиталама и играју важну улогу код примјене методе интеракције конфигурација.

C. Метода интеракције конфигурација

Помоћу SCF методе могуће је израчунати укупну енергију молекула са релативном грешком реда величине 1%. Овакви резултати задовољавају у извјесном броју случајева (када нас интересује геометрија молекула, расподела наелектрисања, релативни распоред електронских стања итд.). Међутим, за интерпретацију спектра у којима се манифестују енергетске разлике између појединих електронских стања, а оне су такође реда величине 1% у односу на апсолутне енергије, резултати добивени примјеном SCF методе обично су недовољно поуздани. SCF методом се на нееквивалентан начин третирају интеракције парова електрона са истим и различитим спином — првима се не дозвољава налажење на истом мјесту (посљедица антисиметризовања таласне функције), што је узрок систематске грешке чије је мјерило корелациона енергија, дефинисана као разлика између егзактне својствене вриједности хамилтонијана и његове очекиване вриједности у Hartree—Fock-овој апроксимацији. Корелациона енергија различита је за различита стања молекула — обично је највећа за основно стање (са затвореним љускама), тако да SCF-метода најчешће даје исувише мале енергетске разлике између електронских стања. Зато су развијене методе помоћу којих је могуће редуковати корелациону грешку или постићи уједначен третман (тј. једнаку корелациону грешку) за електронска стања од интереса.

Од ових метода најчешће се користи метода интеракције конфигурација (CI)³¹. Показало се, наиме, да се битно побољшање енергије може постићи ако се таласна функција молекула представи не у облику једне*, већ линеарне комбинације од више Slater-ових детерминанти**. Свака од ових детерминанти одговара једној одређеној дистрибуцији електрона по расположивим орбиталама, односно једној конфигурацији. Према томе, таласну функцију молекула представљамо у облику

$$\xi = \sum_{k=1}^M \gamma_k D_k \quad (23)$$

гдје D_k представља Slater-ову детерминанту придружену k -тој конфигурацији. Налажењем очекиване вриједности егзактног хамилтонијана (2) са

* Односно неколико детерминанти код система са отвореним љускама.

** У терминима варијационог принципа, то одговара проширењу функционалног простора у којем је дефинисана таласна функција молекула.

таласном функцијом (23) и изједначавањем варијације тог израза са нулом (коэффициенти γ_k су варијациони параметри), добива се секуларна једначина*:

$$\begin{bmatrix} \langle D_1 | H | D_1 \rangle - E & \langle D_1 | H | D_2 \rangle & \dots & \langle D_1 | H | D_M \rangle \\ \langle D_2 | H | D_2 \rangle & \langle D_2 | H | D_2 \rangle - E & & \langle D_2 | H | D_M \rangle \\ \vdots & & & \\ \langle D_M | H | D_1 \rangle & \langle D_M | H | D_2 \rangle & & \langle D_M | H | D_M \rangle - E \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \gamma_1 \\ \gamma_2 \\ \vdots \\ \gamma_M \end{bmatrix} = 0 \quad (24)$$

чијим се рјешавањем налазе енергије електронских стања молекула.

Slater-ова детерминанте D_k могу се конструисати помоћу орбитала добијених SCF-рачуном. Ако се жели нпр. побољшати енергија основног стања молекула, поред Slater-ове детерминанте, која одговара случају када су електрони смјештени у најниже расположиве SCF орбитале, користимо у развоју (23) и оне које одговарају конфигурацијама у којима електрони заузимају и различите виртуелне орбитале. Сада се сусрећемо са основним проблемом методе интеракције конфигурација: број могућих конфигурација је практично неограничен и узимање свих њих у обзир учинило би рјешавање секуларне једначине (24) неизводљивим. Ако се нпр. као базис користи m просторних орбитала (односно m атомских орбитала у Roothaan-овој методи) за молекула са N електрона, укључивање свих могућих конфигурација (потпуни CI-рачун), довело би до секуларне једначине (24) реда (2^m) . За нпр: $m=50$ и $n=10$, што би одговарало једном уобичајеном рачуну за H_2O , број могућих конфигурација био би $6,28 \cdot 10^{19}$. Зато је највећи проблем при примјени CI-методе наћи начин да се не жртвујући много од ефекта снижавања енергије, сведе рачунско вријеме на разумну мјеру.

Прије свега, треба примјетити да су многи матрични елементи који фигуришу у секуларној једначини (24) једнаки нули. Ако се сви матрични елементи сврстају у четири групе:

A: D_p и D_q су идентичне детерминанте

B: D_p и D_q се разликују за једну спинорбиталу: $u_I \in D_p$; $u_L \in D_q$

C: D_p и D_q се разликују за двије спинорбитале: $u_I, u_J \in D_p$; $u_L, u_M \in D_q$

D: D_p и D_q се разликују за три или више спинорбитала

налазимо да је 4:

$$A: H_{pq} = \sum_{i=1}^N x_i + \sum_{I=J}^N (\langle IJ | g | IJ \rangle - \langle IJ | g | JI \rangle)$$

$$B: H_{pq} = \beta_{IL} + \sum_{J=I,L} (\langle IJ | g | LJ \rangle - \langle IJ | g | JL \rangle) \quad (25)$$

$$C: H_{pq} = \langle IJ | g | LM \rangle - \langle IJ | g | ML \rangle$$

$$D: H_{pq} = 0$$

* Претпостављено је да су спинорбитале нормиране и узајамно ортогоналне -- тада исто важи и за Slater-ове детерминанте конструисане помоћу њих.

уз ознаке :

$$I \equiv u_I \quad \alpha_I \equiv \langle I | h | I \rangle \quad \beta_{IL} \equiv \langle I | h_\mu | L \rangle$$

$$\langle IJ | g | JI \rangle \equiv \langle u_I(\mu) u_J(\nu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| u_J(\mu) u_I(\nu) \rangle$$

$$\langle IJ | g | IJ \rangle \equiv \langle u_I(\mu) u_J(\nu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| u_I(\mu) u_J(\nu) \rangle.$$

Даље, ако су детерминанте конструисане од Hartree–Fock-ових орбитала, на основу Brillouin-ове теореме³² слиједи да су сви матрични елементи типа В једнаки нули.*

Постоје два основна начина за редуковање димензија секуларне једначине (24).

Први се састоји у смањењу броја молекулских орбитала које се користе за конструисање детерминати. То се може постићи смањењем базиса атомских орбитала (ако се SCF-рачун изводи по Roothaan-овој схеми), што из раније наведених разлога није најсретније рјешење. Број могућих конфигурација може се редукovati и образовањем непромјенљивог језгра од двоструко запосједнутих енергетских најдубљих орбитала и потпуним одбацивањем из разматрања неких највиших виртуелних орбитала. Недостатак ове методе састоји се у смањеној флексибилности базиса и осјетљивости резултата на избор базисних функција. У вези са овим проблемом, потребно је напоменути да је најпогоднији базис за CI-рачунања онај који чине тзв. природне орбитале — функције које дијагонализују матрицу густине првог реда^{**33,34}.

Други начин који знатно више обећава (а може се и комбиновати са првим) састоји се у систематском елиминисању великог броја слабо интерагујућих конфигурација из секуларне једначине (24). Према методи коју су развили Buenker и Peyerimhoff^{***35–38} (MRD CI), при рачунању одређеног стања прво се изабере p „главних конфигурација“. Избор се врши на основу резултата SCF-рачуна, искуства са сличним системима или интуитивно. Ријеша се секуларна једначина типа (24), али само са главним конфигурацијама (димензије $p \times p$). Затим се појединачно тестирају све конфигурације настале једноструким и двоструким ексцитацијама у односу на главне конфигурације. Ако је избор главних конфигурација био правиан, на овај се начин тестирају практично све конфигурације које би могле да утичу на енергију дотичног стања молекула јер су према (25) матрични елементи између свих конфигурација које се разликују за по три или више спинорбитала једнаки, нули.^{****} Број ових конфигурација је грубо $pn^2(2m-n)^2/4$ што при $p=2$, $m=50$ $n=10$ даје 4,05 · 10⁵. Тестирање се врши тако што се рјешавају секуларне јед-

* Послије интеграције по спинским координатама, (25B) се своди на $F_i\phi_i - \epsilon_i\phi_i = 0$. Лако је показати да се у случају када детерминанта D_p садржи само двоструко попуњене SCF орбитале, последије интеграције по спинским координатама (25A) своди на израз за очекивану вриједност енергије у SCF-апроксимацији (17).

** Матрица густине првог реда за систем од N електрона дефинисана је релацијом $\gamma(\vec{\tau}_1/\vec{\tau}_1) = N \int \psi(\vec{\tau}_1, \vec{\tau}_2, \dots, \vec{\tau}_N) \psi^*(\vec{\tau}_1, \vec{\tau}_2, \dots, \vec{\tau}_N) d\vec{\tau}_2 \dots d\vec{\tau}_N$.

*** Постоје и друге CI-варијанте, као и сродне методе, нпр. 39–43.

**** Тестирају се све конфигурације које дају поправке енергије првог реда у односу на својствене вриједности $p \times p$ секуларне једначине.

начине реда $(p+1) \times (p+1)$ које укључују p главних конфигурација и ону која се тестира. Уколико се укључивањем пробне конфигурације у секуларну једначину постигне снижење енергије догичног стања мање од неког унапријед задатог лимита T (типична вриједност за T је 10μ hartree) та конфигурација се одбацује. На крају је потребно ријешити секуларну једначину у коју су укључене све селектиране (неодбачене) конфигурације. Понављањем поступка за неколико различитих вриједности T , може се екстраполацијом оцјенити вриједност енергије при $T=0$ што одговара укључивању у рачун свих конфигурација добивених једноструким и двоструким ексцитацијама из главних. Уколико се, даље, узму у обзир и ефекти блокирања секуларне једначине услед симетрије (просторне и спинске), излази да је на крају потребно ријешити секуларну једначину димензија од неколико хиљада, уз олакшицу да није потребно наћи све, већ само неколико најнижих њених коријена који одговарају најнижим електронским стањима одређене симетрије и мултиплицитета. Овдје се уочава и погодност CI-методе која одмах даје више стања, за разлику од SCF-поступка при којем је за свако стање потребно извршити по један комплетан рачун.

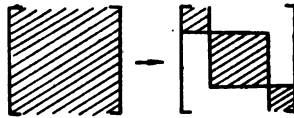
D. Примјена теорије група у SCF и CI методи

Број рачунских операција које је потребно извршити при примјени SCF и CI методе може се у великој мјери редуковати коришћењем резултата теорије група. Сваки молекул (тачније, равнотежни положај његових језгара) одликује се неком симетријом. Скуп операција симетрије молекула испуњава све услове потребне да би чинио групу^{44,45}. Може се показати да својствене функције електронског хамилтонијана молекула чине базис иредуцибилних репрезентација групе симетрије молекула, односно, свака молекулска орбитала мора да се одликује одређеним трансформационим својствима диктираним симетријом молекула. Лако је показати да су интегрални типа

$$\int \varphi_i A \varphi_j d\tau \quad (26)$$

који се јављају при извођењу SCF или CI рачуна (A је оператор који комутира са свим елементима групе, конкретно H или F) различити од нуле само ако функције φ_i и φ_j припадају истој иредуцибилној репрезентацији. При извођењу SCF рачуна, особином (26) не можемо се директно користити јер молекулске орбитале φ_i и φ_j тек треба одредити, а у секуларним једначинама типа (22) фигуришу интегрални над атомским орбиталама. Могуће је, међутим, од атомских орбитала образовати такве линеарне комбинације од којих се свака трансформише према једној од иредуцибилних репрезентација групе симетрије молекула (симетризоване орбитале), па даље радити са овако трансформисаним базисом. Молекулска орбитала која припада i -тој иредуцибилној репрезентацији представљена је линеарном комбинацијом од само оних симетризованих орбитала које припадају истој репрезентацији (коэффициенти развоја одређују се експлицитним SCF-рачуном). Трансформацијом АО-ба-

зиса постиже се разбијање укупне секуларне једначине у неколико секуларних једначина мањих димензија:



Поред коришћења просторне симетрије, при извођењу SCF и CI-рачуна користи се и чињеница да рјешења Schrödinger-ове једначине морају бити и својствене функције спина, што омогућава даље блокирање секуларних једначина.

Примјеном резултата теорије група избјегава се, дакле, рачунање великог броја интеграла за које се може показати да су из разлога симетрије једнаки нули, а смањују димензије секуларних једначина, што нарочито код CI методе суштински олакшава рачун.

Е. Рјешавање нуклеарне Schrödinger-ове једначине

Е.1. Раздвајање translација, ротација и вибрација

Размотримо сада проблем рјешавања Schrödinger-ове једначине:

$$(T_n + E_R^el) \Phi(\mathbf{R}) = \epsilon \Phi(\mathbf{R}) \tag{5}$$

која описује кретање језгара у Born—Oppenheimer-овој апроксимацији. Један S -атомски молекул има $3S$ нуклеарних координата односно степени слободe. По три степена слободe односе се на translације и ротације молекула у цјелини, а преосталих $3S - 6$ на вибрације језгара око равнотежних положаја.* У циљу раздвајања ове три врсте кретања, уобичајено је да се за молекул веже покретни координатни систем чији је положај у простору једнозначно одређен Eckart-овим условима⁴⁶

$$\sum_{i=1}^S m_i \mathbf{r}_i = 0 \qquad \sum_{i=1}^S m_i (\mathbf{a}_i \times \mathbf{v}_i) \tag{29}$$

при чему је m_i маса, \mathbf{r}_i вектор положаја, \mathbf{a}_i вектор равнотежног положаја а \mathbf{v}_i брзина i -тог језгра у покретном координатном систему. Први услов (29) значи да се координатни почетак покретног система налази у центру масе молекула, док је другим условом одређена оријентација оса покретног система — он је изабран тако да се translација и ротација молекула у првој апро-

* За линеарне молекуле постоје два ротациона и $3S - 5$ вибрационих степени слободe.

ксимацији* своде на кретање тог координатног система у односу на лабораторијски, док кретање језгара у односу на покретни систем представља вибрације молекула. Одговарајући квантномеханички хамилтонијан конструише се на уобичајен начин, образовањем класичног израза за кинетичку енергију па затим придруживањем оператора одговарајућим динамичким промјенљивим. Послије одвајања дијела који одговара транслацијама молекула добива се^{47,48}:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\gamma, \delta} (M_{\gamma} - \mu_{\gamma}) \mu_{\gamma} \delta (M_{\delta} - \mu_{\delta}) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3S-6} P_k + V - \frac{1}{8} \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} \gamma. \quad (30)$$

Са γ , δ су означене x , y и z координата. $\mu_{\gamma} \delta$ су елементи тензора који је инверзан „ефективном“ тренутном тензору инерције молекула, M_{γ} компоненте укупног, а μ_{γ} компоненте вибрационог ангуларног момента. P_k су импулси конјуговани нормалним координатама. Из облика (30) се види да због постојања члана који спрече вибрације и ротације (Coriolis-ов члан), није могуће строго раздвајање вибрационог од ротационог кретања. Ако се, међутим, ограничимо на разматрање вибрација малих амплитуда, израз (30) је могуће трансформисати у

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{M_x^2}{I_x^0} + \frac{M_y^2}{I_y^0} + \frac{M_z^2}{I_z^0} \right) + \frac{1}{2} \sum P_k^2 + V \quad (31)$$

при чему су I_x^0 , I_y^0 и I_z^0 равнотежни главни momenti инерције. Први члан у (31) одговара ротацијама, а други вибрацијама молекула.

Постоји извјестан број радова у којима се рјешава Schrödinger-ова једначина са хамилтонијаном (30) — нпр.^{49,50}. Овакав општи третман повезан је поред других, и са знатним практичним тешкоћама јер је број степени слободе који се при том мора истовремено третирати већ код троатомских молекула 6 (три вибрациона и три ротациона) што значи да се при коришћењу варијационог метода са m базисних функција по степену слободе мора рјешавати секуларна једначина реда m^6 . С друге стране, обично су поправке које уноси Coriolis-ов члан мање од грешака које потичу из других извора (нпр. услед неадекватности потенцијалске површине), тако да се у већини *ab initio* рачунања вибрационо-ротациона интеракција занемарује.

Е.2. Раздвајање различитих типова вибрација

Кинетичка и потенцијална енергија за вибрације једног S -атомског молекула могу се изразити као функција различитих типова координата. Најприродније је користити тзв. унутрашње координате R_i (међуатомска растојања, валентне и торзионе углове, . . .) које су одређене само релативним положајем атома у молекулу. У општем случају (неинфинитезималне вибрације), T и V имају тада облик

* У првој апроксимацији, јер је $\mathbf{M} = \sum m_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{v}_i) \approx \sum m_i (\mathbf{a}_i \times \mathbf{v}_i)$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3S-6} T_{ij} (R_1, \dots, R_{3S-6}) \dot{R}_i \dot{R}_j \tag{32}$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3S-6} V_{ij} R_i R_j + \sum_{i,j,k} W_{ijk} R_i R_j R_k + \dots$$

при чему треба имати у виду да су коефицијенти T_{ij}^* зависни од координата R_i . Рјешавање одговарајуће Schrödinger-ове једначине захтијевало би претходно рјешавање електронске Schrödinger-ове једначине у више (неколико десетина) тачака у циљу налажења облика потенцијалске површине $V (R_1, \dots, R_{3S-6})$. Мада постоји извјестан број радова овог типа (нпр.⁵¹), погодно је, макар и уз одређене апроксимације, наћи начин за редуковање вишедимензионалног проблема у неколико једнодимензионалних, што је еквивалентно занемаривању интеракција између различитих врста вибрација. При том је погодно користити нормалне координате које најприродније омогућавају међусобно независан третман вибрационих степени слободе.

Нормалне координате дефинишу се при класичном разматрању инфинитезималних вибрација. Тада се коефицијенти T_{ij} могу сматрати константним, а у развоју потенцијалне енергије могу се занемарити сви чланови осим квадратног:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3S-6} T_{ij} (R_{i(0)}, \dots) \dot{R}_i \dot{R}_j \quad V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3S-6} V_{ij} R_i R_j. \tag{33}$$

Формирањем одговарајућих Lagrange-ових једначина и тражењем рјешења у осцилаторном облику $R_i = L_i \exp(-i\omega t)$ долази се до секуларне једначине

$$\begin{bmatrix} V_{11} - \omega^2 T_{11} & V_{12} - \omega^2 T_{12} & \dots & V_{1,3S-6} - \omega^2 T_{1,3S-6} \\ V_{21} - \omega^2 T_{21} & V_{22} - \omega^2 T_{22} & \dots & V_{2,3S-6} - \omega^2 T_{2,3S-6} \\ \vdots & & & \\ & & & V_{3S-6} - \omega^2 T_{3S-6} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} L_1 \\ L_2 \\ \vdots \\ L_{3S-6} \end{bmatrix} = 0 \tag{34}$$

чијим се рјешавањем налазе фреквенције нормалних вибрација $\omega_1, \dots, \omega_{3S-6}$ и матрица коефицијената L_{ij} која дефинише линеарну трансформацију између унутрашњих и нормалних координата Q_i :

$$\begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \\ \vdots \\ R_{3S-6} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} & \dots & L_{1,3S-6} \\ L_{21} & L_{22} & \dots & L_{2,3S-6} \\ & & & \\ L_{3S-6,1} & & \dots & L_{3S-6,3S-6} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ \vdots \\ Q_{3S-6} \end{bmatrix} \tag{35}$$

* За одређивање облика коефицијената T_{ij} полази се од израза за T у декартовим координатама и користи веза између декартових и унутрашњих координата.

Изражене преко нормалних координата и њихових извода, кинетичка и потенцијална енергија добивају облик сума квадрата:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3S-6} \dot{Q}_i^2 \quad V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3S-6} \omega_i^2 Q_i^2 \quad (36)$$

При нормалним вибрацијама, сва језгра молекула осцилују истом фреквенцијом и у фази.

Квантномеханичко рјешавање проблема малих вибрација је тривијално: представљањем хамилтонијана израженог у функцији нормалних координата у виду суме од $3S-6$ једнодимензионалних оператора и одговарајућим факторизовањем укупне вибрационе таласне функције $\Phi(Q_1, \dots, Q_{3S-6}) = \Phi_1(Q_1) \dots \Phi_{3S-6}(Q_{3S-6})$ постиже се сепарирање укупне Schrödinger-ове једначине за вибрације

$$H \left(Q_1, \dots, Q_{3S-6}, \frac{\partial^2}{\partial Q_1^2}, \dots, \frac{\partial^2}{\partial Q_{3S-6}^2} \right) \Phi(Q_1, \dots, Q_{3S-6}) = E_v \cdot \Phi(Q_1, \dots, Q_{3S-6}) \quad (37)$$

у $3S-6$ једначина једнодимензионалног хармонијског осцилатора:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \omega_i^2 Q_i^2 \right) \Phi(Q_i) = E_{vt} \Phi(Q_i) \quad (38)$$

$$i = 1, \dots, 3S-6.$$

Једначина (38) се, као што је добро познато⁴, може егзактно ријешити. Својствене вриједности и функције су

$$E_{vt} = \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \omega_i \quad \Phi_{i(v)} = N_{i,v} H_v(\sqrt{\omega_i} Q_i) \exp \left(-\frac{1}{2} \omega_i Q_i^2 \right) \quad (39)$$

при чему $H_v(\sqrt{\omega_i} Q_i)$ представљају Hermite-ове полиноме.

У случају неинфинитезималних вибрација, нормалне координате немају више једноставан физички смисао и дефинишу се као скуп координата преко којих T и V добивају облик

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3S-6} \dot{Q}_i^2 \quad V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3S-6} \omega_i Q_i^2 + \sum W_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \dots \quad (40)$$

тј. кинетичка и квадратни дио потенцијалне енергије представљени су сумама квадрата. Веза између унутрашњих и нормалних координата је у случају неинфинитезималних вибрација нелинеарна:

$$[R] = [L^*] [Q] \quad (41)$$

при чему је L^* тензор. Важно је при том да је облик овог тензора потпуно одређен квадратним дијелом потенцијала⁵².

Због постојања виших чланова у V који спрежу различите нормалне координате, при третирању неинфинитезималних вибрација немогуће је строго раздвојити вишедимензионални проблем на једнодимензионалне. Показало се, међутим, да је у великом броју практичних случајева интеракција између различитих типова нормалних вибрација, чак и у случају релативно великих амплитуда, слаба, док су одговарајуће једнодимензионалне потенцијалске криве изразито анхармоничне (нпр. криве са два минимума код NH_3 или потенцијалске површине за савијајуће вибрације код квазилинеарних молекула) тако да је рад у хармонијској апроксимацији бесмислен. Зато је често од велике користи метод при којем се у изразу (39) за V занемарују мјешовити производи нормалних координата, а задржавају више потенцице појединачних координата (неспрегнуте анхармонијске вибрације) чиме се проблем своди на рјешавање Schrödinger-ових једначина за нехармонијске једнодимензионалне осцилаторе^{53,54}. Тако се добија могућност да се са релативно мало података (потенцијалном енергијом израчуаном у 5–6 тачака) добије доста информација (више вибрационих нивоа и таласних функција) од велике користи за тумачење спектара.

Извјестан проблем при раздвајању различитих врста вибрација на општан начин јавља се због тога што облик нормалних координата у општем случају није унапријед познат, већ се налази симултаним дијагонализовањем матрица T и V^* , односно захтијева претходно познавање вишедимензионалне потенцијалске површине. Постоји међутим низ олакшица: за велики број важних случајева, облик нормалних координата је или сасвим тачно (нпр. код линеарних троатомских молекула типа АВА) или приближно (код нелинеарних тратомских молекула АН_2 на пример) одређен искључиво масама језгара или равнотежном геометријом молекула, коришћењем особина симетрије молекула могуће је разбити вишедимензионални проблем на неколико проблема мањих димензија; нормалне координате су одређене само хармонијским потенцијалом, тако да је за налажење њиховог облика, чак и када се не користе наведене олакшице, потребан мали број тачака потенцијалске површине.

Е.3. Једнодимензионални нехармонијски осцилатор

За дватомске молекуле, а и за вишеатомске, ако се прихвати метод раздвајања вибрација описан у дијелу Е.2., проблем налажења вибрационих нивоа и таласних функција своди се на рјешавање Schrödinger-ове једначине једнодимензионалног анхармонијског осцилатора:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \Phi(x) = E_v \Phi(x). \quad (42)$$

Овај проблем могуће је у принципу ријешити примјеном пертурбационе методе⁴. Тај поступак није, међутим, погодан у случају када је потенцијалска

* односно квадратног дијела .

крива изразито анхармонична, а жели се израчунати већи број вибрационих нивоа. У овом напису биће приказани принципи метода рјешавања једначине (42), развијени у групи за теоријску хемију Универзитета у Бону. Детаљан опис ових метода и њихова примјена на различите молекуле дати су у раду 53.

Прву групу метода чине оне које се базирају на примјени варијационог принципа. Вибрационе таласне функције се притом развијају у погодном базису. У случају истежућих вибрација и вибрација ван равни, као базисне функције користе се својствене функције једнодимензионалног хармонијског осцилатора, а за описивање торзионих вибрација могу се употријебити и Fourier-ови редови. При разматрању дегенерисаних савијајућих вибрација троатомских молекула, поред једначине (42) разматрано је и рјешавање „дводимензионалне“ једначине

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + V(r) \right\} \Phi(r, \varphi) = E_v \Phi(r, \varphi) \quad (43)$$

при чему је r пропорционално углу савијања, а φ угао који дефинише положај равни молекула у односу на фиксирану раван која пролази кроз осу молекула. Смјеном $\Phi(r, \varphi) = \exp(i l \varphi) \cdot R(r)$ може се (42) превести у „радијалну“ једначину:

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l^2}{r^2} \right] + V(r) \right\} R(r) = E_v R(r). \quad (44)$$

У овом случају базис се формира од својствених функција дводимензионалног хармонијског осцилатора⁵⁴:

$$\Phi(r, \varphi) = N_{v, |l|} \exp\left(-\frac{\alpha \rho}{2}\right) (\alpha \rho)^{|l|/2} L_{(v+|l|)/2}^{(|l|)}(\alpha \rho) \exp(i l \varphi). \quad (45)$$

У (44) уведена је ознака $\rho = r^2$; $L_{(v+|l|)/2}^{(|l|)}(\alpha \rho)$ су придружени Laguerre-ови полиноми од $\alpha \rho$.

Потенцијал $V(x)$, односно $V(r)$, одређен вриједностима електронске енергије израчунатим примјеном SCF и CI методе за различите x и ρ , може се апроксимирати полиномима на основу критеријума најмањих квадрата. Матрични елементи хамилтонијана између базисних функција израчунавају се тада врло једноставно: кинетичка и квадратни дио потенцијалне енергије имају само дијагоналне матричне елементе чије су вриједности $(v+1/2)\omega$, односно $(v+1)\omega$, док се матрични елементи оператора x , x^2 , x^3 , . . . , односно ρ , ρ^2 , . . . најлакше могу добити тако што се конструише матрица $\{x\}$, односно $\{\rho\}$ па се матрице које одговарају вишим степенима (x^2 , x^3 , . . . ; ρ^2 , ρ^3 , . . .) образују из ње матричним множењем.

У другој варијанти варијационе методе^{55,56,53} конструишу се прво матрице $\{x\}$, односно $\{\rho\}$, у базису од функција хармонијског осцилатора. Дијагонализацијом ове матрице генерише се нови базис у којем је и потенцијал $V(x)$ ($V(\rho)$) дијагоналан. Потребно је знати вриједности потенцијала

у тачкама $x_1, x_2, \dots (\rho_1, \rho_2, \dots)$ које су својствене вриједности $\{x\}$ ($\{\rho\}$) матрице. Инверзном трансформацијом уз коришћење матрице својствених вектора C :

$$V = C(V_{diag}) C^{-1} \tag{46}$$

преводи се потенцијал у простор првобитног базиса. Вибрациони нивои и таласне функције добивају се дијагонализовањем матрице хамилтонијана која се конструише на исти начин као у случају апроксимирања потенцијала полиномом. Погодност ове методе базира на чињеници да није потребно представљање потенцијала никаквом аналитичком функцијом па се могу третирати и случајеви када је потенцијалску криву тешко представити аналитички.

Вибрационе енергије и таласне функције могу се израчунати и примјеном методе нумеричке интеграције коју је развио Cooley⁵⁷, а укључује израчунавање интеграла по схеми Нумерова⁵⁸. Потенцијал се при томе може апроксимирати полиномом или Morse-овом функцијом, а по потреби и комбинацијом оба поступка (нпр. у близини равнотежног положаја полиномом, а близу дисоцијационог лимита Morse-овом кривом). Метода је нарочито погодна за рачунање вибрационих нивоа у близини дисоцијационе границе, гдје се код примјене варијационих метода јављају извјесне тешкоће.

Е.4. Рачунање расподјеле интензитета у прогресијама трака

Ако се прихвати апроксимација међусобно независних вибрација, укупна електронско-вибрациона таласна функција једног S -атомског молекула може се представити у облику производа

$$\Psi(R_e, R_1, \dots R_{3S-6}) = \psi_e(r_e, R_1, \dots R_{3S-6}) \Phi_{v_1}(R_1) \dots \Phi_{v_{3S-6}}(R_{3S-6}) \tag{47}$$

при чему су $v_1, \dots v_{3S-6}$ одговарајући вибрациони квантни бројеви. Вјероватноћа преласка између два нивоа ' и '' пропорционална је тада квадрату моменту прелаза R'''' :

$$R_{e', v'_1, \dots v'_{3S-6}, e'', v''_1, \dots v''_{3S-6}} = \int \psi'_{e'}(r_e, R_1, \dots R_{3S-6}) \cdot \Phi'_{v'_1}(R_1) \dots \Phi'_{v'_{3S-6}}(R_{3S-6}) \cdot r_e \cdot \psi''_{e''}(r_e, R_1, \dots R_{3S-6}) \Phi''_{v''_1}(R_1) \dots \Phi''_{v''_{3S-6}}(R_{3S-6}) \cdot d\tau_e d\tau_{R_1} \dots d\tau_{R_{3S-6}} \tag{48}$$

Да би се израчунао интеграл (48) потребно је прво извршити интеграцију преко електронских координата чиме се добија електронски момент прелаза $R_{e', e''}$ који је функција свих вибрационих координата:

$$R_{e', e''}(R_1, \dots R_{3S-6}) = \int \psi'_{e'}(r_e, R_1, \dots R_{3S-6}) r_e \psi''_{e''}(r_e, R_1, \dots R_{3S-6}) d\tau_e \tag{49}$$

Ако се занемари зависност $R_{e'}, e''$ од вибрационих координата, добива се резултат који одговара уобичајеној Franck—Condon-овој апроксимацији:

$$\begin{aligned} R_{e'}, v'_1, \dots, v'_{3S-6}, e'', v''_1, \dots, v''_{3S-6} = R_{e'}, e'' \int \Phi'^*_{v'_1}(R_1) \Phi'_{v'_1}(R^1) d\tau_{R_1} \\ \dots \int \Phi'^*_{v'_{3S-6}}(R_{3S-6}) \Phi''_{v''_{3S-6}}(R_{3S-6}) d\tau_{R_{3S-6}}. \end{aligned} \quad (50)$$

Показало се, међутим да се занемаривањем зависности електронског момента прелаза од координата језгара у многим случајевима добивају недовољно тачни резултати за расподјеле интензитета. Коректни резултати могу се тада постићи представљањем $R_{e'}, e''$ у виду погодне аналитичке функције (нпр. полинома од вибрационих координата) и затим интеграцијом по њима у (42).

У циљу лакшег упоређивања резултата рачуна се експерименталним подацима, обично се рачунају силе осцилатора f које су са величином момента прелаза повезане релацијом:

$$f_{e', v', e'', v''} = \frac{2}{3} |R_{e', v', e'', v''}|^2 \cdot \Delta E. \quad (51)$$

II. ПРЕГЛЕД ИСТРАЖИВАЊА СТРУКТУРЕ МОЛЕКУЛСКИХ СПЕКТАРА ПОМОЋУ *AB INITIO* SCF+CI МЕТОДЕ

Опширна библиографија радова из области *ab initio* истраживања структуре молекулских спектра може се наћи нпр. у 59 и 1. У овом напису ограничићемо се на приказ неких радова групе за теоријску хемију Универзитета у Бону. Остали радови ове групе биће само цитирани — детаљније информације о њима могу се наћи и у чланцима ревијског карактера⁶⁰⁻⁶⁵.

A. Молекул N_2H_2 (N_2D_2)

У уводном дијелу овог чланка истакнуто је да су експериментална и теоријска истраживања структуре молекулских спектра у извјесном смислу комплементарна; као илустрацију, приказаћемо у кратким цртама ток истраживања спектра молекула N_2H_2 јер јасно показује снагу и слабост сваког од ова два поступка.

Експерименталне информације о спектру молекула N_2H_2 и N_2D_2 потичу из радова 66 и 67. У првом од њих, анализом инфрацрвеног спектра добивене су вриједности за 5 (од укупно 6) фреквенција нормалних вибрација у основном стању молекула. Back, Willis и Ramsay⁶⁷ су истраживали апсорпциони UV спектар N_2H_2 и N_2D_2 . Идентификовали су три дуге прог्रेसије. Траке унутар њих приписали су преласцима из основног стања на

различите нивое који одговарају симетричним савијајућим вибрацијама у побуђеном електронском стању молекула. Заједнички за све траке појединих прогресија је квантни број v' који карактерише истежуће $N-N$ вибрације у побуђеном стању. Асиметрија трака унутар прогресија извршена је, уз извјесне тешкоће због немогућности одређивања положаја почетака прогресија, на основу поређења спектра N_2H_2 и N_2D_2 .

Неке ствари остале су, међутим, неразјашњене. Закључено је, наиме, да је молекул у оба поменута електронска стања планаран и да је основно стање 1A_g , а побуђено 1B_g симетрије. Како је прелаз између ових стања електронски забрањен, било је јасно је UV апсорпциони спектар настао вибрационим индуковањем прелазом, односно да једна од три несиметричне вибрације (торзионе, антисиметричне $N-N$ истежуће или антисиметричне савијајуће) мора бити побуђена за непаран број кваната у горњем електронском стању. Потпуно отворено остало је питање која од ове три врсте вибрација заиста индукује прелаз.

Први покушај теоријске интерпретације спектра N_2H_2 ⁸⁸ показао је да је без рачунања вибрационих нивоа и таласних функција немогуће постићи добро слагање са резултатима експеримента. Вертикална енергија прелазом (у складу са Franck—Condon-овим принципом) између електронских стања разликовала се за 0,6 eV од положаја најинтензивније траке у спектру.

Опсежно теоријско истраживање које је укључило рачунање потенцијалских кривих за свих 6 вибрационих степени слободе у оба електронска стања молекула, извршено је у раду 69. Добивено је задовољавајуће слагање са експерименталним подацима за равнотежне геометрије и вибрационе фреквенције. Поређењем вјероватноћа побуђивања различитих несиметричних вибрација, нађено је да је највјероватније да прелаз из основног у побуђено електронско стање индукују антисиметричне истежуће $N-N$ вибрације. Узи-мање у обзир да је најнижи вибрациони ниво на који је дозвољен прелаз онај за који је квантни број v' (који одговара антисиметричним истежућим $N-N$ вибрацијама) једнак 1, а сви остали квантни бројеви једнаки нули, енергију највјероватнијег прелазом до величине уобичајене грешке CI-рачуна.

Установљено је, међутим, да се израчуната расподела интензитета унутар прогресија не слаже са резултатима експеримента — максимуми интензитета били су међусобно помјерени за 3 квантна броја. Како то одговара енергетској разлици од око 0,4 eV, што је исувише да би се приписало грешки CI-рачуна, узрок неслагања требало је тражити на другом мјесту. Полазне тачке су при том биле:

- грешке при рачунању енергетских разлика између електронских стања су око 0,1 eV.

- вриједности вибрационих фреквенција израчунатих у поједностављеном поступку, када се вибрације сматрају међусобно неспрегнутим, имају грешку $\leq 10\%$. То условљава грешку од максимално ± 1 квант при одређивању највјероватнијег прелазом.

С друге стране:

- на основу мјерења положаја трака у спектру, добивају се врло тачни подаци о енергетским разликама између различитих вибрационих нивоа.

- измјерена расподела интензитета у спектру даје доста поуздане информације о вјероватноћама одговарајућих прелазом.

— о којим се прелазима при том ради, понекад је тешко или немогуће дати једнозначан одговор.

На основу ових констатација могуће је извести закључак да је једини непосредни експериментални резултат који се може директно упоредити са одговарајућим рачунским, положај најјаче траке у спектру. Када је овај критеријум био примијењен на случај N_2H_2 и N_2D_2 добивено је сасвим задовољавајуће слагање. Логична консеквенца била је хипотеза да су Васк и сарадници⁶⁷ извршили некоректну асигнацију трака. И заиста, детаљном анализом експерименталних резултата приказаних у раду 67 дошло се до закључка да разлике у таласним дужинама код првих неколико чланова прогресија за мали износ, али систематски, одступају од осталих, те да првих неколико трака уопште не припада прогресијама којима су биле приписане. То је била још једна потврда постављене хипотезе, па је у раду 69 изражено смјело мишљење да је потребно кориговати асигнацију трака унутар дугих прогресија за по 3 квантна броја. При томе је било потребно још дати и објашњење настанка трака за које се тврдило да не припадају прогресијама којима су их Васк и сарадници приписали. Оно је логично произишло из резултата рачуна — поријекло ових трака приписано је индуковању преласка у горње електронско стање преко торзионих вибрација. Предвиђено је такође и постојање већег броја парова блиских трака у спектру, због незнатне разлике у величини $4\omega'_2 - \omega'_3$ и $\omega'_4 - \omega'_5$.

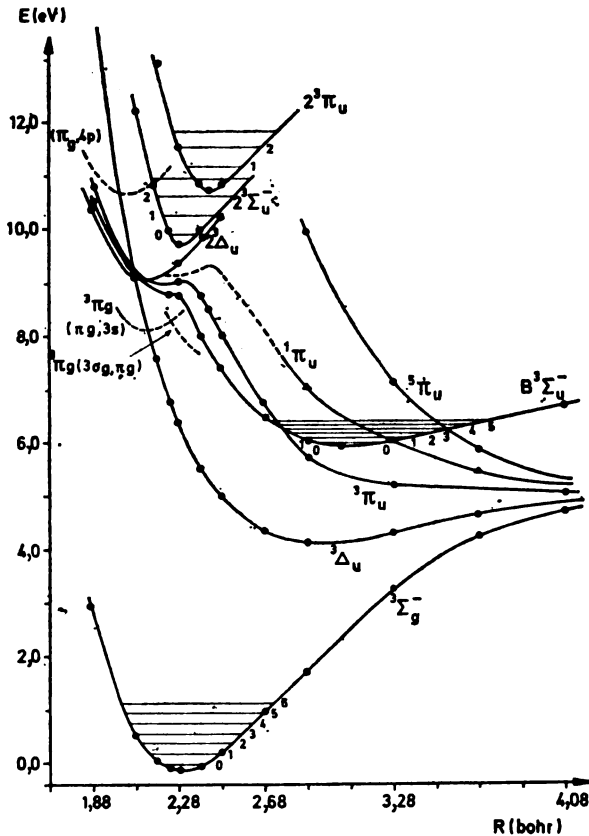
Објављивање теоријског рада 69 о N_2H_2 навело је ауторе експерименталног рада 67 да понове испитивање UV спектра овог молекула⁷⁰. Нови експериментални рад је заиста потврдио исправност свих основних поставки изнешених у 69: нађено је да је асигнацију трака из рада 67 стварно потребно кориговати за три квантна броја, да антисиметричне истежуће N—H вибрације индукују прелаз и констатовано је предвиђено постојање парова блиских трака. Истовремено је нађено да у извјесним финим појединостама (анхармоничности вибрација, односи интензитета појединих трака) слагање између експерименталних и теоријских резултата није сасвим добро.

За сада посљедњи корак у овом „надметању“ експериментатора и теоретичара представља рад 71. Закључено је, наиме, да су наведена непотпуна слагања између експерименталних и теоријских резултата посљедица недовољно тачно израчунатих вибрационих нивоа (вибрационе фреквенције добивене су са релативним грешкама $\leq 10\%$). Зато је у раду 71 извршено рачунање потенцијалских површина што је омогућило сасвим коректан третман спрегнутих вибрација у оба релевантна стања молекула N_2H_2 и N_2D_2 . Тиме су релативна одступања израчунатих вибрационих фреквенција од оних које су добивене на основу експерименталних података сведена на границу од 5%. Овај резултат показује да је, уколико је потребно, могуће знатно побољшати квалитет резултата рачуна узимањем у обзир спреге између различитих вибрационих мода.

В. Двоатомски молекули

Резултати теоријског истраживања низа електронских стања молекула O_2 приказани су у радовима 72, 73, 74 и 53. Посебна пажња посвећена је испитивању поријекла до тада неидентификованих трака у области 9—10 eV

изнад основног стања, блиској оној у којој се јавља Schumann–Runge-ов систем ($B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$). Док су резултати добивени за вриједности молекулских константи у $^3\Sigma_u^-$ и $^3\Sigma_g^-$ стањима у врло доброј сагласности са експерименталним подацима, нађено је да су вибрационе фреквенције за $2^3\Sigma_g^-$ и $2^3\Pi_u$ стања (2970 и 2892 cm^{-1}) неочекивано високе. Ова појава последица је избегнутог пресецања валентних и Rydberg-овских стања исте симетрије (слика 1). Предвиђени су интензивни прелази из основног стања на прва три вибрациона нивоа $2^3\Sigma_u^-$ стања са енергијама $9,93$, $10,29$ и $10,63\text{ eV}$, у одличној сагласности са дотада неасигнираним апсорпционим пиковима при $9,96$, $10,28$ и $10,57\text{ eV}^{75}$.



Сл. 1. Потенцијалске криве за различита електронска стања молекула O_2 добивене примјеном CI-методе⁷⁴. (1 bohr = 0.52917 Å)

Одређивање вриједности дисоцијационе енергије за молекул N_2 било је предмет бројних експерименталних и теоријских истраживања која су често доводила до контроверзних резултата. *Ab initio* третман неколико најнижих електронских стања овог молекула^{76–78} са великим базисом (72 контраховане Gauss-ове атомске орбитале) омогућио је израчунавање дисоцијационе енергије у доброј сагласности са експерименталним резултатима (за

основно стање, $(E_{d1s})_{\text{теор}}=9,51 \text{ eV}$, $(E_{d1s})_{\text{експ}}=9,90 \text{ eV}$. Енергетске разлике између основног и побуђених електронских стања у области 8–14 eV израчунате су са максималном грешком од 0,2 eV. Поред тога, израчунати су потенцијали јонизације за најниже орбитале молекула⁷⁸ са релативном грешком $\leq 0,5\%$ (нпр. 410,1 eV за К-љуску; одговарајућа експериментална вредност је 409,92 eV).

У раду 79 приказани су резултати теоријског истраживања најнижих електронских стања молекула C_2 . Студијама CO и SC посвећен је рад 80.

С. Тројномски молекули

У радовима 81–154 приказани су резултати *ab initio* истраживања структуре електронских спектра низа троатомских молекула (уз неколико одговарајућих експерименталних радова). У већини случајева извршена је комплетна вибрациона анализа при чему су три вибрационе моде углавном третиране као међусобно независне.

У смислу примјера који илуструје обим и квалитет информација које се на овај начин добивају, приказани су у таблица 1 и слици 2 резултати за два најнижа (2B_1 и 2A_1) електронска стања PH_2 (PD_2) радикала^{81,82} и употребљени са подацима добивеним анализом спектра у области 360–550 nm^{83–86}. SCF-рачун извршен је са базисом који се састојао од укупно 48 контрахованих Gauss-ових функција: шест s, четири p и двије d групе на P-атому; двије s и једна p функција на сваком H-атому; по једна s и p функција на средини P–H веза. При CI-рачунањима образовано је језгро од 5 најстабилнијих молекулских орбитала које одговарају 1s, 2s и 2p љускама P-атома. Пет нај-

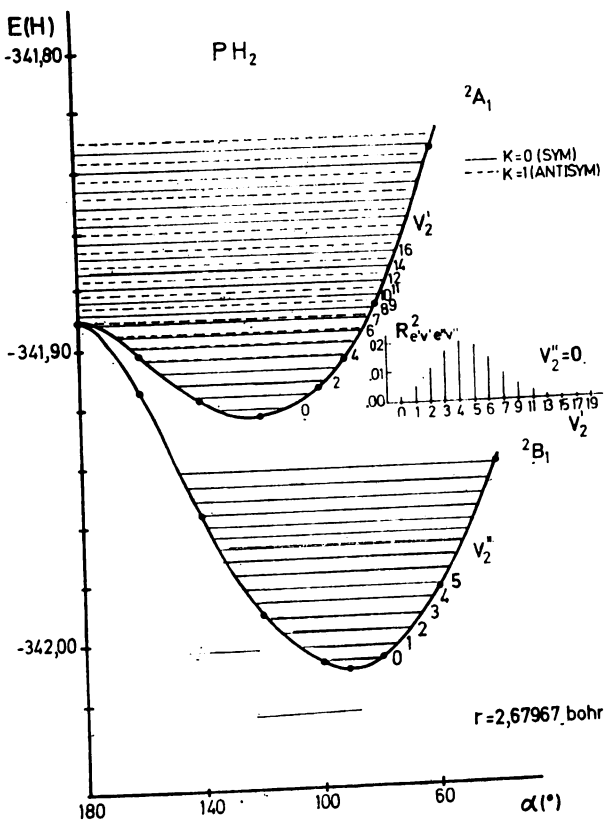
ТАБЛИЦА I. Преглед теоријских и експерименталних резултата за основно и прво побуђено стање PH_2 и PD_2

	X^2B_1			2A_1		
	теор. ⁸²	експ.	реф.	теор. ⁸²	експ.	реф.
P–H (Å)	1,420	1,428	83	1,399	1,403	83
$\angle HPH$ (°)	91,1	1,418	84	122,1	1,389	84
		91,5	83	122,1	123,1	83
		91,7	84		123,2	84
PH_2						
$\omega_1(\text{cm}^{-1})$	2330	2270 ± 80	85	2430	—	
$\omega_2(\text{cm}^{-1})$	1110	1102	83	973	951,3	83
		1103	86		949,12	84
$\omega_3(\text{cm}^{-1})$	2495	—		2660	—	
PD_2						
$\omega_1(\text{cm}^{-1})$	1675	—		1756	—	
$\omega_2(\text{cm}^{-1})$	800	803,5	86	710	689,5	86
$\omega_3(\text{cm}^{-1})$	1785	—		1927	—	

$E_{000-000}(\text{eV})=2,33$

$(E_{000-000})_{\text{експ}}(\text{eV})=2,2783$

виших виртуелних SCF-орбитала искључено је из разматрања. Коришћена је по једна главна конфигурација за X^2B_1 и 2A_1 стање ($\dots (b_2)^2(a_1)^2(b_1)^1$ и $\dots (b_2)^2(b_1)^2(a_1)^1$ респективно). Једноструким и двоструким ексцитацијама у односу на главне конфигурације изведено је око 6000 конфигурација од којих је око 2000 задржано послје тестирања њиховог утицаја на снижење



Сл. 2. CI-потенцијалске криве и енергетски нивои за савијајуће вибрације у основном и првом побуђеном стању PH_2 -радикала. Енергије су дате у hartree-има ($1 H = 27,21 eV$). У горњем електронском стању приказани су вибрациони нивои који одговарају вриједностима квантног броја $K=0$ и 1 . Дате су и вриједности квадрата момента прелаза (у атомским јединицама) на нивоу $v''_2=0$ на вибрационе нивое 2A_1 стања⁸².

енергије испитиваних стања. Потенцијалске криве за савијајуће вибрације конструисане су на основу вриједности за електронске енергије израчунате при угловима од 180, 160, 140, 120, 100, 91,7, 80 и 60°. Потенцијалске криве

које одговарају симетричним и антисиметричним истежућим вибрацијама добивене су рачунањем електронске енергије при експериментално нађеним равнотежним растојањима и вриједностима од $\pm 0,1$ до $\pm 0,4$ Bohr-а различитим од њих. Поред резултата приказаних у таб. I, израчунат је и низ вибрационих нивоа и таласних функција примјеном варијационе методе уз апроксимирање потенцијала полиномом, вриједности електронског момента прелазу у функцији промјене геометрије молекула и на крају вјероватноће прелазу између различитих вибрационих нивоа два електронска стања. Слагање између теоријских и експерименталних резултата приказаних у таб. I може се сматрати репрезентативним за читаву поменућу групу молекула.

Рачуни истог типа извршени на CH_2 и CH_2^- ⁸⁷ показали су некоректност асигнације пикова добивених у фотоелектронском спектру⁸⁸. За NH_2 радикал⁸⁹ израчунате су молекулске константе за два најнижа електронска стања. Добивени резултати показују добро слагање са постојећим експерименталним подацима^{90,91} и омогућавају предвиђање вриједности неких параметара (нпр. фреквенција антисиметричних истежућих вибрација) које нису могле бити добивене анализом спектра. Пошто су оба најнижа електронска стања NH_2 -радикала компоненте истог Π стања при линеарној геометрији молекула, за интерпретацију спектра у UV области потребно је урачунавање Renner-овог ефекта који води до нарушавања Born—Oppenheimer-ове апроксимације.

За молекул H_2O израчунате су енергије за неколико електронских стања⁹² што је омогућило асигнацију низа слабих трака у спектру. Сличан рачун за H_2S ⁹³ указује на значај неких стања Rydberg-овског карактера за тумачење спектра. У случају C_2H -радикала⁹⁴ установљено је постојање низа ексцитованих стања у близини основног електронског стања. У неким од њих радикал има нелинеарну равнотежну геометрију па је предвиђен компликован спектар.

У молекулу HCN израчунате су потенцијалске криве за основно електронско стање и побуђена стања која настају ($\pi-\pi^*$) ексцитацијама⁹⁵. На основу добивених вибрационих нивоа и таласних функција успјешно су репродуковане главне карактеристике апсорпционог UV-спектра⁹⁶. Неки резултати рачуна су, међутим, у колизији са закључцима изведеним на основу анализе спектра. Тако на основу резултата теоријских израживања слиједи да прво стање симетрије $1A''$ корелира са Σ^- стањем $\text{C}_{\infty v}$ -групе, док га Herzberg и Innes⁹⁶ идентификују као једну од компоненти Δ стања; за $2^1A'$ стање теоријски је предвиђено да условљава линеарну геометрију молекула, на супрот закључку датом у 96. У раду 51 извршена је детаљна вибрациона анализа за основно и прво $1A''$ стање молекула HCN на основу резултата SCF-рачуна. Конструисане су тродимензионалне потенцијалске површине, што је омогућило коректан третман три вибрациона степена слободе уз урачунавање њихове међусобне спрегне и ефеката анхармоничности потенцијала. У оквиру рада 53, на примјеру савијајућих вибрација у молекулу HCN, тестиране су различите методе описане у дијелу IE.3 овог написа. Битно је поправљена вриједност вибрационе фреквенције у основном стању у односу на рад 95.

За молекул C_3 извршено је рачунање потенцијалских кривих за основно и неколико побуђених електронских стања^{97,98}. Резултати ових рачуна омогућили су релативно добру интерпретацију апсорпционог спектра C_3 ⁹⁹ и поступање могућности налажења новог система трака у UV-области. У раду 100 презентира се *ab initio* третман Renner-овог ефекта у $1^1\Pi_u$ стању

молекула. CI-рачун за молекула O_3^{101} показује да су апсорпционе траке између 3,5 и 5,0 eV посљедица суперпозиције вибрационе структуре A_1 и B_2 електронских стања која корелирају са стањима A' симетрије ниже C_s групе симетрије молекула при антисиметричним истежућим вибрацијама.

Извршени су рачуни и за HCO , COH^{102} , $HCO^{+103,104}$, $HO_2^{105,106}$, HSO^{107} , SOH^{108} , H_2S^{109} , HNO^+ , NOH^{+110} , HNO^{111} , NH_2^{112} , $HOCl$, $HClO^{113}$, HCS^+^{114} , HF_2 , FHF^{115} , $HNSi$, $HSiN^{116}$, $CO_2^{117,118}$, $NO_2^{119-121}$ и $N_2O^{119,122}$. Нарочита пажња посвећена је при том рачунању енергије вертикалних прелаза између електронских стања, изомеризационе енергије, геометрије и дисоцијационих енергија за различита електронска стања.

D. Вишеатомски молекули

Теоријско проучавање спектра вишеатомских молекула отежава чињеница да је због већег броја електрона, при рачунању електронских стања потребно користити велике базисе, што знатно повећава дужину рачуна. С друге стране, због великог броја вибрационих степени слободе, структура спектра је врло компликована. Осим у изузетним случајевима ($N_2H_2^{69,71}$), при теоријској интерпретацији спектра рачунају се потенцијалске криве само за оне вибрационе моде за које се претпоставља да играју битну улогу при електронском прелазу.

Поред молекула N_2H_2 , помоћу *ab initio* методе третирано је још неколико интересантних четвороатомских молекула. За ацетилен^{123,124} су студирана сва валентна стања која укључују конфигурације типа $\pi_u^3 - \pi_g$ као и Rydberg-овска стања типа $3p\Pi_u$ и $3p\Pi_g$. Нађено је укупно 20 електронских стања у уској области од 7,5–10 eV што објашњава компликован спектар ацетилена и отежава његову анализу. У случају формалдехида^{125–127} установљено је да су најнижа електронска стања у околини 3,5 eV валентног карактера ($^3,1(p, \pi^*)$). Прва два дозвољена прелаза при знатно краћим таласним дужинама су Rydberg-овског типа ($n, 3s$ и $n, 3p_1$). Предвиђен је такође и један дозвољен прелаз σ, π^* у околини 9,0 eV што је експериментално и потврђено¹²⁸. Код NH_3^{129} указано је на значај улоге Rydberg-овских стања при фоторазлагању молекула. У раду 130 приказана је студија H_2CS_a у 131, N_2F_2 молекула.

Од молекула са више од 4 атома, нарочито детаљно су проучени етилен и етан. У случају етилена^{132–137} установљено је да је већина нижих ексцитованих стања Rydberg-овског карактера. Највећа пажња посвећена је валентном $^3,1(\pi - \pi^*)$ стању јер су први теоријски резултати давали енергију вертикалног прелаза која се за 0,4 eV разликује од положаја траке максималног интензитета. Експлицитним рачунањем вјероватноћа прелаза нађено је да је у овом случају прелаз из основног у побуђено електронско стање невертикалан, чиме је објашњено привидно неслагање теоријских и експерименталних резултата.

Годинама владају контроверзна мишљења о редосљеду електронских стања у етану и о правилности асигнације његовог фотоелектронског спектра. У радовима 138, 139 и 140 проучаван је низ валентних и Rydberg-овских стања C_2H_6 и $C_2H_6^-$ при чему је посебна пажња посвећена теоријској интерпретацији фотоелектронског спектра. Због укупно 18 вибрационих степени слободе, одбачена је идеја о рачунању свих кореспондирајућих потенцијал-

ских кривих. Умјесто тога сконцентрисало се на вибрације чије криве имају минимуме при битно различитим вриједностима у два електронска стања, па се очекивало да ће бити ексциговане послје електронског прелаза. Установљено је да фотоелектронски пик опажен при 11,56 eV треба приписати преласку у ${}^2E_g - {}^2B_g$ стање $C_2H_2^+$, а да прогресије у фотоелектронском спектру настају услед истежућих C—C и савијајућих HCN вибрација.

Истраживања на диборану презентирана су у 141 и 142; за бутадие у 143, 144 и 145; циклобутадие у 146; циклопропан у 147 и 148; бензол у 149; боразин у 150; ацетон у 151; тиаоцетон у 152; нитрозил-флуорид у 153; фуран у 154.

ЗАКЉУЧАК

На основу изложеног, може се извући закључак да је примјеном *ab initio* методе могуће добити низ информација веома корисних за разумјевање структуре молекулских спектра. Идеалан начин проучавања спектра састојао би се у комбиновању експерименталних и теоријских истраживања јер се она међусобно допуњују.

Нажалост, примјена *ab initio* методе још не може да се сматра рутинским поступком и ограничена је за сада на мање молекуле. Међутим, са усавршавањем рачунских машина, њен значај постаје све већи, како у односу на друге (семиемпиријске) теоријске методе, тако и на експериментална истраживања. До прије неколико година, *ab initio* метода се примјењивала углавном за рачунање основних стања молекула; опсег информација које се данас добивају знатно је већи и укључује и оне до којих је експерименталним путем врло тешко доћи: рачунају се практично сва електронска стања од интереса, вибрациони нивои, расподјеле вјероватноћа прелаза итд. Слиједећи корак представља урачунавање финијих ефеката (интеракција електронског кретања и вибрација, ротација и вибрација, спин-орбитна спрега итд.) које ће довести до још бољег слагања теоријских и експерименталних резултата и омогућити још поузданију предикцију резултата будућих експеримената.

ИЗВОД

Дат је приказ основних принципа *ab initio* методе и њена примјена на истраживање структуре молекулских спектра.

S U M M A R Y

AB INITIO INVESTIGATIONS OF THE STRUCTURE OF MOLECULAR SPECTRA

MILJENKO PERIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade
University, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade*

A review is given on the basic principles of the *ab initio* method. The application of this method on the investigations of the structure of molecular spectra is discussed. 160 references.

(Received 6 June 1979)

ЛИТЕРАТУРА

1. R. F. W. Bader, R.A. Gangi, *Theor. Chem. (CS Specialist Periodical Report)*, **2**, 1 (1975)
2. M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84**, 457 (1927)
3. M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford UP, London 1954.
4. F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1968
5. R. Renner, *Z. Phys.*, **92**, 172 (1934)
6. J. A. Pople, H. C. Longuet Higgins, *Molec. Phys.*, **1**, 372 (1958)
7. R. M. Dixon, *Ibid.*, **9**, 357 (1965)
8. J. F. M. Aarts, *Ibid.*, **35**, 6, 1785 (1978)
9. M. Desouter-Lecomte, J. C. Leclerc, J. C. Lorquet, *Chem. Phys.*, **9**, 147 (1975)
10. M. Desouter-Lecomte, J. C. Lorquet, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4606 (1977)
11. C. Galloy, J. C. Lorquet, *Ibid.*, **67**, 4672 (1977)
12. A. Macias, A. Riera, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, **10**, 861 (1977)
13. A. L. Roche, H. Lefebvre-Brion, *Chem. Phys. Lett.*, **32**, 155 (1975)
14. V. Sidis, *J. Chem. Phys.*, **55**, 5838 (1971)
15. D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 89, 111, 426 (1928)
16. V. Fock, *Z. Phys.*, **61**, 126 (1930)
17. T. A. Koopmans, *Physica*, **1**, 104 (1933)
18. C. C. J. Roothaan, *Rev. Modern Phys.*, **32**, 2, 179 (1960)
19. S. Huzinaga, *Phys. Rev.*, **120**, 3, 866 (1960); **122**, 1, 131 (1961)
20. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951)
21. H. F. Schaefer, *The Electronic Structure of Atoms and Molecules*, Addison Wesley, Reading, Mass., 1972
22. J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **36**, 57 (1930)
23. S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, **A200**, 542 (1950)
24. C. Roetti, E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **60**, 4725 (1974)
25. J. L. Whitten, *Ibid.*, **44**, 359 (1966)
26. T. H. Dunning, *Ibid.*, **53**, 2823 (1970)
27. T. H. Dunning, *Ibid.*, **55**, 716 (1971)
28. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, W. E. Kammer, *Ibid.*, **55**, 814 (1971)
29. U. Fischbach, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.*, **5**, 265 (1974)
30. L. E. McMurchie, E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2959 (1977)
31. E. A. Hylleraas, *Z. Phys.*, **48**, 469 (1928)

32. L. Brillouin, *Actualities Sci. Ind.*, **71**, Secs 159, 160 (1933–34)
33. P. O. Löwdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1474 (1955); **97**, 1490 (1955)
34. S. Hagstrom, H. Shull, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 624 (1963)
35. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta*, **12**, 183 (1968)
36. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Ibid.*, **35**, 33 (1974)
37. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Ibid.*, **35**, 771 (1978)
38. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, W. Butscher, *Molec. Phys.*, **35**, 771 (1978)
39. B. Roos, *Chem. Phys. Lett.*, **15**, 153 (1972)
40. R. F. Hausmann, S. J. Bloom, F. Bender, *Ibid.*, **32**, 483 (1975)
41. W. Meyer, *J. Chem. Phys.*, **58**, 1017 (1973)
42. W. Meyer, *Ibid.*, **64**, 2901 (1976)
43. J. Hendeković, *Intern. J. Quantum Chem.*, **8**, 799 (1974)
44. M. Tinkham, „*Group Theory and Quantum Mechanics*“, McGraw-Hill, New York 1964
45. Z. Maksić, „*Kvantna kemija*“, Zagreb 1976
46. C. Eckart, *Phys. Rev.*, **47**, 552 (1935)
47. E. B. Wilson, J. C. Decius, P. Cross, „*Molecular Vibrations*“, McGraw-Hill, New York 1955
48. J. K. G. Watson, *Molec. Phys.*, **15**, 479 (1968)
49. K. J. Whitehead, N. C. Handy, *J. Molec. Spectrosc.*, **55**, 356 (1975)
50. K. J. Whitehead, N. C. Handy, *Ibid.*, **59**, 459 (1975)
51. M. Perić, *Molec. Phys.*, **34**, 1675 (1977)
52. A. R. Hoy, I. M. Mills, G. Strey, *Ibid.*, **24**, 6, 1265 (1972)
53. M. Perić, R. Runau, J. Römel, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *J. Molec. Spectrosc.* (1979)
54. S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Theor. Chim. Acta (Berlin)*, **27**, 243 (1972)
55. D. D. Harris, G. G. Engerholm, W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1515 (1965)
56. L. S. Lin, S. W. F. Drake, *Chem. Phys. Lett.*, **16**, 35 (1972)
57. J. W. Cooley, *J. Math. Computation*, **15**, 363 (1961)
58. B. Numerov, *Publ. Observatoire Central Asrophys. Russ.*, Vol. 2, 188 (1933)
59. W. Kutzelnigg, „*Einführung in die Theoretische Chemie*“, Verlag Chemie, Weinheim—New York 1978
60. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Rev.*, **1** (1974)
61. S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, u., „*Chemical Spectroscopy and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet*“, ASI Series C8, D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1974
62. S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, u., „*Advances in Quantum Chemistry*“, Academic Press, New York — San Francisco — London 1975
63. R. J. Buenker, *Gazz. Chim. Ital.*, **108**, 245 (1978)
64. S. D. Peyerimhoff, *Ibid.*, **108**, 411 (1978)
65. P. J. Bruna, *Ibid.*, **108**, 395 (1978)
66. V. E. Bondubey, J. W. Nibler, *J. Chem. Phys.*, **58**, 2125 (1973)
67. R. A. Back, C. Willis, D. A. Ramsay, *Can. J. Chem.*, **52**, 1006 (1974)
68. K. Vasudevan, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, W. E. Kammer, *Chem. Phys.*, **7**, 187 (1975)
69. M. Perić, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Can. J. Chem.*, **55**, 1533 (1977)
70. R. A. Back, C. Willis, D. A. Ramsay, *Ibid.*, **56**, 11, 1575 (1978)
71. M. Perić, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Molec. Phys.*, **35**, 1495 (1978)
72. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.*, **8**, 324 (1975)
73. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 225 (1975)
74. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, M. Perić, *Ibid.*, **42**, 383 (1976)
75. P. H. Krupenie, *J. Phys. and Chem. Reference Data*, Vol 1, 423–534 (1972)
76. S. Shih, W. Butscher, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.*, **29**, 241 (1978)
77. W. Butscher, S. Shih, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.*, **52**, 457 (1977)
78. W. Butscher, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Ibid.*, **52**, 449 (1977)

79. M. Zeitz, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Ibid.*, **58**, 4, 487 (1978)
80. P. J. Bruna, „*Progress in Theor. Org. Chem*“, ed. G. Czismadia, Elsevier, Amsterdam 1977
81. M. Perić, *Proc. XXI CSI*, Cambridge (1979)
82. M. Perić, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Canad. J. Chem.*, (1979) (u štampi)
83. G. Herzberg, „*Molecular Spectra and Molecular Structure*“, Vol III, D. Van Nostrand Co., New York 1966
84. J. M. Berthou, B. Pascat, H. Guenebaut, D. A. Ramsay, *Can. J. Phys.*, **50**, 2265 (1972)
85. P. F. Zittel, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.*, **65**, 1236 (1976)
86. H. Guenebaut, B. Pascat, J. M. Berthou, *J. Chim. Phys.*, **62**, 867 (1965)
87. S. K. Shih, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, M. Perić, *Chem. Phys. Lett.*, **55**, 206 (1978)
88. P. F. Zittel, G. B. Ellison, S. V. O'Neil, E. Herbst, W. C. Lineberger, W. P. Reinhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3731 (1976)
89. M. Perić, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, rad u pripremi za štampu.
90. K. Dressler, D. A. Ramsay, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A.*, **251**, 533 (1959)
91. J. W. C. Johns, D. A. Ramsay, S. C. Ross, *Can. J. Phys.*, **54**, 1804 (1976)
92. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 253 (1974)
93. S. K. Shih, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Chem. Phys.*, **17**, 391 (1976)
94. S. K. Shih, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *J. Mol. Spectr.*, **64**, 167 (1977)
95. M. Perić, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Can. J. Chem.*, **55**, 3664 (1977)
96. G. Herzberg, K. K. Innes, *Can. J. Phys.*, **35**, 842 (1957)
97. J. Perić-Radić, J. Röhmelt, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Chem. Phys.*, **50**, 344 (1977)
98. J. Röhmelt, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Ibid.*, **58**, 1 (1978)
99. L. Gausset, G. Herzberg, A. Lagesquist, B. Rosen, *Astrophys. J.*, **142**, 45 (1965)
100. M. Perić, J. Radić-Perić, rad pripremljen za štampu.
101. K. H. Thunemann, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *J. Mol. Spectr.*, **70**, 432 (1978)
102. P. J. Bruna, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *J. Mol. Struct.*, **32**, 217 (1976)
103. P. Bruna, *Astrophys. Lett.*, **16**, 107 (1975)
104. P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Chem. Phys.*, **10**, 323 (1975)
105. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.*, **37**, 208 (1976)
106. S. K. Shih, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Chem. Phys.*, **28**, 299 (1978)
107. A. B. Sannigrahi, K. H. Thunemann, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Ibid.*, **20**, 25 (1977)
108. A. B. Sannigrahi, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.*, **20**, 381 (1977)
109. A. B. Sannigrahi, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Ibid.*, **46**, 415 (1977)
110. C. Marian, P. J. Bruna, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Molec. Phys.*, **33**, 63 (1977)
111. A. A. Wu, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.*, **35**, 316 (1975)
112. K. Vasudevan, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *J. Mol. Struct.*, **29**, 285 (1975)
113. G. Hirsch, P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.*, **52**, 442 (1977)
114. P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Chem. Phys.*, **27**, 33 (1977)
115. R. Preuss, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *J. Mol. Struct.*, **40**, 117 (1977)
116. R. Preuss, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Ibid.*, **49**, 171 (1978)
117. S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1707 (1967)
118. P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.*, **39**, 211 (1976)
119. W. H. E. Schwarz, R. J. Buenker, *Chem. Phys.*, **13**, 153 (1976)
120. S. K. Shih, S. D. Peyerimhoff, E. J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.*, **46**, 201 (1977)
121. S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2473 (1968)
122. P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.*, **39**, 211 (1976)
123. W. E. Kammer, *Ibid.*, **6**, 529 (1970)
124. W. E. Kammer, *Chem. Phys.*, **5**, 408 (1974)
125. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1368 (1970)
126. S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, W. E. Kammer, H. Hsu, *Chem. Phys. Lett.*, **8**, 129 (1971)

127. L. S. Cederbaum, G. Hohlneivher, S. D. Peyerimhoff, *Ibid.*, **11**, 421 (1971)
128. J. E. Mentall, E. P. Gentien, M. Krauss, D. Neumann, *J. Chem. Phys.*, **55**, 5471 (1971)
129. R. Runau, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *J. Mol. Struct.*, **68**, 253 (1977)
130. P. J. Bruna, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.*, **22**, 375 (1977)
131. K. Vasudevan, W. E. Kammer, *Ibid.*, **15**, 103 (1976)
132. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, W. E. Kammer, *J. Chem. Phys.*, **55**, 814 (1971)
133. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, H. L. Hsu, *Chem. Phys. Lett.*, **11**, 65 (1971)
134. U. Fischbach, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.*, **5**, 265 (1974)
135. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Ibid.*, **9**, 75 (1975)
136. S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Theor. Chim. Acta (Berlin)*, **27**, 243 (1972)
137. R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1368 (1968)
138. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.*, **8**, 56 (1975)
139. A. Richartz, R. J. Buenker, P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, *Molec. Phys.*, **33**, 1345 (1977)
140. A. Richartz, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.*, **28**, 305 (1978)
141. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, L. C. Allen, J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2835 (1966)
142. S. T. Elbert, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.*, **11**, 25 (1975)
143. R. J. Buenker, J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5381 (1968)
144. S. Shih, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.*, **16**, 244 (1972)
145. R. J. Buenker, S. Shih, S. D. Peyerimhoff, *Ibid.*, **44**, 385 (1976)
146. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.*, **48**, 354 (1968)
147. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1299 (1969)
148. S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Theor. Chim. Acta (Berlin)*, **14**, 305 (1969)
149. R. J. Buenker, J. L. Whitten, J. D. Petke, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2261 (1968)
150. S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Theor. Chim. Acta (Berlin)*, **19**, 1 (1970)
151. B. Hess, P. J. Bruna, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.*, **18**, 267 (1976)
152. P. J. Bruna, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.*, **22**, 375 (1977)
153. S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Theor. Chim. Acta (Berlin)*, **9**, 103 (1967)
154. W. Butscher, K. H. Thunemann, *Chem. Phys. Lett.*, **57**, 224 (1978).

SYNTHESIS OF 3,5-DIHYDROXY-3',4',6,7-TETRAMETHOXYFLAVONE

MILUTIN STEFANOVIĆ, LJUBOMIR KRSTIĆ, ALEKSANDAR JOKIĆ,
BORIS RIHTER, and SLOBODAN MLADENOVIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P. O. Box 550,
YU-11001 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

(Received 18 May 1979)

From a polar fraction of the chloroformic extract of the plant *Artemisia annua* L., collected near Belgrade, a new flavonol, 3,5-dihydroxy-3',4',6,7-tetramethoxyflavone **6**, has been recently isolated in authors' laboratories. Its structure has been established mainly by interpreting physical and spectral evidence collected. An unequivocal proof for the structure of this flavonol is now secured by a total synthesis starting from 2-hydroxy-4,5,6-trimethoxyacetophenone **1**. In the first step of synthesis this acetophenone was condensed with veratraldehyde **2** affording 2'-hydroxy-3,4,4',5',6'-pentamethoxychalcone **3** in a 72% yield. Chalcone **3** was subjected to AFO-oxidation yielding an 18% yield of 3-hydroxy-5,6,7,3',4'-pentamethoxyflavone **4**. Finally, methylation of the pentamethoxyflavone **4** with dimethyl sulphate and subsequent demethylation of the intermediate **5** with AlCl_3 in nitrobenzene solution produced a desired flavonol **6**, whose physical and spectral properties were in all respects identical with those exhibited by a naturally occurring flavonol **6**.

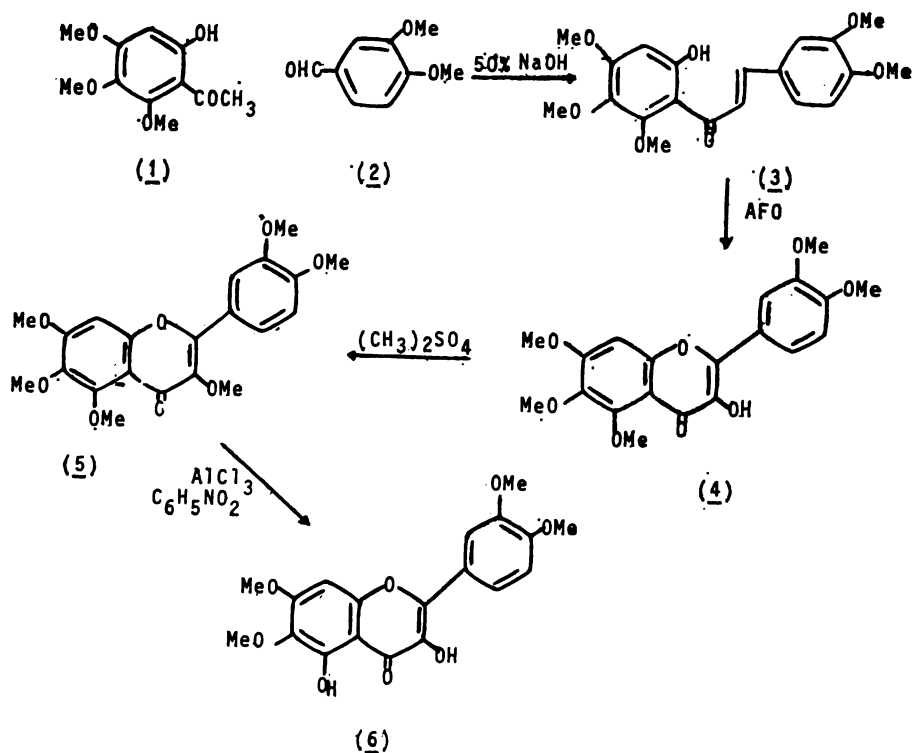
A few years ago a programme for chemical and taxonomical investigations of Yugoslav plant species has been initiated in authors' laboratories. One of the results was isolation and identification of two new sesquiterpene lactones from the plant *Artemisia annua* L., in spite of the fact that this plant has been extensively investigated by a number of authors¹⁻³. These lactones are arteannuin A and arteannuin B, both possessing an interesting cadinane skeleton^{4,5}. These two lactones still remain the only representatives of this new class of sesquiterpene lactones⁶.

By a more careful investigation of a polar fraction of the chloroformic fraction of this plant, the new flavonol **6** (Scheme I) was also isolated and identified. It is characterized by a 3,5-disubstitution pattern of the free hydroxyl groups which occurs rarely in plants⁷. The structure of this flavonol was deduced mainly by interpreting its UV spectra*, and was later supported by a simple chemical correlation with the known quercetagenin-3,5,6,7,3',4'-hexamethylether⁸. As is known from literature, the two cognate flavonol structures, eupatin and eupatoretin (differing, in essence, from the structure of the new flavonol only by the presence of two free hydroxy groups in ring C), possess a powerful citotoxic activity⁹, and, therefore, a possibility that flavonol **6** is also endowed with a similar physiological activity which must not be overlooked. That is why it was decided to perform a total synthesis of the new flavonol **6** being led by two principal reasons: (i) the synthesis

* NMR spectra, although available at that moment, could not be used for structural considerations, since no relevant spectra of the similar flavones with free hydroxy groups at 3- and 5-positions had been published in literature.

would produce definite proof for the structure of the flavonol 6, and (ii) bigger amounts of the flavonol 6 would be available which could be used for physiological screening of this compound.

Preliminary efforts aimed at the synthesis of the flavonol 6 have recently been made public in two publications^{10,11}. As has been shown in these papers, a rather unusual approach for the synthesis of flavonol 6 has been chosen, starting from 2,6-dihydroxy-3,4-dimethoxy-acetophenone, which, to the best of our knowledge, has never been used in the synthesis of flavonoids¹². By a series of three consecutive reactions this acetophenone derivative has been successfully converted into 5-hydroxy-7,8,3',4'-tetramethoxyflavanone, the main intermediate in the planned synthesis of the flavonol 6. However, additional experiments performed, clearly demonstrated that further conversion of the intermediate flavanone into the flavonol 6, according to the synthetic sequence foreseen¹³, could be achieved only with extreme difficulty. Thus, for instance, the Baker-Venkataraman reaction^{14,15}, necessary for constructing ring A with a proper substitution pattern of the methoxy groups, gave a low yield of the product desired, while the oximation



SCHEME I

reaction¹⁶, aimed at the functionalization of ring C, worked even worse, affording only minute amounts of the necessary 3-oximino precursor of the flavonol 6. As a result, the overall yield of the flavonol 6 was extremely low, thus making this synthesis of no practical value at all.

In order to overcome difficulties encountered, we had to revert to the use of more classical synthetic sequences that are presently employed in the synthesis of flavonoids. Such a sequence, used successfully in this paper, is shown in Scheme I.

In the first step, easily available 2-hydroxy-4,5,6-trimethoxyacetophenone¹⁷ was condensed with veratraldehyde affording a 72% yield of 2'-hydroxy-3,4,4',-5',6'-pentamethoxychalcone 3, the main intermediate in the synthesis of flavonol 6. This condensation reaction was run in presence of a 50% aqueous solution of sodium hydroxide as a basic catalyst. However, since some other cases, such as piperidine, have been suggested in the literature as powerful promoting agents for condensation reactions of this type¹⁸, the condensation of acetophenone 1 with aldehyde 2 was repeated this time using piperidine as a catalyst. For reasons which are not clearly understood, the condensation reaction failed completely, and only the starting materials were isolated from the reaction mixture.

In the next step, cyclization of the chalcone 3 giving rise to a formation of the γ -pyrone ring was achieved, with a simultaneous functionalization of the heterocyclic ring formed (i.e., introduction of an enolic OH-group at the 3-position of ring C of the flavone skeleton). For this conversion, the well known AFO-oxidation (Algar-Flynn-Oyamada oxidation) has been used¹⁹. As is known from abundant data existing on this important reaction, the yield of the flavones produced varies with the substitution pattern of -OH and -OMe groups in rings A and B, and rarely exceeds 10–12%²⁰. Thus, for instance, presence of the 6'-methoxy group has been stated to favour the formation of the corresponding aurone at the expense of the flavonol produced²¹. Nevertheless, by treating chalcone 3 with 30% hydrogen peroxide and 20% aqueous potassium hydroxide at the reflux temperature, an 18% yield of 3-hydroxy-5,6,7,3',4'-pentamethoxyflavone 4 was obtained. Some other products (including the corresponding aurone) were also obtained, but a full report on the AFO-oxidation of chalcone 3 will appear elsewhere.

The new flavonol 4 melted at 184–185° and its structure was established based on the physical and spectral evidence recorded. Thus, presence of an enolic OH group was confirmed with the FeCl₃ test which gave a brown colouration. In addition, the UV spectrum taken in MeOH exhibited a bathochromic shift of 64 nm at band I after addition of AlCl₃/HCl. The mass spectrum [peaks at *m/e* 211 (A₁+H)⁺, 195 (A₁-CH₃)⁺ and 165 (B₂)⁺] was in conformity with the structure proposed, and so were the other spectral data (see Experimental).

The next to last step of the synthetic sequence, i.e., conversion 4→5, has been performed by the conventional methylation of 3-hydroxy-5,6,7,3',4'-pentamethoxyflavone 4 with dimethyl sulphate and an excess of alkali in acetone solution. Under these conditions, a 65% yield of 3,5,6,7,3',4'-hexamethylquercetagetin was obtained. The structure of this hexamethyl ether 5 was confirmed by both the spectral data recorded and by a comparison with an authentic specimen of this known flavone⁸.

Finally, in the last step of the synthesis, 3,5,6,7,3',4'-hexamethylquercetagetin 5 was transformed into the desired 3,5-dihydroxy-3',4',6,7-tetramethoxyflavone 6. The preferential selective demethylation of the 5-OMe group in the conversion 5→6 was effected by using anhydrous AlCl₃ in nitrobenzene solution and following strictly the reaction conditions given by Fukui *et al.*²², affording a 42% yield of flavonol 6. This synthetic product was in all respects identical with a sample of the same flavonol isolated from *Artemisia annua* L., and the structure of this natural product was thus confirmed.

EXPERIMENTAL

Melting points (uncorrected) were taken on a Büchi melting point apparatus. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer Spectrometer, Model 337 (in KBr discs), and UV spectra on a Perkin-Elmer instrument, Model 137. NMR spectra were taken on a Varian 60A spectrometer in CDCl_3 using tetramethylsilane (TMS) as an internal standard (chemical shifts are given in δ values, and coupling constants in Hz. Symbols s, d, q and m are standing for a singlet, doublet, quartet, and multiplet, respectively). Mass spectra were measured on a Varian MAT CH-5 instrument. Thin-layer chromatography was performed on silica gel G using for elution a mixture of benzene-chloroform (9 : 1). When necessary, UV spectra were measured after addition of different additives²³.

Preparation of 2'-hydroxy-3,4,4',5',6'-pentamethoxychalcone (3)

A flask, equipped with a magnetic stirrer and externally cooled with ice, is charged with 3.5 g (0.016 mol) of 2-hydroxy-4,5,6-trimethoxyacetophenone *1*¹⁷ dissolved in 255 ml of EtOH. After addition (drop by drop) of 90 g of 50% aq. soln. of NaOH, the soln. obtained is added with 5.9 g (0.034 mol) of veratraldehyde. The soln. is stirred for 20 hrs. The red coloured reaction mixt. is then poured into a mixt. of ice, water and EtOH, acidified with 20% aq. HCl and the orange ppt. that separates out is filtered off the next day and washed with 5% soln. of NaHCO_3 , and then with water. Recrystn. from acetone affords 3.0 g (73%) of 2'-hydroxy-3,4,4',5',6'-pentamethoxychalcone (*3*), m.p. 132–133°. IR spectrum: ν_{max} (KBr) 1660 (conjugated carbonyl), 3450 (OH-group), 2860 and 460 cm^{-1} (methoxy group); UV spectrum: λ_{m} (MeOH) ($\log \epsilon$) nm 229 (4.38), 261 (4.30), 314 (4.45) and 378 (4.73); NMR spectrum: δ (ppm) 3.78, 3.85, 3.87 and 3.90 (4s, for methoxy groups), 6.30 (s, H-3'), 6.90 (d, H- α , $J=8\text{Hz}$), 7.27 (d, H- β , $J=8\text{Hz}$), 7.20 (s, H-5), 7.84 (s, H-2 and H-6), 13.9 (s, proton from OH-group); Mass spectrum: m/e 374 (100%) M^+ , 211 (A_2^+), 190 (B_3^+), 210 (A_1^+), 164 (B_1^+), 236 (M-B ring), 138 (M-A-C rings). Anal.: Found: C, 64.06; H, 5.87. Calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7$: C, 64.16; H, 5.92%.

Preparation of 3-hydroxy-5,6,7,3',4'-pentamethoxyflavone (4)

To a warm solution of 830 mg (0.0022 mol) of 2'-hydroxy-3,4,4',5',6'-pentamethoxychalcone *3* in 83 ml of MeOH 3.5 ml of 30% H_2O_2 and 13 ml of 20% aq. soln. of KOH are added. The mixt. is refluxed for 1.5 minute and is then poured into a mixt. of ice and water (300 ml) and, immediately after that operation, is acidified with dil. HCl. The yellow ppt. is sepd. by filtration and washed with water. Recrystn. from MeOH yields 150 mg (18%) of 3-hydroxy-5,6,7,3',4'-pentamethoxyflavone (*4*), m.p. 184–185°. The FeCl_3 test in EtOH is positive and gives brown colouration. IR spectrum: ν_{max} (KBr) 3300 (enolic OH-group), 1640 (conjugated ketone), 810 cm^{-1} (trisubstituted benzene ring); UV spectrum: ν_{max} (MeOH) nm ($\log \epsilon$) 358 (4.45), 254 (4.43), 240 (4.42), 202 (4.64); λ_{max} (AlCl_3) 422 (4.52), 352 (4.14), 268 (4.46), 234 (4.52), 204 (4.66); λ_{max} (AlCl_3/HCl) 422 (4.46), 352 (4.04), 268 (4.39); λ_{max} (MeOH/NaOH) 315 (4.73), 280 (4.80); λ_{max} (NaOH/HCl) 402 (4.40), 319 (4.28), 273 (4.75), 244 (4.68); NMR spectrum: δ (ppm) 3.90–4.10 (4s, for methoxy groups), 6.80 (s, H-8), 7.04 (d, H-5, $J=9\text{Hz}$), 7.82 (q, H-6, $J=2\text{Hz}$ and $J=7\text{Hz}$), 7.94 (d, H-2', $J=3\text{Hz}$); Mass spectrum: m/e 388 M^+ , 373 (M-15), 370 (M-H₂O), 195 [$A_1-\text{CH}_3$]⁺, 165 (B_2^+), 211 [A_1+H]⁺. Anal.: Found: C, 61.93; H, 5.23. Calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8$: C, 61.85; H, 5.19%.

Preparation of 3,5,6,7,3',4'-hexamethoxyflavone (5)

The mixt. of 300 mg (7.7×10^{-4} mol) of 3-hydroxy-5,6,7,3',4'-pentamethoxyflavone *4*, 200 mg (0.0016 mol) of dimethyl sulphate, 2 g of anhyd. K_2CO_3 and 250 ml of dry acetone is refluxed over 15 hrs. After filtration, the filtrate is evapd. to dryness, and the residue is washed with dil. soln. of NaOH and water. Recrystn. from MeOH affords 200 mg (65%) of white crystals of 3,5,6,7,3',4'-hexamethoxyflavone *5*, m.p. 141–142° (lit. m.p.⁸ 142–143°). The FeCl_3 test in EtOH is negative (no colouration). IR spectrum: ν_{max} (KBr) 2860 (MeO-groups), 1640 and 1620 (conjugated carbonyl), 1600, 1580 and 1500 cm^{-1} (aromatic structure); UV spectrum:

λ_{\max} (MeOH) nm (log ϵ) 239 (4.54), 252 (4.52), 263 (4.43), 335 (4.60); NMR spectrum: δ (ppm) 3.9–4.05 (4s, protons of methoxy groups), 6.80 (s, H-8), 7.03 (d, H-5', $J=9$ Hz), 7.77 (m, H-6' and H-2'); Mass spectrum: m/e 402 (M^+), 387 ($M-CH_3$), 165 (B_2^+) and other prominent peaks at 383, 371, 211 [A_1+H] $^+$. Anal.: Found: C, 62.55; H, 5.33. Calcd. for $C_{21}H_{22}O_8$ C, 62.68; H, 5.51%.

Preparation of 3,5-dihydroxy-3',4',6,7-tetramethoxyflavone (6)

A soln. of 4.0 g of anhyd. $AlCl_3$ in 40 ml of dry nitrobenzene is added with 100 mg (0.0003 mol) of 3,5,6,7,3',4'-hexamethoxyflavone 5. The mixt. is left to stand at room temp. for 5 hrs and thereafter is added with 25 g of ice and 25 ml of conc. HCl, with cooling and stirring. Nitrobenzene is removed by steam distn. and, after usual work-up of the reaction mixt., the residue is applied to a small silica gel column. By elution with a mixt. of benzene: chloroform (9:1) 38mg (42%) of the yellow crystals of 3,5-dihydroxy-3',4',6,7-tetramethoxyflavone 6 are obtained, m.p. 172–174° (lit. m.p.⁷ 171–172°). UV spectrum: λ_{\max} (MeOH) nm (log ϵ) 273 (4.34), 350 (4.43); λ_{\max} ($AlCl_3$) 269 (4.44), 367 (4.44); λ_{\max} (NaOH) 273 (4.18), 420 (4.53); λ_{\max} (NaOH/HCl) 273 (4.10), 350 (4.30); NMR spectrum: δ (ppm) 3.90–4.05 (4s, protons from methoxy groups), 6.55 (s, H-8), 7.01 (dd, H-5' and H-6', $J=4$ Hz), 7.70 (m, H-2' and H-6'); Mass spectrum: m/e 374 (M^+) and other prominent peaks at 359 ($M-CH_3$), 355, 341, 331, 231 and 187. Anal.: Found: C, 61.41; H, 4.87. Calcd. for $C_{19}H_{18}O_9$: C, 60.96; H, 4.85%.

All spectra of the synthetic flavonol 6 were practically superimposable with the spectra of the naturally occurring flavonol 6.

Acknowledgments. The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Research Fund for financial support. They also thank to Mrs. R. Tasovac, Chief of Microanalytical Department of the Institute of Chemistry, for her services rendered.

ИЗВОД

СИНТЕЗА 3,5-ДИГИДРОКСИ-3',4',6,7-ТЕТРАМЕТОКСИФЛАВОНА

МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ, ЉУБОМИР КРСТИЋ, АЛЕКСАНДАР ЈОКИЋ,
БОРИС РИХТЕР и СЛОБОДАН МЛАДЕНОВИЋ

*Хемијски институт Природно-математичког факултета, Београд, и
Институт за хемију, технологију и мезалургију, Београд*

Недавно је наша група изоловала из поларне фракције хлороформског екстракта биљке *Artemisia annua* L., убрале близу Београда, нови флавонол, 3,5-дихидрокси-3',4',6,7-тетраметоксифлавонол 6, чија је структура утврђена тумачењем спектра овог производа. Сада је потврђена структура овог флавонола помоћу тоталне синтезе која полази од 2-хидрокси-4,5,6-триметоксиацетофенона 1. У првој фази, овај ацетофенон кондензован је са вератралдехидом и добивен је 2'-хидрокси-3,4,4',5',6'-пентаметоксихалкон 3 у приносу 72%. Халкон 3 је даље подвргнут АФО-оксидацији обезбеђујући 18% принос 3-хидрокси-5,6,7,3',4'-пентаметоксифлавона 4. Метиловањем овог флавонола са диметилсулфатом и каснијим деметиловањем интермедијера 5 са алуминијум-хлоридом у нитробензолском раствору добивен је жељени флавонол 6, чије су физичке и спектроскопске особине биле идентичне са особинама које испољава природни флавонол 6.

(Примљено 18. маја 1979)

REFERENCES

1. L. Ruzicka, T. Reichstein, R. Pulver, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 646 (1936)
2. F. Bohlman, L. Hinz, A. Seyberlich, J. Repplinger, *Chem. Ber.*, **97**, 809 (1964)
3. K. Takemoto, T. Najima, *J. Pharm. Soc. Japan*, **77**, 1307, 1310, 1339, 1344 (1957)
4. D. Jeremić, A. Jokić, A. Behbud, M. Stefanović, *Tetrahedron Letters*, **32**, 3039 (1973)
5. D. Jeremić, A. Jokić, A. Behbud, M. Stefanović, presented at the *8th Int. Symp. on Chemistry of Natural Products*, New Delhi, 1972
6. W. Kline, J. Buckingham, „*Atlas of Stereochemistry*“, 2nd Ed., Chapman and Hall, p. 55, London 1978; see also, M. R. Uskoković, T. H. Williams, J. F. Blount, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 600 (1974); and D. G. Leppard, M. Rey, A. S. Dreiding, R. Grieb, *Ibid.*, **57**, 602 (1974)
7. M. Đermanović, A. Jokić, S. Mladenović, M. Stefanović, *Phytochemistry*, **14**, 1873 (1975)
8. K. Fukui, T. Matsumoto, S. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1398 (1969)
9. S. M. Kupchan, C. W. Siegel, J. R. Knox, M. S. Udayamurthy, *J. Org. Chem.*, **34**, 1460 (1969)
10. M. Stefanović, Lj. Krstić, A. Jokić, B. Rihter, S. Mladenović, *Bull. Acad. Serbe Sci. Arts, cl. Sci. Nat., Beograd*, **66**, 7 (1979)
11. M. Stefanović, Lj. Krstić, A. Jokić, B. Rihter, S. Mladenović, *Ibid.*, **66**, 13 (1979)
12. J. B. Harborne, T. J. Mabry, H. Mabry, „*The Flavonoids*“, Chapman and Hall, London 1975
13. S. Mladenović, Lj. Krstić, M. Đermanović, A. Jokić, M. Stefanović, presented at the *Fifth Hungarian Bioflavonoid Symposium*, May 25–27, 1977, Mátrafüred, Hungary
14. W. J. Baker, *J. Chem. Soc.*, 1381 (1933)
15. H. S. Mahal, K. Venkataraman, *Ibid.*, 1767 (1934)
16. T. A. Geissman (ed.), „*Chemistry of the Flavonoid Compounds*“ Pergamon Press, Oxford 1962
17. V. D. N. Sastri, T. R. Sehadrí, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **23 A**, 262 (1946)
18. L. Farkas, D. Strelicki, B. Vermes, *Chem. Ber.*, **102**, 112 (1969)
19. E. J. Corey, E. M. Philbin, T. S. Wheeler, *Tetrahedron Letters*, 13 (1961)
20. W. Herz, G. D. Anderson, H. Maurer, H. Wagner, G. Flores, L. Farkas, *Ibid.*, 2571 (1973)
21. B. Cummins, D. M. X. Donnelly, J. F. Eades, H. Fletcher, F. O’Cinneide, E. M. Philbin, J. Swirki, T. S. Wheeler, R. K. Wilson, *Tetrahedron*, **19**, 499 (1963)
22. K. Fukui, T. Matsumoto, S. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1398 (1969)
23. T. J. Mabry, K. R. Markham, M. B. Thomas, „*The Systematic Identification of Flavonoids*“, Springer Verlag, New York, Heidelberg, Berlin 1970, Chapter IV.

THE α -*cis* CONFIGURATION OF CHELATED
ETHYLENEDIAMINE-N,N'-DIACETATE IN
[Cr(N)₂(O)₄] TYPE COMPLEXES

DUŠAN J. RADANOVIĆ*, DRAGAN S. VESELINOVIĆ,
and SLOBODAN A. GRUJIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, Svetozar Marković University, Kragujevac, and Institute
of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade*

(Received 29 March 1979; revised 25 May 1979)

Some chromium(III) complexes of the [Cr(N)₂(O)₄] type containing the tetradentate ethylenediamine-N,N'-diacetate anion (EDDA) with water or hydroxide, oxalate (ox), and malonate (mal) ions as the additional ligands have been prepared. The α -*cis* configurations of the complexes were assigned on the basis of their IR and electronic absorption spectra. Preliminary results of a crystallographic study of the hydroxo-dimer complex, [Cr(EDDA)(OH)]₂·4H₂O,¹ confirm the α -*cis* configuration of the EDDA ligand.

Ethylenediamine-N,N'-diacetate (EDDA) as a chelating agent was first used for solution studies in order to measure the stability constants of several divalent metal ion complexes². However, many papers reporting investigations of stereochemistry of EDDA-chelated systems have been based on solid state studies of such complexes. Considerable structural information has been obtained for EDDA-Co(III) complexes³⁻⁷ in which EDDA acts as a tetradentate ligand and the two remaining octahedral positions are occupied by various unidentate or bidentate groups. On the other hand, the EDDA-Cr(III) complexes have not yet been studied. This paper describes the preparation and determination of configurations of some [Cr(N)₂(O)₄] type complexes of EDDA.

Three geometrical isomers*: α -*cis* (I), β -*cis* (II) and *trans* (III) (Fig. 1a) are theoretically possible for complexes of the type [Cr X₂(EDDA)]ⁿ where X represents a unidentate ligand. In the case of bidentate-EDDA-Cr(III) complexes, two geometrical isomers can be expected: α -*cis* (V) and β -*cis* (VI) (Fig. 1c). If optical isomers and different modes of coordination of the secondary nitrogen atoms are also considered, further isomerism can be described⁵.

* Address for correspondence: Institute of Chemistry, Faculty of Science, Radoja Domanovića 12, P.O.B. 60, YU-34000 Kragujevac.

* In this paper the terms α -*cis*, β -*cis*, and *trans*, which describe the possible geometries of EDDA in an octahedral environment, are in accordance with the nomenclature adopted for the triethylenetetramine (trien) system [*Inorg. Chem.*, 4, 45 (1965)].

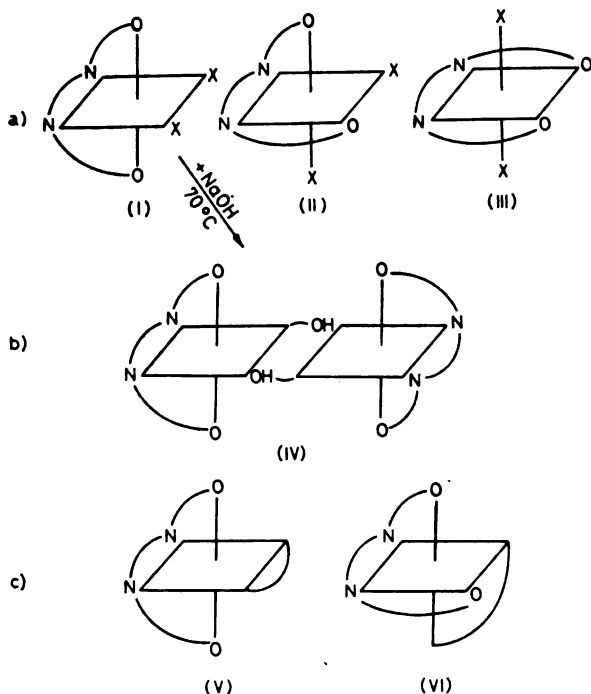


Fig. 1. Possible coordination modes of EDDA-Cr(III) complexes: (a) Di(monodentate) complex: α -cis (I), β -cis (II), trans (III); (b) The α -cis structure of the hydroxo-dimer complex; (c) Bidentate complex: α -cis (V), β -cis (VI)

EXPERIMENTAL

Ethylenediamine- N,N' -diacetic acid and other commercially obtained reagent-grade chemicals were used without further purification. Dowex 50W-X8 cation exchange resin, 100–200 mesh, and Dowex 1-X4 anion exchange resin, 200–400 mesh, were used to check the purity of the chromium(III) complexes.

(1) α -cis-Ethylenediamine- N,N' -diacetato(diaqua)chromium(III) nitrate, α -cis-[Cr(EDDA)(H_2O)₂]NO₃. H₂EDDA (8.8 g, 0.05 mol) and NaOH (4.0 g, 0.1 mol) were dissolved in water (25 ml). This soln. was then added to the aq. soln. obtained by dissolving 20 g (0.05 mol) of Cr(NO₃)₃·9H₂O in 20 ml of H₂O. The resulting mixt. was heated to 90°; heating and stirring at the same temp. were continued for 2 hrs. During the heating, the vol. of the soln. was reduced to ca. 40 ml. This vol. was maintained by periodic addition of hot water. The obtained red-violet soln. was allowed to stand at room temp. for 3 days. The pptd. α -cis-[Cr(EDDA)(H_2O)₂]NO₃ (6 g) was filtered off, washed with EtOH, then with Et₂O, and air-dried. The remaining filtrate was allowed to stand overnight in a refrigerator to obtain the second fraction of the complex (2.5 g). Total yield: 8.5 g (52%) for α -cis-[Cr(EDDA)(H_2O)₂]NO₃. The complex was recrystd. from hot water by addition of EtOH. *Anal.* Calcd. for α -cis-[Cr(EDDA)(H_2O)₂]NO₃ = CrC₆H₁₄O₉N₃ (M_r = 324.18): C, 22.23; H, 4.35; N, 12.96. Found: C, 21.65; H, 4.36; N, 13.42.

(2) α -cis-Di- μ -hydroxobis(ethylenediamine- N,N' -diacetato)dichromium(III) tetrahydrate, α -cis-[Cr(EDDA)(OH)]₂·4H₂O. This complex was obtained by the reaction of NaOH with the monomeric complex (I). A 6.48 g (0.02 mol) sample of α -cis-[Cr(EDDA)(H_2O)₂]NO₃ was dissolved by stirring in 50 ml of water. An aq. soln. (25 ml) contg. 1 g of NaOH was added gradually to the resulting red-violet soln. heated to 60°. During this process, the soln. changed colour from red-violet to blue-violet and an insoluble, neutral complex pptd. The product was filtered

off, washed with water, then with EtOH and acetone and air-dried. Yield: 8.8 g (79%). The complex was recrystd. from boiling water by addition of MeOH. *Anal.* Calcd. for α -*cis*-[Cr(EDDA)(OH)]₂4H₂O = Cr₂C₁₂H₃₀O₁₄N₄ (M_r = 558.38): C, 25.81; H, 5.41; N, 10.03; H₂O, 12.91. Found: C, 26.00; H, 5.07; N, 10.36; H₂O, 13.02.

(3) *Potassium α -cis-ethylenediamine-*N,N'*-diacetato(oxalato)-chromate(III) monohydrate, α -cis-K[Cr(EDDA)(ox)]H₂O.* 4.4 g (0.025 mol) of H₂EDDA and 2.80 g (0.05 mol) of KOH were dissolved in 20 ml of water and added to the mixt. of CrCl₃6H₂O (6.66 g, 0.025 mol) in 20 ml of water. The resulting mixt. was heated for 1 hr. at 90° with stirring. To this soln. an equiv. amount of K₂C₂O₄ (4.60 g, 0.025 mol in 30 ml of water) was added. Stirring at the same temp. was continued for 4 more hrs. During the heating, the vol. was reduced to ca. 25 ml and was then maintained by addition of hot water. The red-violet soln. was kept in a refrigerator for one day. The crystal plates of α -*cis*-K[Cr(EDDA)(ox)]H₂O, were collected on a filter, washed with EtOH, then Et₂O, and air-dried. Yield: 6 g (62%). The complex was recrystd. from boiling water. *Anal.* Calcd for α -*cis*-K[Cr(EDDA)(ox)]H₂O = KCrC₈H₁₂O₉N₂ (M_r = 371.29): C, 25.88; H, 3.25; N, 7.54; H₂O, 4.85. Found: C, 25.72; H, 3.50; N, 7.80; H₂O, 4.60.

(4) *Potassium α -cis-ethylenediamine-*N,N'*-diacetato(malonato)-chromate(III) trihydrate, α -cis-K[Cr(EDDA)(mal)]3H₂O.* H₂EDDA (8.81 g, 0.05 mol) and 5.61 g (0.1 mol) of KOH were dissolved in 30 ml of water and added to 25 ml of aq. soln. contg. 13.32 g (0.05 mol) of CrCl₃6H₂O. The mixt. was heated at 90° for 1 hr. The colour of the soln. changed to red-violet. A soln. which contained 5.08 g (0.05 mol) of malonic acid and 5.61 g (0.1 mol) of KOH in 30 ml of water, was then added. The mixt. was stirred at the same temp. for 2 more hrs. During that time, the soln. was evapd. to a vol. of about 50 ml and the α -*cis*-K[Cr(EDDA)(mal)]3H₂O crystd. After cooling at room temp., the red-violet crystals were collected and washed with EtOH and Et₂O. Yield: 15 g (71%). The product was recrystd. from warm water. *Anal.* Calcd. for α -*cis*-K[Cr(EDDA)(mal)]3H₂O = KCrC₉H₁₈O₁₁N₂ (M_r = 421.35): C, 25.65; H, 4.30; N, 6.65; H₂O 12.82. Found: C, 26.58; H, 4.34; N, 7.21; H₂O, 12.66.

Physical measurements. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer 337 Infracord Spectrophotometer using potassium bromide pellets. Electronic absorption spectra were recorded on a Cary 17 D Spectrophotometer. For these measurements, $1.00-1.25 \times 10^{-2} M$ aq. solns. of the complexes were used.

Analyses. Elemental microanalyses for carbon, hydrogen and nitrogen were performed by the Microanalytical Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade.

RESULTS AND DISCUSSION

Spectrophotometric studies of aqueous solutions containing Cr(III) and EDDA indicate the formation of a diaqua complex in slightly acidic pH ranges⁸. In the present work, the diaqua complex, [Cr(EDDA)(H₂O)₂]NO₃, was isolated and used for preparation of other chromium(III) complexes. It is logical to assume that all the chromium(III) complexes prepared have the same configuration of the EDDA ligand since these reactions should occur with retention of the configuration of the diaqua complex.

Investigation of the EDDA-Co(III) complexes have shown that the α -*cis* geometry of the EDDA ligand is favoured in most synthetic reactions^{4,6}. It has been suggested that the observed strain of the G rings* in the β -*cis* EDDA complexes may be a contributing factor in determining the configuration of the EDDA ligand⁷. Because the Cr(III) ion is larger than the Co(III) ion, the observed strain of the G rings might be expected to be an even stronger contributing factor in the formation of the favoured α -*cis* configurations in Cr(III) complexes than in Co(III) complexes. Taking into account the observed strain of the EDDA chelate

* The designations for the chelate rings, G (in-plane) and R (out-of-plane), are those used for the EDTA-Co(III) chelate system by Weakliem and Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 549 (1959).

when coordinated to Co(III)^7 , the *trans* isomer of the diaqua EDDA- Cr(III) (Fig. 1a, isomer III) with two G rings in-plane, would not be expected.

The x-ray crystal structure of the neutral complex, di- μ -hydroxobis(ethylenediamine- N,N' -diacetato)dichromium(III) tetrahydrate, $[\text{Cr(EDDA)(OH)}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ¹, confirms the α -*cis* configuration of the EDDA ligand, in which case the two glycinate rings (R rings) are equivalent (Fig. 1b). This indicates that the starting diaqua complex, as well as the oxalato and malonato chromium(III) complexes derived from the diaqua complex, should also have the same α -*cis* configuration.

Electronic absorption spectra

The electronic absorption spectra were used in this study to aid in the assignment of structures of the complexes prepared. The spectra of the EDDA- Cr(III) complexes are shown in Fig. 2. The numerical data for absorption maxima are

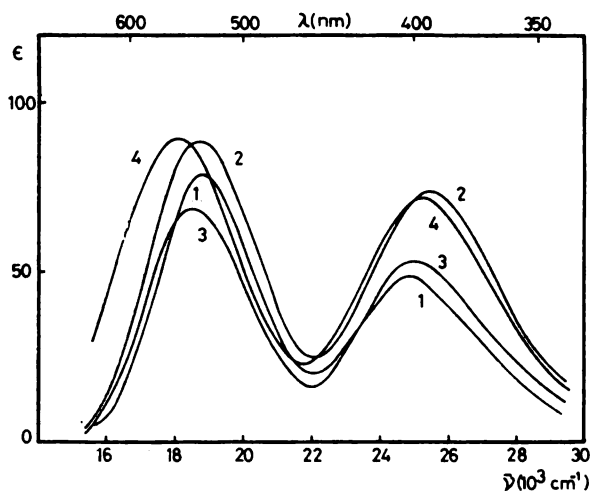


Fig. 2. Electronic absorption spectra of the EDDA- Cr(III) complexes: (1) α -*cis*- $[\text{Cr(EDDA)(H}_2\text{O)}_2]\text{NO}_3$,
 (2) α -*cis*- $\text{K}[\text{Cr(EDDA)(ox)}]\text{H}_2\text{O}$,
 (3) α -*cis*- $\text{K}[\text{Cr(EDDA)(mal)}]3\text{H}_2\text{O}$,
 (4) α -*cis*- $[\text{Cr(EDDA)(OH)}]_24\text{H}_2\text{O}$

summarized in Table I. For comparison, the values of the corresponding diaqua, oxalato and malonato EDDA- Co(III) complexes of known α -*cis* configuration^{4,5} are also given in Table I.

The Cr(III) ion with its half-filled set of t_{2g} orbitals, $(t_{2g})^3$, is formally equivalent to the spin-paired Co(III) ion having a fully filled set, $(t_{2g})^6$. Their electronic absorption spectra should also be qualitatively similar with respect to splittings of bands I and II of the spin-allowed d-d transitions. In O_h symmetry the lower energy spin-allowed band for Cr(III) is ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ while the transition ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ corresponds to the higher energy spin-allowed band. In the case of low-spin Co(III) , the transitions ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ and ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ are associated with

the bands at lower and higher energy, respectively. The symmetries of the cross products of ground and excited states of the spin-allowed transitions for both systems are the same, T_{1g} and T_{2g} , in the order of increasing energy.

TABLE I. Absorption maximum data of α -*cis*(N)-[Cr(N)₂(O)₂] type complexes and corresponding Co(III) complexes

Complex	I		II		Ref.
	$\nu(\text{cm}^{-1})$	(ϵ)	$\nu(\text{cm}^{-1})$	(ϵ)	
α - <i>cis</i> -[Cr(EDDA)(H ₂ O) ₂] ⁺ (red-violet)	18 830	(78.9)	25 000	(48.6)	This work
α - <i>cis</i> -[Cr(EDDA)(ox)] ⁻ (red-violet)	18 720	(88.6)	25 440	(73.7)	,,
α - <i>cis</i> -[Cr(EDDA)(mal)] ⁻ (red-violet)	18 530	(68.9)	25 060	(53.2)	,,
α - <i>cis</i> -[Cr(EDDA)(OH)] ₂ (blue-violet)	18 080	(89.5)	25 250	(71.8)	,,
α - <i>cis</i> -[Co(EDDA)(H ₂ O) ₂] ⁺	18 620	(136)	25 840	(75)	5
α - <i>cis</i> -[Co(EDDA)(ox)] ⁻	17 920	(128)	26 110	(145)	4
α - <i>cis</i> -[Co(EDDA)(mal)] ⁻	17 850	(134)	25 900	(110)	5

The neutral hydroxo-dimer complex of Cr(III) indeed has the α -*cis* configuration of the EDDA ligand¹. The other EDDA-Cr(III) complexes have the same colour (red-violet) and their absorption maxima lie in the expected region (18,300—19,400 cm^{-1}) recently established for the purple to violet [Cr(RIDA)₂]⁻ complexes (RIDA = alkyliminodiacetate ion)⁹. The energy level scheme of the lowest spin-allowed transitions for different symmetries of [Cr(N)₂(O)₄] type complexes⁹, obtained from the ligand field theory or from the angular overlap model¹⁰, shows that the splitting of the ${}^4T_{2g}(\text{O}_h)$ level is larger for the *trans*(N) than for the *cis*(N) configuration. The splitting of the first band for the *cis*(N)-IDA-Cr(III) complex⁹ is smaller by a factor of two than that observed for a similar *trans*(N) complex. This would suggest that lower energy spin-allowed bands of the *cis*(N)-[Cr(N)₂(O)₄] type complexes, in general, are not resolvable under normal experimental conditions.

It is evident from the spectra of the presently investigated EDDA-Cr(III) complexes (Fig. 2) that the shapes of the first bands are symmetrical, implying that the complexes have pseudo-octahedral symmetry. Since no detectable splitting is observed, estimation of Dq for the acetate is reasonable. Assuming an average undistorted ligand field and starting from the [Cr(EDDA)(ox)]⁻ complex ($10Dq = 18720 \text{ cm}^{-1}$, Table I) and using the literature values¹¹ for the [Cr(en)₃]³⁺ complex ($10Dq = 21850 \text{ cm}^{-1}$; en = ethylenediamine) and for the [Cr(ox)₃]³⁻ complex ($10Dq = 17480 \text{ cm}^{-1}$), Dq for the acetate can be obtained as follows: $18720 \text{ cm}^{-1} = 1/3(21850 \text{ cm}^{-1}) + 1/3(17480 \text{ cm}^{-1}) + 1/3(10Dq_{\text{ac.}} \text{ cm}^{-1})$. $18720 = 7283 + 5826 + 1/3(10Dq_{\text{ac.}})$. $16833 \text{ cm}^{-1} = Dq_{\text{ac.}}$ (for 6 acetates) or $Dq = 16833/6 = 2805 \text{ cm}^{-1}$ (for one acetate).

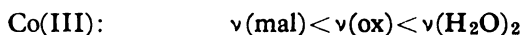
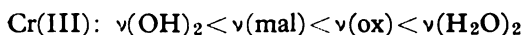
However, validity of the treatment is checked by using this value to calculate Dq for one water ligand and by comparing it to Jørgensen's value¹¹. The calculation of $Dq_{\text{H}_2\text{O}}$ using $Dq_{\text{ac.}}$ is given below:

For the $[\text{Cr}(\text{EDDA})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ complex, $10Dq = 18830 \text{ cm}^{-1}$ (Table I) $18830 \text{ cm}^{-1} = 1/3(21850 \text{ cm}^{-1}) + 1/3(16833 \text{ cm}^{-1}) + 1/3(10Dq_{\text{H}_2\text{O}} \text{ cm}^{-1})$. $18830 = 7283 + 5611 + 1/3(10Dq_{\text{H}_2\text{O}})$. $10Dq_{\text{H}_2\text{O}} = 17808 \text{ cm}^{-1}$. $Dq_{\text{H}_2\text{O}} = 1780 \text{ cm}^{-1}$ for one H_2O [$Dq_{\text{H}_2\text{O}} = 1740 \text{ cm}^{-1}$ (Jørgensen)].

As can be seen, the obtained value of $Dq_{\text{H}_2\text{O}}$ (1780 cm^{-1}) in comparison with Jørgensen's value ($Dq_{\text{H}_2\text{O}} = 1740 \text{ cm}^{-1}$) is not bad, but not the best, either. This value would be more justified if based on both structural data of solid state and single crystal work.

The absence of any deformation in the first absorption band region argue for the elimination of the *trans* configuration of the diaqua complex (Fig. 1a, isomer III). Also, as has been mentioned, considering the likely chelate ring strain, the *trans* configuration should not be expected anyway. The hypothetical β -*cis* isomers (Fig. 1a and 1c, isomer II and VI) have two different glycinate rings (R and G) and only C_1 molecular symmetry rather than the higher (C_2) symmetry of α -*cis* complexes. Thus, β -*cis* isomers would be expected to differ in the intensities of their absorption bands, as was found in the case of the corresponding Co(III) complexes^{4,5}. If the Cr(III) complexes had the β -*cis* configuration, two like atoms of the EDDA ligand (N—N, O—O), as well as like atoms of the additional ligands (O'—O'), would be *cis* to each other. Since the resulting ligand fields around the central atoms would be highly unsymmetrical in this case, more intense absorptions should be expected. All the three red-violet Cr(III) compounds have first band maxima near 19000 cm^{-1} as has been found for the $[\text{Cr}(\text{en})(\text{ox})_2]^-$ complex which has C_2 molecular symmetry and is also a *cis*(N)[Cr(N)₂(O)₄] chromophore¹². The molar absorption coefficients of the *cis*(N)EDDA-Cr(III) complexes are actually less than the values obtained for the $[\text{Cr}(\text{en})(\text{ox})_2]^-$ complex ($91 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and the hydroxo-dimer complex of known α -*cis* configuration ($89.50 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). These results allow one to conclude that the assignment of the α -*cis* configuration for all the red-violet EDDA-Cr(III) complexes is justified.

As seen in Table I, some trends are observable in the spectra of EDDA-Cr(III) and EDDA-Co(III) complexes. The positions of absorption maxima for both groups of the complexes are in accordance with the ligand field strengths of additional ligands as given by spectrochemical series¹³:



The first maxima positions for both metal complexes show a slight decrease in Dq values on going from the diaqua to the malonato ligands. On the other hand, as expected¹³, the first d—d absorption maxima of Cr(III) complexes are shifted to higher energy and their ϵ values are also significantly lower in comparison with the bands of the corresponding Co(III) complexes.

Infrared spectra and geometrical isomerism

The portions of the infrared spectra (1200 — 1800 cm^{-1}) for the complexes presently investigated are shown in Fig. 3. The important infrared data in the COO^- stretching region, which is useful for identification, and some characteristic band peaks in the fingerprint region (600 — 1200 cm^{-1}), are given in Table II.

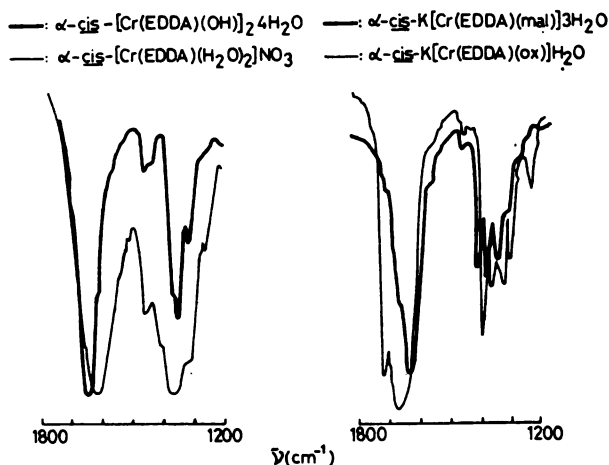


Fig. 3. Portions of the infrared spectra of the EDDA-Cr(III) complexes

TABLE II. Carboxylate stretching frequencies and some characteristic band peaks in the fingerprint region (cm^{-1})

Complex	ν asym (COOM)		ν sym (COOM)	Fingerprint Region (600–1200 cm^{-1})
	ox	EDDA		
α -cis-[Cr(EDDA)(H ₂ O) ₂]NO ₃		1622	1390	1142, 1067, 1024, 975, 935, 850, 830, 625
α -cis-K[Cr(EDDA)(ox)]·H ₂ O	1720	1640	1400 1370 1330	1144, 1105, 1058, 1020, 975, 918, 845, 810, 745, 645
α -cis-K[Cr(EDDA)(mal)]·3H ₂ O		1635	1418 1390 1350	1148, 1065, 1022, 978, 964, 930, 852, 835, 742, 650
α -cis-[Cr(EDDA)(OH)] ₂ ·4H ₂ O		1645	1370 1355	1105, 1067, 1040, 972, 958, 924, 915, 745, 652

As can be seen (Fig. 3 and Table II), the hydroxo-dimer complex of known α -cis configuration¹ exhibits only one sharp band at 1645 cm^{-1} in the expected spectral region due to the COO⁻ stretching vibrations of the two equivalent R glycinate rings. The single broad band at 1622 cm^{-1} for the diaqua complex is attributed to the asymmetric stretching frequency of the equivalent carboxylate arms overlapped by the deformation modes of the coordinated water. The oxalato and malonato EDDA-Cr(III) complexes exhibit very strong bands in the same region (1640 cm^{-1} for the oxalato and 1635 cm^{-1} for the malonato complex). In the case of the oxalato complex the band appearing at 1720 cm^{-1} is consistent with the presence of a coordinated oxalato ligand¹⁴. The lack of another absorption between 1700–1750 cm^{-1} in the spectra of these complexes suggests that all the carboxylate groups are coordinated^{15–17}. This is supported by the fact that the spectra

of the acid forms of complexes prepared by using the colum technique, except for the hydroxo-dimer complex, show no evidence of protonated carboxylate groups. More complex infrared absorption in the asymmetric carboxylate region would be expected for any β -*cis* isomers having non-equivalent rings (both R and G). The presence of only one band in this spectral region is consistent with C_2 molecular symmetries, or α -*cis* configurations, of the prepared $[\text{Cr}(\text{N})_2(\text{O})_4]$ type complexes.

Acknowledgments. The authors are grateful to the Serbian Research Fund for financial support. They also thank Dr R. Tasovac (Microanalytical Laboratory, Faculty of Science, Belgrade) for elemental microanalyses.

ИЗВОД

α -*cis* КОНФИГУРАЦИЈА ХЕЛАТНОГ ЕТИЛЕН-ДИАМИН- N,N' -ДИАЦЕТАТА
У КОМПЛЕКСИМА $[\text{Cr}(\text{N})_2(\text{O})_4]$ ТИПА

ДУШАН Ј. РАДАНОВИЋ, ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ и СЛОБОДАН А. ГРУЈИЋ

Институт за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет Свешозар Марковић, Крагујевац и Институт за физичку хемију Природно-математички факултет, Универзитет у Београду

Награђени су комплекси хрома(III) $[\text{Cr}(\text{N})_2(\text{O})_4]$ типа који садрже тетрадентатни етилен-диамин- N,N' -диацетатни анион (EDDA) и као додатне лиганде, воду или хидроксид, оксалат (ox) и малонат (mal) јоне. α -*cis* Конфигурација комплекса означена је на основу њихових ИЦ и електронских апсорпционих спектра. Прелиминарни резултати кристалографског испитивања хидроксо-димер комплекса, $[\text{Cr}(\text{EDDA})(\text{OH})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, потврђују α -*cis* конфигурацију EDDA лиганда.

(Примљено 29. марта 1979; ревидирано 25. маја 1979)

REFERENCES

1. G. Srdanov, R. Herak, D. J. Radanović, D. S. Veselinović, *Inorg. Chim. Acta*, submitted for publishing
2. S. Chaberek, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6228 (1952)
3. P. J. Garnet, D. W. Watts, J. I. Legg, *Inorg. Chem.*, **8**, 2534 (1969) and references therein
4. P. F. Coleman, J. I. Legg, J. Steele, *Ibid.*, **9**, 937 (1970)
5. P. J. Garnet, D. W. Watts, *Inorg. Chim. Acta*, **8**, 293 (1974)
6. L. J. Halloran, J. I. Legg, *Inorg. Chem.*, **13**, 2193 (1974)
7. L. J. Halloran, R. E. Caputo, R. D. Willett, J. I. Legg, *Ibid.*, **14**, 1762 (1975)
8. D. S. Veselinović, D. J. Radovanović, S. A. Grujić, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, submitted for publishing
9. R. Wernicke, H. H. Schmidtke, P. E. Hoggard, *Inorg. Chim. Acta*, **24**, 145 (1977)
10. C. E. Schäffer, C. K. Jørgensen, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat. Fys. Medd.*, **34**, No. 13 (1965)
11. C. K. Jørgensen, *Advan. Chem. Phys.*, **2**, 33 (1963)
12. S. Kaizaki, J. Hidaka, Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 988 (1969)
13. B. N. Figgis, „*Introduction to Ligand Fields*“ Interscience Division, John Wiley & Sons, New York 1966, p. 242
14. J. A. Broomhead, M. Dwyer, N. Kane-Maguire, *Inorg. Chem.*, **7**, 1388 (1968)
15. D. H. Busch, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4574 (1953); **78**, 716 (1956)
16. M. L. Morris, D. H. Busch, *Ibid.*, **78**, 5178 (1956)
17. K. Nakamoto, „*Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*“, John Wiley & Sons, New York 1963.

INVESTIGATION OF THE CALCIUM —
— HYDROXYBENZENE COMPLEX

DRAGAN S. VESELINOVIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University
of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade,*

DUŠAN MALEŠEV

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, University
of Belgrade, P.O. Box 146, YU-11001 Belgrade*

and

LJILJANA BASARIĆ-DINIĆ

*Nutrition Institute, Faculty of Veterinary Medicine, University
of Belgrade, P.O. Box 422, YU-11001 Belgrade*

(Received 26 April 1979; revised 31 May 1979)

By use of ion exchange it was found that Ca(II) and hydroxybenzene form a $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})^+$ complex. Logarithms of equilibrium constants determined at 20, 30, and 40 °C are -8.10 , -8.44 , and -8.70 resp. at an ionic strength of $\mu=0.016$. The enthalpy change is -53.5 kJ/mol. Free energy changes at the three above temperatures are 45.4, 48.9, and 52.1 kJ/mol resp. The stability constant of the complex at 20° and $\mu=0.016$ is $\log\beta=1.93$.

No complex formed between the calcium ion and hydroxybenzene has been to our knowledge described to date.

EXPERIMENTAL

The following equipment was used in the work: atomic absorption spectrophotometers Unicam SP 90B and Perkin-Elmer 460, and a Radiometer pH-meter 28. The reagents used, all *p.a.* grade, were: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and NaOH (Merck) and the cation exchanger resin, Dowex-50.

In this work Schubert's method¹ of ion exchange was used which enables determination of the number of ligands in a complex compound and its stability constant from the change of the distribution coefficient of the metal, K_d , as a function of the concentration of the complexing agent.

The cation exchanger resin was previously treated according to Schubert's method. A series of four solns., 25 cm³ in vol., was prep'd. with 0.1 g of the ion exchanger resin. Each soln. contained 0.002 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and 0.01 M NaOH. Three of these solns. contained PhOH in the concns. of 0.48, 0.32 and 0.16 M while the fourth, without PhOH was used for direct detn. of K_d^0 . All the solns. used were adjusted with NaOH to the ionic strength of 0.016, stirred and thermostatted for 30 min at 20, 30 and 40° ($\pm 0.5^\circ$).

After equilibration, the Ca^{2+} concn. in the soln. was detd. by the atomic absorption method. Because of possible impurities the contents of Ca^{2+} in the solns. with corresponding PhOH concns. was also detd. and found to be negligible. Numerical values of K_d and K_d^0 are given in the Table.

TABLE. Values of the distribution coefficients K_a and K_a^2 , the constant K' , the equilibrium constant K_r , the thermodynamic constants, and pH

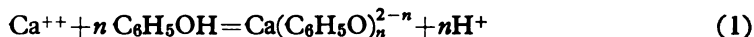
t °C	K_a			K°	n	K'	$-\log K_r$	G kJ/mol	pH	Solution
	1*	2*	3*							
20	5.25	5.90	6.78	7.94	1.01	1.062	8.10	45.4	6.19	I
30.	10.14	11.17	12.23	12.82	1.00	0.569	8.44	48.9	6.74	II
40	15.71	16.83	18.10	19.61	0.97	0.507	8.70	52.1	6.53	III

* PhOH concentrations: 1 – 0.48 M, 2 – 0.32 M, 3 – 0.16 M.

In order to determine whether the C_6H_5OH molecule or the $C_6H_5O^-$ ion of PhOH participates in the formation of the complex, the pH value of the soln. (I), with both $Ca(NO_3)_2$ and PhOH concns. of 0.1 M, was measured along with the pH values of 0.1 M solns. of $Ca(NO_3)_2$ (II) and PhOH (III). The obtained results are presented in the Table.

RESULTS AND DISCUSSION

From the data obtained by measuring pH values of the solutions given in the Table it is evident that solution (I) has a lower pH than that which would have been obtained from the sum of activities of H^+ ions in solutions (II) and (III), pH 6.42. It further follows from the same data that by mixing PhOH and $Ca(NO_3)_2$ solutions the H^+ ion is released as a result of the reaction



by which a complex of Ca^{++} with $C_6H_5O^-$ ions is formed. Participation of $C_6H_5O^-$ ions instead of C_6H_5OH molecules is in agreement with the results obtained for other cations².

The stability constant of the complex $Ca(C_6H_5O)_n^{2-n}$ is given by the equation

$$\beta = [Ca(C_6H_5O)_n^{2-n}] / [Ca^{++}] [C_6H_5O^-]^n. \quad (2)$$

From this equation and from the dissociation constant of hydroxybenzene

$$k = [H^+] [C_6H_5O^-] / [C_6H_5OH] \quad (3)$$

the expression

$$K' = [Ca(C_6H_5O)_n^{2-n}] / [Ca^{++}] [C_6H_5OH]^n. \quad (4)$$

is obtained, where K' is the relative constant of the system

$$K' = \beta k^n / [H^+]^n, \quad (5)$$

which can also be expressed as

$$K' = K_r / [H^+]^n \quad (6)$$

where K_r is the equilibrium constant of reaction 1.

Values for β and K_r can be calculated from equations 5 and 6 if the value of K' for the given pH of the solution is known.

Because of the low dissociation constant value³ (1.28×10^{-10}) and only a small consumption of PhOH in the formation of the complex, it can be assumed that the equilibrium concentration of C_6H_5OH in eq. 4 is equal to the total PhOH concentration in the solution. On this basis, according to Schubert's method, eqs. 7 and 8

$$\log (K_d^{\circ} / K_d - 1) = n \log [C_6H_5OH] + \log K' \tag{7}$$

$$1 / K_d = 1 / K_d^{\circ} + K' / K_d^{\circ} [C_6H_5OH]^n \tag{8}$$

can be applied for determination of n , K_d° and K' by taking the total and not the equilibrium concentration of PhOH. Fig. 1 presents the dependence of $1/K_d$ on C_{PhOH} at three different temperatures and the Table displays the values of n , K' and K_d° , obtained by using eq. 8 and the graph in Fig. 2. The K_d° values obtained experimentally are in good agreement with those obtained by graphic presentation.

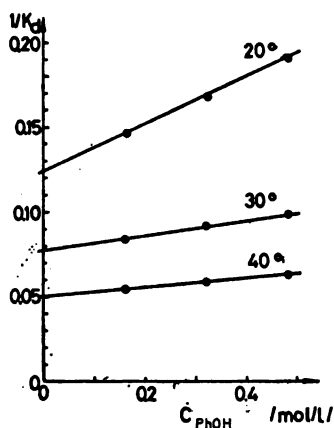


Fig. 1. Dependence of the distribution coefficient K_d on hydroxybenzene concentration at different temperatures.

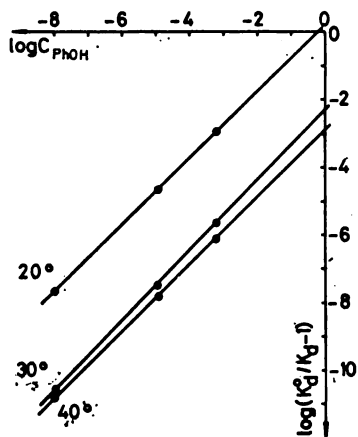


Fig. 2. Dependence of $\log(K_d^{\circ} / K_d - 1)$ on $\log C_{PhOH}$ at different temperatures.

The values obtained for n show that the complex of calcium and $C_6H_5O^-$ ions is formed.

The concentration of hydrogen ions required for calculation of K_r was determined from the pH values of the solution and from the activity factor of H^+ ions.

Since the ionic strength of the solution is low, $\mu = 0.016$, ion activity coefficients were obtained by using the Debye-Hückel equation and employed for the calculation of the equilibrium constant and stability constant values of the complex for the ionic strength $\mu = 0$.

Values of K_r , calculated by using eq. 6, and the free energy change are given in the Table. The enthalpy change of the equilibrium reaction 1, calculated from the dependence of $-\log K_r$ on $1/T$ (Fig. 3), is $-\Delta H = 53.5$ kJ. The stability constant value at 20°, calculated by using eq. 5, is $\log \beta = 1.93$. Since data on the

PhOH dissociation constant are lacking, the stability constant was not calculated for other temperatures.

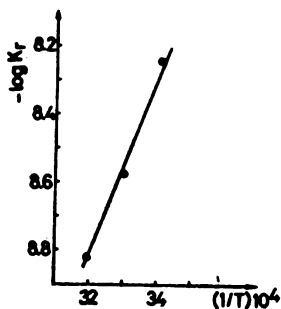


Fig. 3. Dependence of $\log K_r$ on $1/T$

The obtained data indicate that the $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})^+$ complex has a low stability constant which is in good agreement with the stability constant data for most $\text{Ca}(\text{II})$ complex compounds³.

ИЗВОД

ИСПИТИВАЊЕ КОМПЛЕКСА КАЛЦИЈУМА И ХИДРОКСИБЕНЗЕНА

ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ, ДУШАН МАЛЕШЕВ и ЉИЉАНА БАСАРИЋ-ДИНИЋ

Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Београд, Институт за физичку хемију, Фармацеутички факултет, Београд и Институт за исхрану, Ветеринарски факултет, Београд

Применом методе јонске измене нађено је да $\text{Ca}(\text{II})$ и хидроксибензен формирају $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})^-$ комплекс. Одређене су константе равнотеже на 20, 30 и 40° ($\log K_r^{20} = -8,10$; $\log K_r^{30} = -8,44$ и $\log K_r^{40} = -8,70$) на јонској јачини $\mu = 0,016$ као и промена енталпије ($-\Delta H = 53,5$ kJ/mol) и слободне енталпије ($\Delta G_n = 45,4$ на 20°, 48,9 на 30° и 52,1 kJ/mol на 40°). Константа стабилности комплекса на 20° и $\mu = 0,016$ износи $\log \beta = 1,93$.

(Примљено 26. априла 1979)

REFERENCES

1. J. Schubert, *J. Phys. Chem.*, **56**, 113 (1952)
2. D. Veselinović, D. Malešev, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **43**, 545 (1978)
3. A. E. Martell, „*Stability Constants of Metal-Ion Complexes*“, Sect. II, The Chem. Soc., Special Publication No 17, Burlington House, London 1964

EFFECT OF THE SHAPE OF PULSATING OVERPOTENTIAL
ON PROPERTIES OF ELECTRODEPOSITED COPPER POWDER
PARTICLES

KONSTANTIN I. POPOV, MIOMIR G. PAVLOVIĆ, MIODRAG D. MAKSIMOVIĆ,
and BILJANA V. JOVANOVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade,
and Institute of Chemistry, Technology, and Metallurgy, Belgrade*

(Received 9 April 1979)

It is shown that smaller and more dendritic copper powder particles are obtained by square-wave pulsating overpotential deposition compared to those obtained by sinusoidal and triangular ones.

It has been recently shown that the change of parameters of a pulsating overpotential, as overpotential amplitude, pulse-to-pause ratio and frequency, lead to a change of the morphology and particle size distribution of electrodeposited copper powders^{1,2}. The effect of the shape of the pulsating overpotential on properties of electrodeposited copper powders has not been examined so far. The purpose of this work was to show this effect.

EXPERIMENTAL

The deposition was carried out from 0.1 M CuSO₄ in 0.5 M H₂SO₄ on a platinum wire electrode (radius 0.7 mm, length 23 mm) at 25 ± 0.1° by square wave, sinusoidal and triangular pulsating overpotentials. Pulsating overpotentials were potentiostatically applied to the cell. The overpotential amplitude was 700 mV and the frequency of pulsation 100 Hz. The experimental set-up was the same as previously reported³. The powder was removed by tapping the electrode, washed by distilled water and alcohol, and dried in air. Photomicrographs of the powder were made at a magnification of 66×.

The particle size distribution curves were plotted on the basis of effective diameters calculated for 500 different particles in each case. All copper powdered deposits obtained, corresponded to the quantity of electricity of 30 mA h.

RESULTS AND DISCUSSION

The current — time relationships for copper powder deposition by square-wave, sinusoidal and triangular pulsating overpotentials are presented in Fig. 1. It is seen that the current increases with time in all cases, which indicates the formation of a disperse deposit, the larger current corresponding to the more disperse deposit. This is confirmed by particle size distribution curves and photomicrographs presented in Figs 2 and 3 respectively. The difference in morphology

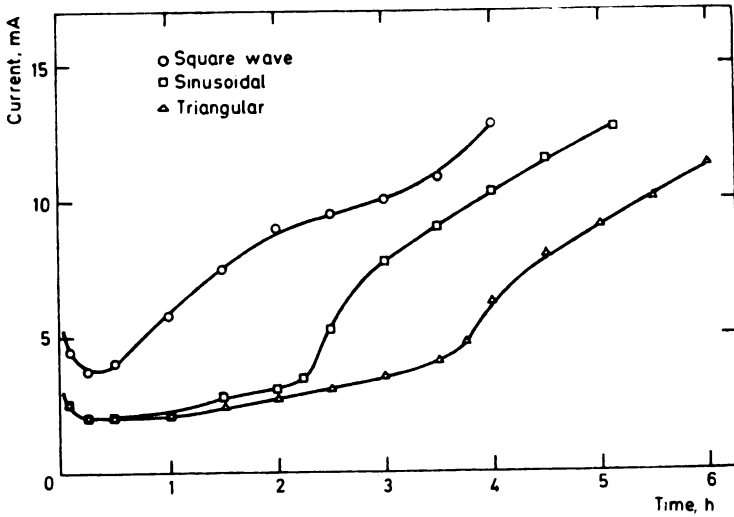


Fig. 1. Current — time relationships for copper powder deposition with pulsating overpotential of different shapes on a platinum electrode. Overpotential amplitude 700 mV. Frequency of pulsation 100 Hz.

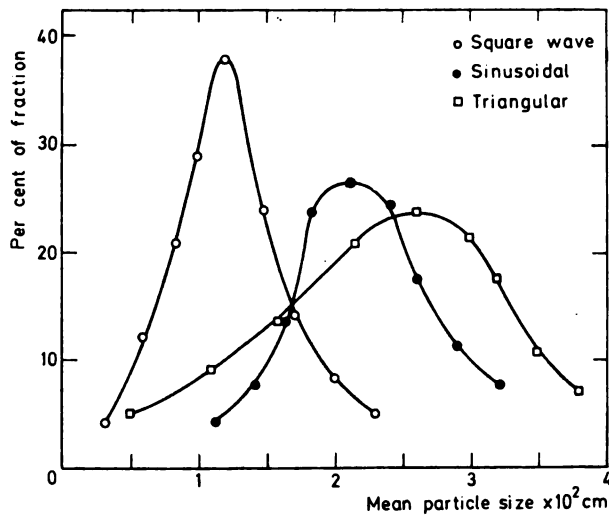


Fig. 2. Particle size distribution curves for copper powders deposited by pulsating overpotentials of different shapes on a platinum electrode. Overpotential amplitude 700 mV. Frequency of pulsation 100 Hz.

and particle size distribution can be explained in the following way. In Fig. 4 the shapes of the applied pulsating overpotentials are presented. It is known^{1,2} that increase of the overpotential of deposition leads to a formation of smaller and more dendritic powder particles. In the cases of triangular and sinusoidal pulsating overpotentials, the overpotential of deposition is larger than the critical one for



Fig. 3. Copper powders obtained by pulsating overpotentials of different shapes: (a) square-wave, (b) sinusoidal, (c) triangular. Overpotential amplitude 700 mV. Frequency of pulsation 100 Hz.

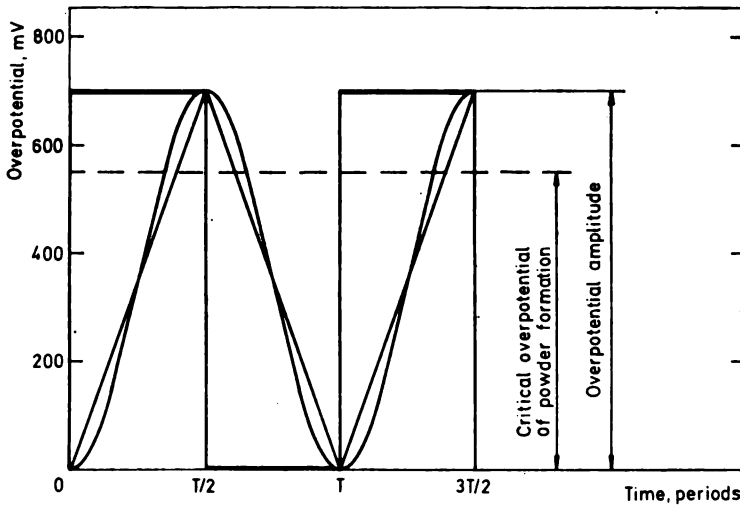


Fig. 4. Shapes of the input pulsating overpotentials.

powder and dendrite formation^{4,5} during a relatively short period of time. At overpotentials smaller than the critical one, deposition of compact and rough (but not dendritic) copper takes place. In the case of a square-wave pulsating overpotential, the overpotential of deposition is larger than the critical one during the whole pulse duration. Hence, the formation of smaller and more dendritic particles in square-wave pulsating overpotential deposition, compared to those obtained by sinusoidal and triangular ones, as shown by Figs 2 and 3, can be expected.

Acknowledgement. The authors are indebted to the Research Fund of the Republic of Serbia for financial support.

ИЗВОД

УТИЦАЈ ОБЛИКА ПУЛСИРАЈУЋЕ ПРЕНАПЕТОСТИ НА ОСОБИНЕ
ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ИСТАЛОЖЕНИХ ЧЕСТИЦА БАКАРНОГ ПРАХАКОНСТАНТИН И. ПОПОВ, МИОМИР Г. ПАВЛОВИЋ, МИОДРАГ Д. МАКСИМОВИЋ
и БИЉАНА В. ЈОВАНОВИЋ*Технолошко-металуршки факултет у Београду и Институт за електрохемију,
ИХТМ, Београд*

Показано је да се мање и дендритичније честице бакарног праха добијају правоуглом пулсирајућом пренапетосту, у односу на честице добијене синусном и троугаоном пулсирајућом пренапетосту.

(Примљено 4. априла 1979)

REFERENCES

1. K. I. Popov, D. N. Keča, M. D. Maksimović, *J. Appl. Electrochem.*, **7**, 77 (1977)
2. K. I. Popov, M. D. Maksimović, M. G. Pavlović, G. R. Ostojić, *Ibid.*, **7**, 331 (1977)
3. K. I. Popov, D. N. Keča, S. I. Vidojković, B. J. Lazarević, V. B. Milojković, *Ibid.*, **6**, 365 (1976)
4. K. I. Popov, Lj. M. Đukić, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, *Ibid.*, accepted for publication
5. K. I. Popov, I. S. Bošković, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, submitted for publication.

REDUCTION OF Sn(II) AT A MERCURY ELECTRODE

MILJAN G. PJEŠČIĆ, VLADIMIR KOMNENIĆ

Faculty of Engineering, Titograd University, YU-81000 Titograd

and

DRAGICA MINIĆ-GVOZDIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, YU-11001 Belgrade

(Received 9 February 1979; revised 22 May 1979)

The reduction of Sn(II) at a mercury electrode was studied. It was shown that the $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ion in acidic solution at $\text{pH} < 1$ is being reduced by a reversible process. In the range $1 < \text{pH} < 2.5$ tin is in the form of the $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_x\text{OH}]^+$ ion which reduces by an irreversible process. In the pH range from 2.5 to 11.5 divalent tin is in the form of precipitate. At $\text{pH} > 11.5$ tin is in the form of the soluble Sn(II)X complex which reduces irreversibly. By polarography and cyclic voltammetry the kinetic parameters of reduction of all the electroactive ionic species were determined and a mechanism of reduction proposed. At pH below 1 $\alpha_- = 0.95$, between pH 1 and 2.5 $\alpha_- = 0.45$, and above pH 11.5, $\alpha_- = 0.65$.

The reduction of divalent tin has been investigated rather extensively. Kostromin and Rafikova¹ studied the polarographic behaviour of Sn(II) in a solution of NaNO_3 and NaClO_4 , as well as in a solution of H_2SO_4 . They noticed that the half-wave potential of the polarographic wave of the Sn(II) ion does not change considerably with increasing concentration of HNO_3 and HClO_4 in solution. In a solution of H_2SO_4 , at $\text{pH} > 1.1$, a precipitate of the Sn(II) ion appears. Tourkey *et al.*² investigated the polarographic behaviour of Sn(II) at different pH. They showed that divalent tin in solution at $\text{pH} < 2.5$ is in the form of the Sn^{2+} ion, while in the pH range 2.5 to 5.1 it is in the form of insoluble $\text{Sn}(\text{OH})_2$, which dissolves at higher pH. Goto and Ishii³ studied the polarographic behaviour of Sn(II) in H_3PO_4 solution. They obtained two waves with half-wave potentials -0.15 and -0.87 V. Kozłowska *et al.*⁴ investigated the kinetics of the reduction of the Sn(II) ion in chloride solution by the method of the Faraday impedance. They established that divalent tin in acidic chloride solutions, where the concentration of the Cl^- ion is 1M or higher, is in the form of the SnCl_4^{2-} ion. In the author's opinion, this ionic species reduces reversibly at a mercury dropping electrode with a transfer coefficient $\alpha_- = 0.91$.

In the above quoted papers, as well as in others which were consulted, the kinetics of the reduction of the ionic species Sn(II) in solution at $\text{pH} > 1$ was not sufficiently investigated, hence the aim of this work is to make a contribution to a further elucidation of the problem.

EXPERIMENTAL

Measurements were made on a Polarographic Analyzer, model 174A with an Omnigraphic Houston instrument recorder, model 2000 and a pH-meter PHM-61, Radiometer Copenhagen. Solutions were prepared by dissolving $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in distilled water and HCl. pH was adjusted by a NaOH solution. The mercury drop time was regulated and was usually 3s, while the mercury flow rate was 2.5 mg s^{-1} . The ionic strength was regulated by NaClO_4 to 0.245. All the chemicals were Merck reagent grade. Experiments were made at a temperature of $25 \pm 2^\circ$.

RESULTS

Our measurements showed, according to the literature data, that divalent tin in acidic and alkaline media reduces to the metal state at a mercury electrode, giving one or two well defined polarographic waves, depending on pH. In hydrochloric acid, at $\text{pH} < 1$, divalent tin is mainly in the form of the $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ion and reduces to the metal state. The process of reduction is reversible, which is seen from the curves recorded in parallel by the polarographic method and the method of cyclic voltammetry. (Fig. 1) At polarization rates lower than 20 mV s^{-1} the difference of the potentials of the cathodic and anodic peaks is $58 \text{ mV}/n$, i.e. 29 mV , which is the case in reversible two-electron processes (Fig. 2).

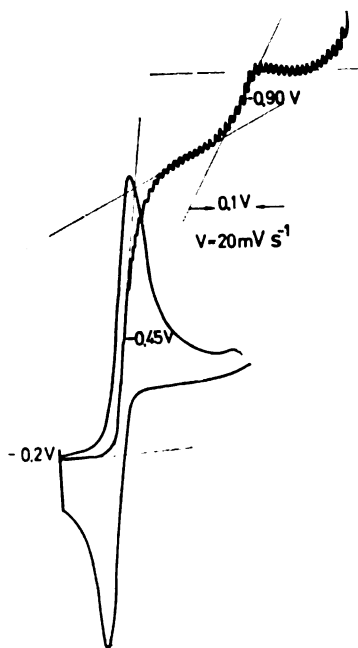


Fig. 1. Polarographic and voltammetric curves of divalent tin in acidic hydrochloric solution at $\text{pH} = 0.8$.

From the slope of the straight line $\varphi = f(\log \frac{i_t - i}{i})$ it was found that $\alpha_- = 0.95$, which also indicates a reversible process of reduction. In the pH range of 1 to 2.5, Sn(II) is in the form of the $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ and $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_x\text{OH}]^+$ ions, hence cyclic

voltammetry and polarography give two cathodic and one anodic peak, i.e. two cathodic waves which correspond to the reduction of these ionic species to metal, i.e. to the oxidation $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ (Fig. 2).

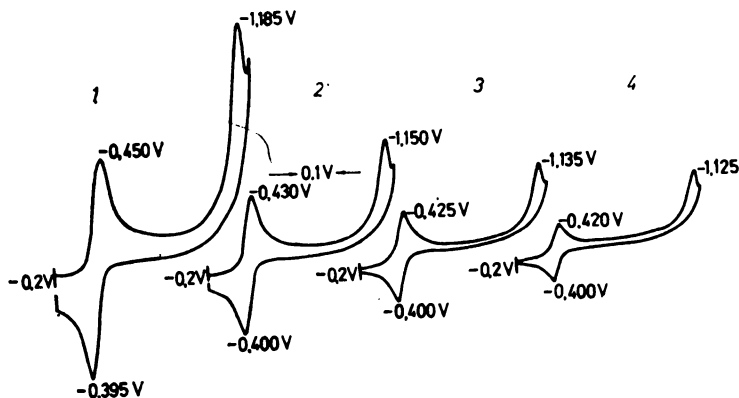


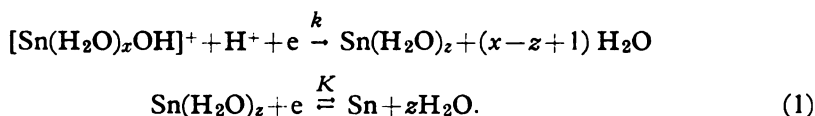
Fig. 2. Voltammetric curves of divalent tin from acidic hydrochloric solution at $\text{pH} = 1.70$, recorded at different polarization rates (mV s^{-1}): 1. 50; 2. 20; 3. 10; 4. 5.

The peak at the more negative potential corresponds to the $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_x\text{OH}]$ ion.

By an analysis of the polarographic and cyclic voltammetric curves, i.e. from the slope of $\varphi = f(\log \frac{i_l - i}{i})$ or $\varphi = f(\log i_p)^{5-7}$ it is found that the transfer coefficient is $\alpha_- = 0.45$, whence, according to Fig. 2, it follows that the process of reduction of this hydroxo complex is irreversible.

A further analysis of this process shows the participation of hydrogen in the slow step of the electrode reaction. From the slope of $\varphi_{1/2} = f(\text{pH})$ (Fig. 3) it was found that one hydrogen ion participates in the slow step.

On the basis of the above presented results it may be assumed that the $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_x\text{OH}]^+$ ions in the pH range 1 to 2.5 are reduced according to the following scheme:



In this pH range the $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_x\text{OH}]^+$ ions are in equilibrium, which is relatively slowly established, with the $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ions, hence the first reduction wave of the $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ion shows the kinetic character.

In alkaline solutions, at $\text{pH} > 11.5$, divalent tin is in the form of the $\text{Sn}(\text{II})\text{X}$ complex. By an analysis of the polarographic and voltammetric curves it was found that the process of reduction of also this ionic species is irreversible and that $\alpha_- = 0.65$.

From the slope of the straight line $\varphi_{1/2} = f(\text{pH})$ (Fig. 4) it was found that one hydrogen ion participates in the slow step of the electrode reaction. On the basis of the above presented results the mechanism of reduction of this ionic species at $\text{pH} > 11.5$ may be represented by the following scheme:

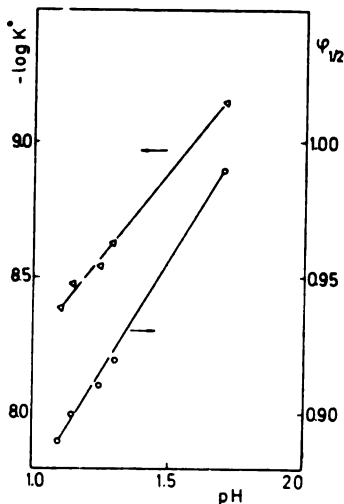


Fig. 3. $\varphi_{1/2} = f(\text{pH})$ and $\log k^\circ = f(\text{pH})$ of polarographic curves recorded in acidic solution at $\text{pH} = 1.10 - 1.70$ for the second wave.

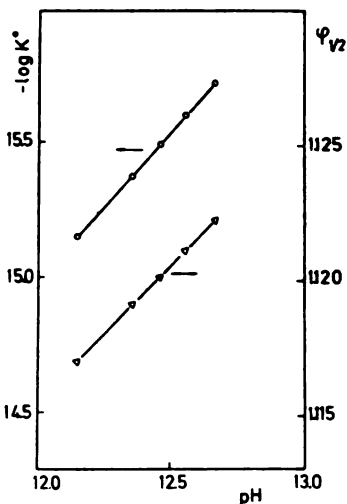
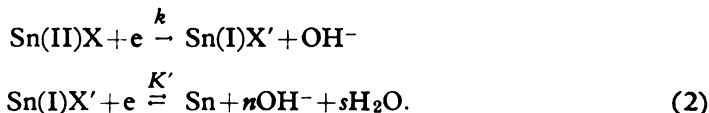


Fig. 4. $\varphi_{1/2} = f(\text{pH})$ and $\log k^\circ = f(\text{pH})$ in alkaline solution at $\text{pH} = 12.15 - 12.65$.



The mechanisms proposed are in accordance with the diagnostic criteria by means of which the slow step is determined in complex electrochemical reactions⁸⁻¹⁰.

The potential of the mercury electrode, the half-wave potential, and the potentials of the peaks were measured with respect to a saturated calomel electrode.

DISCUSSION

In the pH range 1 to 2.5 the second peak corresponds to the reduction of the $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_x\text{OH}]^+$ ion. The transfer coefficient is $\alpha_- = 0.45$, and the slope is $\Delta\varphi_p/\Delta \log i_p = 133 \text{ mV}$. It is known that if this slope is 120 mV, the first step is a slow step⁸. According to the criteria⁹⁻¹¹ the transfer coefficient is given by the expression

$$\alpha_- = \beta Z_d + Z' / \mu_d \quad (3)$$

where β is the symmetry factor, Z_d is the number of electrons which participate in the slow step, Z' is the number of electrons which are exchanged before the slow step, and μ_d is the stoichiometric coefficient. Since $\alpha_- = 0.45$, then according to equation (3), $Z_d = 1$, $Z' = 0$, $\mu_d = 1$, i. e. the transfer coefficient is equal to the symmetry factor. This means that one electron participates in the slow step, and since the

slope is $\Delta\varphi_p/\Delta \log i_p = 133$ mV, this step is the first step. From experimental results $\varphi_p = f(\text{pH})$ it follows that also one H^+ ion participates in the slow step, hence the mechanism of reduction is most probably the mechanism given by eq. (1).

In alkaline medium the reduction species is Sn(II)X . The transfer coefficient is $\alpha_- = 0.65$, and the slope is $\Delta\varphi_p/\Delta \log i_p = 92.3$ mV. From eq. (3) it follows that $Z_d = 1$, $Z' = 0$ and $\mu_d = 1$, since $\alpha_- = \beta$. From the given data it follows that one electron participates in the slow step. From the experimental results it follows that also one OH^- ion participates in the slow step, hence the reduction mechanism is most probably that given by eq. (2).

In alkaline medium, at $\text{pH} > 11.5$, tin is in the form of the Sn(II)X complex*. In the pH range 2.5 to 11.5, Sn(II) is in the form of a slightly soluble precipitate Sn(OH)_2 , hence no reduction process is seen at the mercury electrode in this pH range.

ИЗВОД

РЕДУКЦИЈА Sn(II) НА ЖИВИНОЈ ЕЛЕКТРОДИ

МИЉАН Г. ПЈЕШЧИЋ, ДРАГИЦА М. МИНИЋ-ГВОЗДИЋ* и ВЛАДИМИР КОМНЕНИЋ

Технички факултет у Титограду, 81000 Титоград и *Институт за физичку хемију Природно-математичкој факултету у Београду, 11000 Београд

Проучена је редукција Sn(II) на живиној електроди. Показано је да се $[\text{Sn(H}_2\text{O)}_n]^{2+}$ јон у киселом раствору на $\text{pH} < 1$, редукује реверзибилним процесом. У интервалу $1 < \text{pH} < 2,5$, калај се налази у облику $[\text{Sn(H}_2\text{O)}_n\text{OH}]^+$ јона који се редукује иреверзибилним процесом. У интервалу pH од 2,5 до 11,5, двовалентни калај се налази у облику талога. На $\text{pH} < 11,5$ постоји поново растворни комплекс Sn(II)X који се редукује иреверзибилно. Поларографском и методом цикличне волтаметрије одређени су кинетички параметри редукције свих електроактивних јонских врста и постављен механизам редукције. На $\text{pH} < 1$ $\alpha_- = 0,95$, $1 < \text{pH} < 2,5$ $\alpha_- = 0,45$ и $\text{pH} > 11,5$ $\alpha_- = 0,65$.

(Примљено 9. фебруара 1979; ревидирано 22. маја 1979)

REFERENCES

1. A. I. Kostromin, G. L. Rafikova, *Uch. Zap. Kazansk. Gos. Univ.*, **124**, 229 (1964)
2. A. R. Tourkey, E. M. Khairi, A. A. Abbulazin, *J. Chem. U. A. R.*, **9**, 1 (1966)
3. M. Goto, P. Ishi, *Nippon Kagaku Zasshi*, **89**, 1080 (1968) (*C. A.*, **70**, 63484 b)
4. A. Kozłowska, P. K. Wrona, Z. Galus, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Chim.*, **22**, 917 (1974)
5. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964)
6. L. Meites, Y. Israel, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4903 (1963)
7. Z. Galus, *Teoreticheskie osnovy elektrokhimicheskogo analiza*, Izd. «Mir», Moscow 1974.
8. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York 1970.
9. A. R. Despić, *Glas SANU, Od prir. mat. nauka*, **126**, 32 (1969)
10. A. R. Despić, B. D. Šepa, *Ibid.*, **182**, 34 (1972)
11. A. R. Despić, Đ. Jovanović, T. Rakić, *Elektrochim. Acta*, **21**, 63 (1976).

*X — Ligand containing aquo molecules and hydroxyl ions.

NEW CORRELATIONS FOR MULTICOMPONENT DISTILLATION

JELENKA B. SAVKOVIĆ-STEVAŃOVIĆ, GORDANA D. POPOVIĆ,
and DUŠAN M. SIMONOVIĆ

*Department of Chemical and Metallurgical Engineering, Faculty of Technology and Metallurgy,
Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade*

(Received 5 December 1978; revised 4 June 1979)

A modification and development of rigorous models for computation of the minimum reflux ratio in the design separation of multicomponent systems by distillation was made. With the aim of computing the minimum reflux ratio by the rigorous models of Colburn or Underwood, the development of new functional relationships was undertaken. Correlations of the effect of the component compositions in the feed and relative volatilities on the parameter θ in the Underwood rigorous model were derived as well as the influence of relative volatilities on correction factors of the Colburn rigorous model. The developed correlations and algorithms were verified.

In the design of continuous distillation apparatus, the value of the minimum reflux ratio is one of the most important factors to be determined. When this quantity is accurately known, the selection of a reasonable operating reflux readily follows, securing an immediate calculation of the number of plates and the diameter of the column.

There are many approximate models for computation of minimum reflux ratios, but rigorous models are more accurate. Rigorous models of Colburn¹ and Underwood^{2,3} were considered. Previously, in the Colburn rigorous model, the relationship between correction factors b_m and b_n and relative volatilities was being determined graphically. With the Underwood model, the choice of initial values of the parameter θ for different mixtures and relative volatilities^{4,6} posed a problem.

This paper describes the development of new correlations and algorithms of both the Underwood and Colburn rigorous models for computation of the minimum reflux ratio.

Mathematical models

The Colburn rigorous model for computation of the minimum reflux ratio, R_M in distillation of multicomponent mixtures is based on the equality of functions ψ_1 and ψ_2 , defined by the equations:

$$\psi_1 = r_m / r_n \quad (1)$$

$$\Psi_2 = 1 / \left(1 - \sum_{i=HK:1}^C b_{mi} \alpha_{mi} NK x_{mi} \right) \left(1 - \sum_{i=1}^{LK-1} b_{ni} x_{ni} \right). \quad (2)$$

A curve fit of the graphical expressions for b_n and b_m is presented in this paper:

$$b_{ni} = -0.0198 + 4.03040u - 6.4877u^2 + 4.8300u^3 - 1.6784u^4 + 0.2156u^5 \quad (3)$$

where $u = (\alpha_K - 1) \alpha_{iHK}$, and

$$b_{mi} = 0.1612 + 3.8639v - 5.2475v^2 + 3.7467v^3 - 1.2874v^4 + 0.1654v^5 \quad (4)$$

where $v = (\alpha_K - 1) \alpha_{iHK}$.

The method of iteration is used to calculate the value of the minimum reflux ratio by the algorithm of the Colburn rigorous model. The flow chart of the CRM program for the Colburn model is shown in Fig. 1.

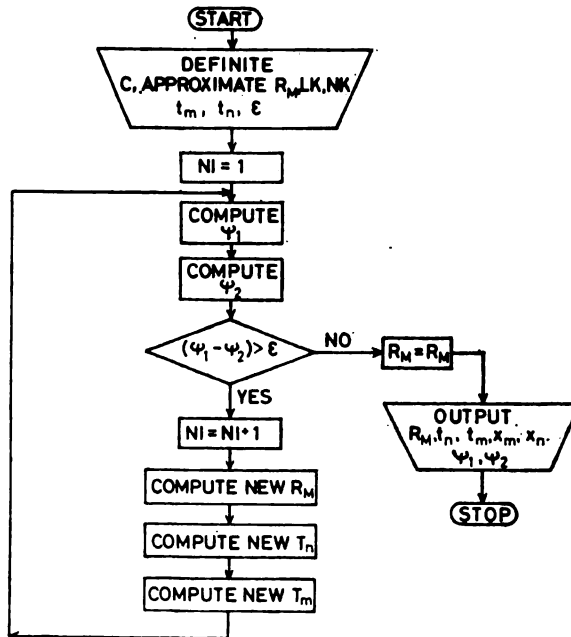


Fig. 1. Flow chart of the CRM program

Calculation of the minimum reflux ratio by the Underwood model requires a solution of the following equation²⁻⁵ for θ :

$$U(\theta) = \sum_{i=1}^C \frac{\alpha_{ir} x_{Fi}}{\alpha_{ir} - \theta} - (1 - q) = 0 \quad (5)$$

where θ is the root of eq. 5 lying between the values of the relative volatilities of the key components. A direct application of the methods of iteration⁶ fails to converge to a root. Good and fast convergence is achieved by developing eq. 6, which calculates the initial value of the parameter θ vs. relative volatility and the ratio of the key component composition in the feed

$$\theta = \exp(0.2688 + 0.0326 \ln \alpha_K - 0.1969 \ln r_F). \quad (6)$$

The flow chart of the URM program for calculation of the minimum reflux ratio using the Underwood rigorous model algorithm is shown in Fig. 2.

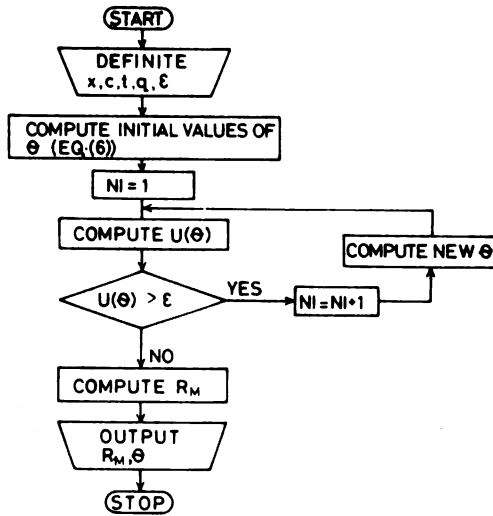


Fig. 2. Flow chart of the URM program

DISCUSSION AND CONCLUSION

Correlations of Colburn's factors b_n and b_m , eqs. 3 and 4, were derived for the changes of $(\alpha_K - 1)\alpha_K/\alpha_{iHK}$ and $(\alpha_K - 1)\alpha_{iHK}$ in the range 0.1–3.0 with a standard deviation of 0.5×10^{-3} . The correlations in eq. 6 of Underwood's parameter θ

TABLE I. Values of the minimum reflux ratio and characteristic parameters given by the CRM program

Model	Minimum reflux ratio	Empirical functions		Compositions and temperature of pinch points		
	R_M	ψ_1	ψ_2	n	m	
Colburn	1.05	1.01	1.00	benzene	0.670	0.660
				toluene	0.330	0.300
				xylene	0.000	0.040
				t°C	93.5	106.7

was derived for changes of the key component compositions ratio in the feed over the range 0.1–3.0 and relative volatility in the range 1.05–3.00 with a standard deviation of 3×10^{-2} . The method of least squares⁷ was used to derive these correlations.

TABLE II. Values of the minimum reflux ratio and characteristic parameters given by the URM program

Model	Minimum reflux ratio	Parameter		Temperature, °C
Underwood	R_M	θ initial by Eq. (6)	θ true with accuracy $\epsilon = 5 \times 10^{-4}$	t at b.p.
	1.01	1.2	1.2470	91.0

Test of CRM and URM programs, and verifications of derived correlations by ternary benzene-toluene-xylene mixtures were performed. Values of the minimum reflux ratio and characteristic parameters for the mixture of 0.60 mol fractions of benzene, 0.30 mol fractions of toluene and 0.10 mol fractions of xylene, given by CRM and URM programs, are presented in Tables I and II. The programs were run on an IBM 1130 computer.

The developed algorithms yielded good results also for examples given in references 1 and 3.

NOMENCLATURE

b	factor dependent of the relative volatility
C	number of components
F	feed (mol/h)
i	any component
LK	light key component
HK	heavy key component
NI	number of iterations
q	thermal condition of the feed
R_m	minimum reflux ratio
R_M	minimum reflux ratio
r_m	ratio of concentrations of light-to-heavy key components in the stripping pinch
r_n	ratio of concentrations of light-to-heavy key components in the rectifying pinch
r_F	ratio of concentrations of light-to-heavy key components
t	temperature, °C
x	mol fraction component in liquid
α	relative volatility
θ	Underwood's parameter
ψ	empirical factor by equations (1) and (2)
ϵ	accuracy for R_M , and temperatures and θ

Subscripts

F	feed
LK	light key component

<i>HK</i>	heavy key component
<i>LK/HK</i>	relative <i>LK</i> to <i>HK</i>
<i>H</i>	heaviest component
<i>M</i>	minimum
<i>m</i>	stripping pinch
<i>n</i>	rectifying pinch
<i>i</i>	any component
<i>r</i>	reference component, usually heavy key one.

ИЗВОД

НОВЕ КОРЕЛАЦИЈЕ У МУЛТИКОМПОНЕНТНОЈ ДЕСТИЛАЦИЈИ

ЈЕЛЕНКА Б. САВКОВИЋ-СТЕВАНОВИЋ, ГОРДАНА Д. ПОПОВИЋ
и ДУШАН М. СИМОНОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, бр. 494, 11001 Београд

У овом раду је извршено развијање и модификовање ригорозних математичких модела за прорачун минималног рефлуксног односа при пројектовању раздвајања мултикомпонентних система дестилацијом. При прорачуну минималног рефлуксног односа по Underwood-овом и Colburn-овом ригорозном моделу приступило се развијању нових функционалних зависности. Изведене су корелациона зависност ефекта састава шарже и релативних испарљивости на параметар θ у Underwood-овом ригорозном моделу и утицаја релативних испарљивости на корекционе факторе у Colburn-овом ригорозном моделу.

(Примљено 5. децембра 1978; ревидирано 4. јуна 1979)

REFERENCES

1. A. P. Colburn, *Trans. A. I. Ch. E.*, **37**, 805 (1941)
2. R. Maddox, *Chem. Eng.*, **11**, 127 (1961)
3. H. Sawistowski, W. Smith, „*Mass Transfer Process Calculations*“, John Wiley, New York 1963
4. M. Van Winkle, W. A. Todd, *Chem. Eng.*, **20**, 136 (1971)
5. D. L. Ripps, *Hydrocarbon Proc.*, **47**, 84 (1968)
6. B. Carnahan, H. A. Luther, J. O. Wilkes, „*Applied Numerical Methods*“, John Wiley, New York 1969, p. 171
7. D. M. Himmelblau, „*Process Analysis by Statistical Methods*“, John Wiley, New York 1970

NOTE — БЕЛЕШКА

CRITICAL OVERPOTENTIAL OF COPPER POWDER FORMATION

KONSTANTIN I. POPOV, IRENA S. BOŠKOVIĆ, MIOMIR G. PAVLOVIĆ,
and MIODRAG D. MAKSIMOVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade,
and Institute of Chemistry, Technology, and Metallurgy, Belgrade*

(Received 9 April 1979)

Abstract. The procedure of determination of the critical overpotential of copper powder formation is given. It is shown that the critical overpotential of powder formation is the same as the critical overpotential of dendrite formation.

*

It is well known that copper deposits, which can be removed from the electrodes by tapping them, are powdered deposits. According to Atanasiu and Calusaru¹ these deposits are obtained at overpotentials corresponding to the second part of the limiting diffusion current plateau. On the other hand, Ibl and Schadegg² claimed that at all overpotentials corresponding to a complete diffusion control of the process, powdered deposits can be obtained. It is to be noted that a procedure of determination of the critical overpotential of copper powder formation has not been defined so far. The purpose of this work was to give this procedure and to compare the critical overpotential of powder formation with this of dendrite formation in a particular system.

Copper was deposited on a platinum wire electrode (radius 0.7 mm, length 23 mm) from 0.1 M CuSO₄ in 0.5 M H₂SO₄ at 25 ± 0.1 °. Overpotentials of deposition were 300, 400, 500, 525, 550, 600, 650, and 700 mV. The platinum electrode was previously plated with copper (quantity of copper corresponded to 1.5 mA h), in order to avoid the effect of hydrogen codeposition during first stages of deposition. The quantity of deposited copper in all cases corresponded to 30 mA h. The powdered deposit was removed by tapping of the electrode, and the quantity of compact copper remaining on the electrode has been determined.

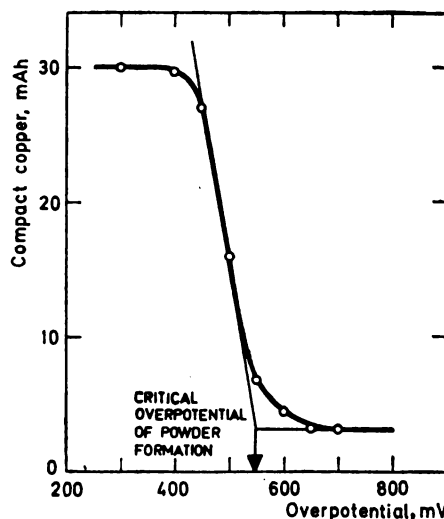


Fig. 1. Quantity of compact copper deposit as a function of overpotential of deposition

The quantity of the compact copper deposit as a function of overpotential of deposition is presented in Fig. 1. It is seen that, in accordance with Ibl and Schadegg², some quantity of powder is formed at all overpotentials applied. The quantity of compact copper deposit decreases with increasing of the overpotential up to some critical value. At overpotentials higher than this one, the quantity of compact copper deposit does not depend on the overpotential of deposition, as well as the on quantity of the powdered one. Hence, the critical overpotential of copper powder formation can be determined by extrapolation as shown in Fig. 1. The value of

550 mV obtained in this way is the same as the earlier determined critical overpotential of copper dendrite formation in this system³.

Based on the above results it can be concluded that the copper powder formation is directly related to copper denritic growth.

ИЗВОД

КРИТИЧНА ПРЕНАПЕТОСТ НАСТАЈАЊА ПРАХА БАКРА

КОНСТАНТИН И. ПОПОВ, ИРЕНА С. БОШКОВИЋ, МИОМИР Г. ПАВЛОВИЋ
и МИОДРАГ Д. МАКСИМОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет у Београду и Институт за електрохемију, ИХТМ, Београд

Дат је поступак за одређивање критичне пренапетости формирања праха бакра. Показано је, да ова вредност одговара критичној пренапетости настајања дендрита бакра.

(Примљено 9. априла 1979)

REFERENCES

1. J. Atanasiu, A. Calusaru, *Studii si cercetari de metalurgie*, **2**, 337 (1957) [*C.A.* **52**, 13470 h]
2. N. Ibl and K. Schadeegg, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 54 (1967)
3. K. I. Popov, Lj. M. Đukić, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, *J. Appl. Electrochem.*, in press.

NOTE — БЕЛЈИШКА

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF COBALT(II)

BRANISLAVA S. STANKOVIĆ and ANĐELIJA B. ĐUKANOVIĆ

*Institute of Analytical Chemistry and Institute of Inorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy,
Belgrade University, P.O. Box 146, YU-11001 Belgrade*

(Received 28 March 1979; revised 7 May 1979)

Abstract. A potentiometric determination of cobalt(II) with rubeanic acid is described. The titration is performed with a silver electrode in an ammoniacal buffer at pH 9.17. During the titration an insoluble, stable, brownish-yellow complex compound is being formed. The method is simple, sensitive and the results reproducible in the range of 0.1 to 1.2 mg of Co(II).

*

Hojman *et al.*¹ investigated the reduction of rubeanic acid (dithio-oxamide) in the presence of cobalt(II) in an acetate buffer. It was concluded that a catalytically active complex of Co(II) with the reduced form of rubeanic acid is being formed. The same authors developed a method of polarographic determination of Co(II).

It is known² that Co(II) precipitates quantitatively as a brownish-yellow complex compound in alcoholic solutions of rubeanic acid in presence of ammonia. The sensitivity of this reaction is exceptionally high. This reaction will be presently examined for potentiometric determination of Co(II), using silver as an indicating electrode.

Into a titration vessel 0.25 to 2.00 ml of a 0.01 M standard Co(II) solution are introduced. Twenty ml of 0.2 M ammoniacal buffer and 50 ml of redistilled water are added, to obtain a pH of 9.17. A silver electrode is inserted into the solution and a calomel electrode is connected to it through an electrolytic bridge made of agar-agar. The potential change during the titration was monitored with a pH-meter. Quantities of 0.1 ml of a 0.01 M ethanolic solution of rubeanic acid are being added to the solution from a microburette in one-minute intervals. The portions are decreased to 0.05 ml in the vicinity of the end point of

the titration and the time interval increased to 3–5 minutes. During the titration the solution was stirred. The number of milliliters of the titrant consumed up to the point of the largest potential change was taken as the end point. Under the described circumstances the potential change during the titration is about 200 mV. The results are presented in the Table.

TABLE

Results of Co(II) determination

Amount of Co(II) taken mg	Volume of 0.01 M rubeanic acid consumed* ml	Standard deviation
0.147	0.32	0.05
0.294	0.65	0.02
0.442	0.95	0.04
0.589	1.25	0.02
0.736	1.55	0.05
0.884	1.88	0.06
1.001	2.13	0.07
1.178	2.50	0.09

* Averages of six determinations.

With quantities above 1.2 mg of Co(II), the results are not reliable. The reason might be the adsorption of rubeanic acid on the precipitate. With quantities below 0.1 mg of Co(II) the titration curves are poorly shaped.

Presences of Ag⁺, Cu²⁺, Bi³⁺, Ni²⁺, and Pd²⁺ interfere with the cobalt determination.

ИЗВОД

ОДРЕЂИВАЊЕ КОБАЛТА(II) ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКОМ ТИТРАЦИЈОМ

БРАНИСЛАВА С. СТАНКОВИЋ и АНЂЕЛИЈА Б. ЂУКАНОВИЋ

*Завод за аналитичку хемију и Завод за неорганску хемију
Фармацеутички факултет, Београд*

Описано је потенциометријско одређивање кобалта(II) рубеанском киселином у амонијачном пуферу на рН 9,17 уз употребу сребра као индикаторске електроде. При овој титрацији настаје нерастворно, стабилно, комплексно једињење мрко-жуте боје. Метода је једноставна и осетљива, а резултати репродуктивни у границама 0,1–1,2 mg кобалта(II).

(Примљено 28. марта 1979; ревидирано 7. маја 1979)

REFERENCES

1. J. Hojman, M. Dugandžić, B. Stanković, *Arh. Farm. Beograd*, **20**, 149 (1970)
2. P. Ray, *Z. anal. Chem.*, **79**, 94 (1930).

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 appliqué des Universités de Belgrade, Novi Sad et Kragujevac et de l'Institut de Chimie, Technologie et Métallurgie, Belgrade

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

L'abonnement annuel à la revue est 50,00 \$ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga“, B. p. 36, YU-11001 Belgrade, Yougoslavie.

The **Bulletin de la Société chimique Beograd** publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 50.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga“, P. O. Box 36, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемиског друштва Београд“ публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Сlobодан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 50 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Югословенска книга“, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, UY-11001 Belgrade

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIC

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, V. MIĆOVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV,
S. RADOSAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ,

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, S. KONČAR-
ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIĆO, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ,
M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠEĆERANOVIĆ, M. TENG-POPOVIĆ, A. TOLIĆ,
V. VAJGANIĆ, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

Editeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnegie, B. p. 462, YU-11001 Belgrade

1930
САДРЖАЈ

<i>М. Перих: Истраживање структуре молекулских спектра помоћу ab initio методе (Преглед)</i>	465
* <i>М. Стефановић, Љ. Крстић, А. Јокић, Б. Рихтер и С. Младеновић: Синтеза 3,5,-дихидрокси-3',4',6,7-тетраметоксифлавона</i>	497
* <i>Д. Ј. Радовановић, Д. С. Веселиновић и С. А. Грујић: α-cis конфигурација хелатног етилен-диамин-N,N'-диацетата у комплексима $[\text{Cr}(\text{N})_2(\text{O})_4]$ типа</i>	503
* <i>Д. С. Веселиновић, Д. Малешев и Љ. Басарић-Димић: Испитивање комплекса калцијума и хидроксибензена</i>	511
* <i>К. И. Попов, М. Г. Павловић, М. Д. Максимовић и Б. В. Јовановић: Утицај облика пулсирајуће пренапетости на особине електрохемијски исталожених честица бакарног праха</i>	515
* <i>М. Г. Пјешић, Д. М. Мимић-Гвоздић и В. Комненић: Редукација Sn(II) на живиној електроди</i>	519
* <i>Ј. Б. Савковић-Стевановић, Г. Д. Поповић и Д. М. Симоновић: Нове корелације у мултикомпонентној дестилацији</i>	525
* <i>К. И. Попов, И. С. Бошковић, М. Г. Павловић и М. Д. Максимовић: Критична пренапетост настајања праха бакра (Белешка)</i>	531
* <i>Б. С. Станковић и А. Б. Ђукановић: Одређивање кобалта(II) потенциометријском титрацијом (Белешка)</i>	533

* На страном језику

CONTENTS

* <i>M. Perić: Ab initio investigations of the structure of molecular spectra (Review)</i>	465
<i>M. Stefanović, Lj. Krstić, A. Jokić, B. Rihter, and S. Mladenović: Synthesis of 3,5-dihydroxy-3',4',6,7-tetramethoxyflavone</i>	497
<i>D. J. Radanović, D. S. Veselinović, and S. A. Grujić: The α-cis configuration of chelated ethylenediamine-N,N'-diacetate in $[\text{Cr}(\text{N})_2(\text{O})_2]$ type complexes</i>	503
<i>D. S. Veselinović, D. Malešev, and Lj. Basarić-Dimić: Investigation of the calcium — hydroxybenzene complex</i>	511
<i>K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, and B. V. Jovanović: Effect of the shape of pulsating overpotential on properties of electrodeposited copper powder particles</i>	515
<i>M. G. Pješić, V. Komnenić, and D. Mimić-Gvozditić: Reduction of Sn(II) at a mercury electrode</i>	519
<i>J. B. Savković-Stevanović, G. D. Popović, and D. M. Simonović: New correlations for multicomponent distillation</i>	525
<i>K. I. Popov, I. S. Bošković, M. G. Pavlović, and M. D. Maksimović: Critical overpotential of copper powder formation (Note)</i>	531
<i>B. S. Stanković and A. B. Đukanović: Potentiometric determination of cobalt(II) (Note)</i>	533

* In Serbo-Croatian

Phys. Sci.

QD

1

5'77

Srpsko hemijsko
društvo

GHDBA 44 (8) 535-596 (1979)

J-ISSN 0017-0941

DOCUMENTA CHEMICA JUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

BEOGRAD

КЊИГА 44 VOLUME

СВЕЦКА 8 NO

PHYSICAL SCIENCE
MAR 11 1980
LIBRARY



1979

Гласник Хемиског друштва Београд је гласило Српског хемиског друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитетима у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део брошкова штампања часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправе интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемиског друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 80,00 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 400,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

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

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОЊЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, Ђ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОШИЋ, М. БЕЛАП и В. ШЕПАНОВИЋ

Издавач Српско хемиско друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11001 Београд

DIPOLE MOMENTS OF SOME MERCAPTANS

DJORDJE M. PETKOVIĆ and JOVAN S. MARKOVIĆ*

*Chemical Dynamics Laboratory, Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522,
YU-11001 Belgrade*

(Received 27 July 1979)

Dipole moments of propyl, benzyl, and phenyl mercaptans, determined in *n*-hexane and benzene, are slightly decreased when benzene is used as a diluent instead of hexane. Likewise the values of the dipole moments decrease as the nature of the mercaptan radical changes from aliphatic to aromatic. The change of the dipole moments of these mercaptans and their corrosiveness is discussed.

The refinement of petroleum with high contents of organic sulphur compounds is growing. The sulphur compounds are changed in structure as a result of a reaction occurring during refining and, accordingly, mercaptans are not recognized as components of crude petroleum. Therefore, the corrosive properties of mercaptans, found in motor gasolines, are of widespread interest. A practical interest, encountered at the blending of motor gasoline, has prompted us to investigate the influence of aromatic components of motor gasolines on the corrosive properties of mercaptans.

The aim of this work was a determination of the dipole moments of aliphatic and aromatic mercaptans in hexane and benzene as an approach to the explanation of the activity and the corrosive properties of mercaptans.

EXPERIMENTAL

n-Propyl, benzyl, and phenyl mercaptans (all Fluka) and *n*-hexane and benzene (all BDH) were used without further purification. All chemicals were dried on molecular sieves type 4A (BDH).

Dielectric constant measurements were made using a Dipolmeter DM 01, of the Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim Oberbayern, F. R. Germany, with the measuring frequency of 2.0 MHz. The solution densities were determined by a Digital Precision Density Meter DMA 02 C, Anton Paar KG, Graz, Austria. The refractive indices were measured by means of an Abbe refractometer, Carl Zeiss, Jena, German D. R., with a sodium light source. All experiments were carried out at $20 \pm 0.02^\circ$, using a Lauda Ultrathermostat, type NB-S electronic, Tauber, F. R. Germany, equipped with a Lauda Temperature Regulator R 52 Electronic.

Approximately ten solutions of different concentrations were prepared for each measurement. Weight fractions of mercaptans, w_2 , ranged from zero to an upper limit of 5×10^{-3} for dielectric constant and density measurements, and of 5×10^{-2} for refractive index measurements.

Dielectric constants, ϵ , specific volumes, v , and the squares of refractive indices, n , of dilute mercaptan solutions were linear functions of mercaptan weight fractions. The slopes of so obtained straight lines, that is a_w^ϵ , a_w^v and a_w^n , respectively, as well as the intercepts of the

* Present address: The Pančevo Refinery, YU-26000 Pančevo

straight lines, ϵ_1 , ν_1 , and n_1^2 , respectively, were determined by the least square procedure (Table I). The standard errors of the slopes and the intercepts were calculated and the small differences in the intercept values for the same diluent represent a statistical divergence. However, they do not differ significantly from the precise values for hexane and benzene reported by Stokes¹.

The corrosive properties of the mercaptans were qualitatively determined by the effect of motor gasoline on a small strip of polished copper according to the ASTM method D 130². The corrosiveness is expressed with a number and letters A and B. The increase of the number and the change from A to B show the increase of the corrosiveness.

RESULTS

Dipole moments, μ , were calculated by the Debye equation³

$$\mu = 0.01281 \times 10^{18} [(P_{2\infty} - R_{2\infty})T]^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

originally derived for gaseous systems, but employed during the years for computing the dipole moments of solute molecules from the measurement on dilute solutions. For calculation of the molar polarization of mercaptans at infinite dilution, $P_{2\infty}$, the Helverstadt and Kumler procedure³ was used. The molar refraction of mercaptans at infinite dilution, $R_{2\infty}$, was calculated by the same method but taking $\epsilon = n^2$. No correction was made for atomic polarization assuming it to be negligible and partially compensated by the use of the sodium light source. In this case the measured refractive index values are somewhat higher than the extrapolated „zero-frequency” values. The calculation of dipole moments, using eq. (1), was performed for maximal and minimal values of the data given in Table I. In such a way computed dipole moments are presented in Table II. Due to

TABLE I. *Measured physical properties of mercaptan solutions*

ϵ_1	ν_1	n_1^2	a_w^{ϵ}	a_w^{ν}	a_w^n
		Phenyl mercaptan in <i>n</i> -hexane			
1.8865 ± 0.0001	1.5158 ± 0.0001	1.8904 ± 0.0001	1.182 ± 0.023	-0.584 ± 0.11	0.392 ± 0.016
		Phenyl mercaptan in benzene			
2.2843 ± 0.0002	1.1388 ± 0.0000	2.2500	1.370 ± 0.047	-0.203 ± 0.000	0.086
		Benzyl mercaptan in <i>n</i> -hexane			
1.8861 ± 0.0001	1.5155 ± 0.0003	1.8910 ± 0.0001	1.312 ± 0.014	-0.570 ± 0.028	0.335 ± 0.027
		Benzyl mercaptan in benzene			
2.2852 ± 0.0002	1.1377 ± 0.0001	2.2533	1.611 ± 0.046	-0.182 ± 0.027	0.231
		Propyl mercaptan in <i>n</i> -hexane			
1.8868 ± 0.0001	1.5166 ± 0.0001	1.8905 ± 0.0002	2.355 ± 0.005	-0.276 ± 0.009	0.241 ± 0.023
		Propyl mercaptan in benzene			
2.2839 ± 0.0002	1.1388 ± 0.0001	2.2539	2.898 ± 0.047	0.069 ± 0.013	0.194

the close values of refractive indices of the mercaptans and benzene it was difficult to prepare concentrated solutions of the mercaptans in benzene in order to treat the values of n_D^{20} and α_D^{20} statistically. Therefore, these values, given in Table I, represent only measurements of pure mercaptans and benzene.

TABLE II. *Estimated dipole moments*

Mercaptans	σ^*	Diluent	Dipole moment in Debye units	Corrosiveness (ASTM method)
Phenyl	0.600	<i>n</i> -hexane	1.121 ± 0.005	1A
		benzene	1.137 ± 0.020	1A
Benzyl	0.215	<i>n</i> -hexane	1.325 ± 0.008	1A
		benzene	1.248 ± 0.021	1A
<i>n</i> -Propyl	-0.115	<i>n</i> -hexane	1.524 ± 0.004	2B
		benzene	1.364 ± 0.012	1A

The investigation of the corrosiveness has been performed for aliphatic and aromatic mercaptans in hexane and benzene (Table II). A change was noticed only in the case of propyl mercaptan in hexane. As one can see, the presence of the benzene ring, either in the mercaptan radical or in the diluent, leads to the decrease of the corrosiveness of mercaptans.

DISCUSSION

The values of the dipole moments, obtained in this work, were correlated by the Hammett equation as it has been suggested by Beek⁴

$$\log (\mu/\mu') = k \Sigma \sigma. \quad (2)$$

Here, μ and μ' are the dipole moments of substituted and unsubstituted compounds, respectively, k is the reaction constant and σ is the substitution constant. The dipole moments and the substitution constants are presented in Table II. Since the sigma values determined for mercaptan radicals have not been found in the literature, we have used the Taft substitution constants⁵, σ^* , as universal parameters. The obtained three points show a linear dependence, as shown in the Figure. The plot shows the decrease of the dipole moment value of mercaptans as the aromatic character of the radicals in the mercaptans increases. The value of $\mu = 1.2$, obtained for $\sigma^* = 0.49$ corresponding to hydrogen, approximates the dipole moment of hydrogen sulphide at 20°. This value is in agreement with some literature data on dipole moments of hydrogen sulphide⁶.

The lowering of the dipole moment, arising when an SH group is bound to the benzene ring, is in accordance with the shorter internuclear distance of the C-S bond when a paraffinic carbon is replaced with an aromatic carbon⁷. The same effect is noticed when benzene is used as diluent instead of hexane (Table II).

The slight decrease of the corrosive properties of a mercaptan in the presence of benzene either as the mercaptan radical or as diluent, is also noticed (*cf.* Table II). Mercaptans enter into the hydrogen atom transfer reactions which are rapid, and yet show a very small free energy change⁸. In the course of a cor-

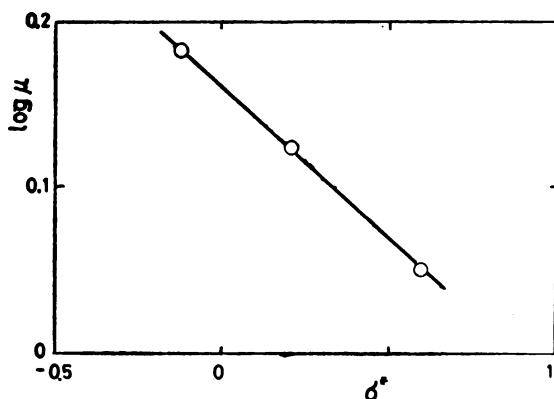


Figure
The dipole moments of mercaptans presented by the Hammett equation.

rosive process the mercaptan hydrogen is replaced by a metal and the surface structure of the metal is that of a mercaptide⁹. The adsorbed mercaptan undergoes decomposition at a temperature significantly lower (80°) than that normally observed, and as a result a sulphide surface of the metal is formed. It seems that the presence of the benzene ring can cause a quenching of the proton transfer reaction leading to the decrease of mercaptan activity.

It was found (*cf.* Table II) that a benzene ring, introduced either as a mercaptan radical or as a diluent, causes the decrease of mercaptan dipole moment values. This is in line with a small increase of the corrosiveness of mercaptans when the aromatic character of the diluent or the mercaptan radical disappears.

The authors thank Mr. Mile Mikičić, from Pančevo Refinery, for skillful technical assistance.

ИЗВОД

ДИПОЛНИ МОМЕНТИ НЕКИХ МЕРКАПТАНА

БОРЉЕ М. ПЕТКОВИЋ и ЈОВАН С. МАРКОВИЋ

Лабораторија за хемијску динамику, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич” п. бр., 522, 11001 Београд

Диполни моменти пропила, бензила и фенила меркаптана, који су одређени у *n*-хексану и бензолу, незнатно се смањују ако се уместо *n*-хексана као разблаживач употреби бензол. Исто тако вредности ових диполних момената се смањују како се природа радикала у меркаптану мења од алифатичне до ароматичне. Дискутују се промене диполних момената меркаптана и њихова корозивност.

(Примљено 27. јула 1979)

REFERENCES

1. R. H. Stokes, *J. Chem. Thermodyn.*, **5**, 379 (1973)
2. „*Petroleum Processing Handbook*“, eds. W. F. Bland and R. L. Davidson, McGraw-Hill, New York 1967. p, 14—12.
3. C. P. Smyth, „*Dielectric Behaviour and Structure*“, McGraw-Hill, New York 1955.
4. L. K. H. van Beek, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **76**, 729 (1957)
5. V. A. Pal'm, *Uspekhi Khimii*, **30**, 1069 (1961)
6. A. L. McClellan, „*The Tables of Experimental Dipole Moments*“, Freeman, San Francisco 1953, vol 1; Rahara Enterprises, El Cerrito, Cal., 1974, vol 2.
7. S. Mathias, E. C. Filho and R. G. Cecchini, *J. Phys. Chem.*, **65**, 425 (1961)
8. S. G. Cohen, in „*Exchange Reactions*“, Proceedings Series, International Atomic Energy Agency, Vienna 1965, p. 279.
9. L. D. Neff and S. C. Kitching, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1648 (1974).

NATURAL MAGNETITE AS AN ADSORBENT IN GAS-SOLID
CHROMATOGRAPHY. II. THERMODYNAMICS OF ADSORPTION OF
ORGANIC COMPOUNDS

SLOBODAN K. MILONJIĆ, MIROSLAV M. KOPEČNI, and ZOJA E. ILIĆ

*Chemical Dynamics Laboratory, Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522,
YU-11001 Belgrade*

(Received 9 July 1979)

The behaviour of the natural magnetite, Fe_3O_4 , as an adsorbent in gas chromatography was investigated. Variations in surface activity caused by modification of natural magnetite with polyethylene glycol (Carbowax 20 M) and hydrochloric acid are described. The gas-solid chromatographic behaviour of several alkanes, chlorinated and aromatic hydrocarbons, alcohols, and ketones is discussed in terms of adsorbate-adsorbent interactions. Thermodynamic data for several alkanes and ketones were measured on columns with modified natural magnetites. The data are used to discuss the nature of the interactions involved.

In the last 15 years, a number of investigations has been published on the modifications of solid adsorbents used in gas-solid chromatography (GSC). Particular interest is devoted to metal oxides which are temperature stable, with surface properties covering a wide range of acidity or basicity, homogeneity and specific surface area.

The application of modified silica, alumina, alumina-silica, graphitized thermal carbon black, and zeolites has been well described by Kiselev and Yashin¹ and Phillips and Scott². A number of subsequent papers describe in detail these oxides.

The possible application of natural magnetite in gas-solid chromatography has been discussed in our recent paper³. It was shown that the overall adsorbent-adsorbate interaction depends on the nature of modification.

The present work summarizes the results of the adsorption thermodynamics on chemically treated natural magnetite. The degree of interaction between an adsorbate molecule and the adsorbent was studied in terms of the corrected specific retention volume and the enthalpy, entropy, and free energy of adsorption.

EXPERIMENTAL AND PROCEDURE

The experiments were performed with natural magnetite kindly supplied by coal mines „Baljevci na Ibru“, Serbia. The magnetite was ground and sieved, and the 60—80 mesh fraction was used. The fraction was washed with water and dried for 24 hours at 110°.

The content of the initial natural magnetite used in this work was determined by chemical analysis as follows: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} = 80.10\%$; $\text{SiO}_2 = 8.40\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.79\%$; $\text{CaO} = 1.20\%$; $\text{NiO} = 0.16\%$ and $\text{MgO} = 0.99\%$.

The specific surface area of the fraction used was determined with a Ströhlein area meter using the single point nitrogen adsorption method. The obtained value was $2.0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. As adsorbates, compounds whose molecules according to classification¹ belong to the groups, A, B, and D, were used.

All organic compounds (obtained from various commercial sources) were of analytical-reagent grade.

A Perkin-Elmer Model 881 gas chromatograph equipped with a dual hydrogen flame ionization detector was employed. The flow rate of the carrier gas (nitrogen) was 20 ml/min in all experiments. The carrier gas was dried prior to entering the chromatograph. A Hitachi/Perkin-Elmer Model 159 stripchart recorder with a chart speed of 10 mm/min and 2 mV full-scale response was used to record the chromatograms. Adsorbate samples were injected as vapours from the above liquid phase using a $10 \mu\text{l}$ Therumo UMS-10 syringe. Retention times were determined to within $\pm 0.2 \text{ s}$ using a stop-watch.

The columns used ($2 \text{ m} \times 2.2 \text{ mm}$ I. D.) were made of stainless steel. They were filled with magnetite treated in two different ways. Column 1 contained 17.20 g of magnetite coated with Carbowax 20 M (1% from chloroform). Column 2 was packed with 19.80 g of material treated as follows: 25 g of Fe_3O_4 was equilibrated with 100 ml 3 M hydrochloric acid for 24 hrs, then the magnetite was washed until neutral with deionized water and dried for 24 hrs at 110° . After packing, the columns were conditioned overnight in a stream of nitrogen at 200° .

On column 1 retention volume measurements for a series of adsorbates were made at 60, 100, 135, and 150° ; and on column 2 measurements were made at 100, 120, 135, 150, and 170° . The system dead-time was assumed to be equal to the methane retention time at the same temperature.

The retention volumes were measured by injecting at least three times each of the adsorbates to each column. The corrected retention volume, V_R , was calculated from the relation:

$$V_R = t_R \frac{T_C}{T_A} j f \quad (1)$$

where t_R is the corrected retention time, T_C and T_A are the column and flowmeter temperatures (K), respectively, j is the James-Martin gas compressibility correction factor, and f is the volume flow-rate at ambient temperature and pressure.

The corrected retention volume can be converted to a corrected specific retention volume at a given temperature, V_S^T , dividing V_R by the total surface area of the adsorbent in column, A_s . The corrected specific retention volume at a given column temperature for a given adsorbate-adsorbent pair is equal to the distribution coefficient, K_d , which for low sample sizes also represents the initial slope of the adsorption isotherm⁴:

$$\frac{V_R}{A_s} = V_S^T = K_d = \frac{C_{(s)}}{C_{(g)}} \quad (\text{ml/m}^3) \quad (2)$$

Here: $C_{(s)}$ and $C_{(g)}$ are the concentrations of adsorbate in solid and gas phases, respectively. The variation of K_d from adsorbent to adsorbent for the same adsorbate molecule indicates differences in distribution behaviour, due solely to the changes in properties of an adsorbent.

The elution peaks obtained did not tail and were independent of the sample size. This indicates that the measurements were carried out on a linear portion of the adsorption isotherm, and that meaningful thermodynamic data could be derived from the corrected specific retention volumes. The isosteric heat of adsorption of an adsorbate, ΔH , was calculated by plotting $\ln(V_S^T/T)$ vs. $1/T$, where the slope of the plot is equal to $-\Delta H/R$ (assuming that ΔH is invariant in the experimental temperature ranges)¹. All calculations of intercepts and slopes were obtained from the least-squares best linear fit.

The distribution coefficient is related to the free energy of adsorption, ΔG , by the relation:

$$\Delta G = -RT \ln K_d = -RT \ln V_S^T \quad (3)$$

where R is the universal gas constant.

The corresponding entropy of adsorption, ΔS , is obtained by

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (4)$$

Here, ΔG and ΔS refer to the nonstandard-state free energy of adsorption and the nonstandard-state entropy of adsorption, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

Measurements of the corrected specific retention volumes of the adsorbates at at least three different temperatures allow their thermodynamic parameters to be calculated. The free energies of adsorption for several adsorbates (calculated from eq. 3) are presented in Tables I and II.

TABLE I. *The free energies of adsorption, ΔG_{ads} (kJ/mol), of several adsorbates for column 1 at different temperatures*

Compound	B. p. ($^{\circ}$ C)	60 $^{\circ}$	100 $^{\circ}$	135 $^{\circ}$	150 $^{\circ}$
<i>n</i> -Pentane	36.2	4.75	5.81	—	7.46
<i>n</i> -Hexane	69.0	4.01	5.48	—	7.46
<i>n</i> -Heptane	98.4	3.24	5.04	—	7.21
<i>n</i> -Octane	125.8	2.03	4.31	—	6.77
Cyclohexane	81.4	3.02	4.78	—	—
Isooctane	116.0	3.82	5.19	—	—
Methanol	64.6	0.68	4.01	5.09	—
Ethanol	78.5	-0.16	3.74	4.96	—
1-propanol	97.2	-1.62	1.88	4.18	—
1-butanol	117.7	-3.50	0.95	3.08	—
2-octanol	178.5	—	-3.43	-0.28	—
2-propanol	82.3	0.51	3.92	4.96	—
2-methyl-1-propanol	108.4	-1.56	1.09	3.89	—
2-methyl-2-propanol	82.8	—	3.48	5.36	—
3-methyl-1-butanol	130.5	—	-0.80	2.48	—
Ketone, dimethyl	56.5	—	4.11	5.36	5.86
„ diethyl	102.7	—	2.71	4.27	4.89
„ dipropyl	144	—	0.24	2.86	3.77
„ dibutyl	190	—	-2.58	0.48	1.65
„ dipentyl	226	—	-6.38	-2.25	-0.82
„ diisopropyl	123.7	—	1.77	4.08	4.77
„ isopropyl methyl	93	—	2.64	4.72	5.13
„ diisobutyl	168	—	-0.68	2.37	3.35
„ heptyl methyl	195	—	-3.93	-0.46	0.87
„ phenyl propyl	232.3	—	—	-6.02	-4.60

It is evident from the data (Tables I and II) for column 1 (natural magnetite coated with 1% Carbowax 20 M) and column 2 (natural magnetite treated with 3 M HCl) that the latter gives greater negative free energies of adsorption for the same compounds. The more negative the free energy of adsorption, the greater the interaction between the adsorbate and adsorbent.

The corrected specific retention volumes of the *n*-paraffin series (pentane through octane) increase with the increasing chain length as well as with increasing molecular weights or boiling points.

TABLE II. *The free energies of adsorption, ΔG_{ads} , (kJ/mol), of several adsorbates for column 2 at different temperatures*

Compound	B. p. (°C)	100°	120°	135°	150°	170°
<i>n</i> -Pentane	36.2	2.03	3.29	4.24	5.44	5.63
<i>n</i> -Hexane	69.0	-0.74	1.18	2.64	4.34	5.02
<i>n</i> -Heptane	98.4	-2.88	-1.49	0.47	2.63	3.92
<i>n</i> -Octane	125.8	-7.58	-4.41	-2.35	0.15	2.12
Cyclohexane	81.4	-0.38	1.78	2.94	4.47	5.02
Isooctane	116.0	—	-2.22	-0.20	2.17	3.33
Benzene	80.1	—	-2.92	-1.13	1.48	2.75
Toluene	110.6	—	—	-0.51	-1.90	0.16
<i>m</i> -Xylene	139.1	—	—	—	-5.09	-5.35
Carbon tetrachloride	76.8	—	-0.89	2.44	4.12	4.77
Chloroform	61.3	—	0.66	2.00	3.81	4.61
Methylene chloride	40.1	—	1.81	3.02	4.47	5.01

The presence of a geometrical factor is supported by the data for *n*-hexane and cyclohexane. Reference to Tables I and II provides a comparison between column 1 and column 2. In the case of the column 1, the *n*-hexane is adsorbed less strongly and is eluted before the cyclic isomer. A higher value of the corrected specific volume of cyclohexane in relation to *n*-hexane on the mentioned column can be conditioned by penetrating the molecules of cyclohexane into the polymer film. It is known that cycloalkanes are generally retained longer than the corresponding *n*-alkanes in gas-liquid chromatography (GLC), but shorter than in GSC⁵. In the case of column 2 cyclohexane is eluted prior to *n*-hexane. This may result from the fact that for *n*-hexane all six carbons can be made to approach a plane, while only three or four carbons lie in-plane in cyclohexane. The same results were obtained by Brookman and Sawyer⁶ who examined the retention of these compounds on modified alumina.

Kiselev⁷ has shown in his work with graphitized carbon that interactions could be divided into nonspecific and specific types. For evaluation of the sorption character, the free energies of adsorption of adsorbates with equal numbers of carbon atoms (benzene, *n*-hexane, cyclohexane) were compared. These compounds have similar boiling points but can interact specifically or non-specific-

ally with the adsorbent surface because of different geometric and electronic configurations. The differential free energy of adsorption, e.g. $\Delta(\Delta G) = -RT \ln \frac{V_S^T \text{benzene}}{V_S^T n\text{-hexane}}$ was used as a measurement of the specific interaction between adsorbates and surface. The values of $\Delta(\Delta G)$ for a pair of adsorbates: toluene — *n*-heptane; benzene — *n*-hexane and cyclohexane — *n*-hexane, on the column 2 at 150° are: -4.53, -2.86, and 0.13 kJ mol⁻¹, respectively.

The isosteric heats of adsorption were calculated from least-squares fits of the plot $\ln(V_S^T/T)$ as a function $1/T$. Results obtained for representative compounds in order to determine the isosteric heat of adsorption on column 2 are shown in Fig. 1. The values of ΔH (calculated from such plots) and ΔS (calculated from eq. 4) are compiled in Table III. Comparison of isosteric heats of adsorption on the same column are valid but comparisons of the same adsorbate on different columns are meaningless, since the values of the entropies of adsorption vary from one column to another⁸.

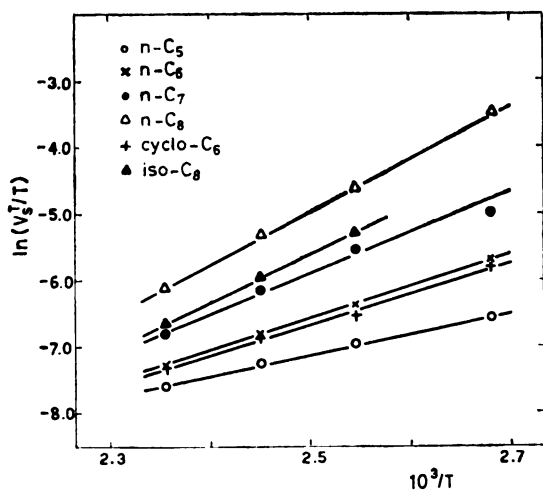


Fig. 1. Plots of $\ln(V_S^T/T)$ as a function of $1/T$ for several alkanes on column 2.

Data given in Table III show that the heats of adsorption of *n*-alkanes and ketones examined, linearly increase with the number of C-atoms. Also, slopes of the linear functionalities represent the increments of the heat of adsorption for each CH₂-group.

The obtained results indicate that the natural magnetite treated with 3 M HCl (column 2) generally interacts to a greater degree than the natural magnetite modified with Carbowax 20 M (column 1) with the organic compounds used. This is caused by the considerable change of its surface activity. As noted in the earlier paper³ the treatment of natural magnetite with 3 M HCl leads to lowering of the point of zero charge (z.p.c.) from $\text{pH}_{zpc} = 6.5$ to 3.8, that is to increasing of the acidic properties of the surface.

Acknowledgement. The authors are grateful to the Republic Scientific Research Fund of Serbia for the financial support.

TABLE III. *The isosteric heats and entropies of adsorption of various compounds on natural magnetite*

Compound	Column 1		Column 2	
	$-\Delta H$ (kJ mol ⁻¹)	$-\Delta S$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$-\Delta H$ (kJ mol ⁻¹)	$-\Delta S$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
<i>n</i> -Pentane	8.82	39.46	25.99	74.47
<i>n</i> -Hexane	11.48	45.56	40.54	106.16
<i>n</i> -Heptane	14.47	52.22	50.94	126.76
<i>n</i> -Octane	18.30	60.27	65.49	155.08
Cyclohexane	—	—	38.46	101.83
Isooctane	—	—	60.29	147.51
Ketone, dimethyl	12.66	44.28	—	—
„ diethyl	22.01	64.73	—	—
„ dipropyl	22.91	80.23	—	—
„ dibutyl	36.56	90.70	—	—
„ dipentyl	48.00	111.70	—	—

ИЗВОД

ПРИРОДНИ МАГНЕТИТ КАО АДОРБЕНТ У ГАС-ЧВРСТОЈ ХРОМАТОГРАФИЈИ.
II. ТЕРМОДИНАМИКА АДОРПЦИЈЕ ОРГАНСКИХ ЈЕДИЊЕЊА

СЛОВОДАН К. МИЛОЊИЋ, МИРОСЛАВ М. КОПЕЧНИ и ЗОЈА Е. ИЛИЋ

Лабораторија за хемијску динамику, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, њ. бр. 522, 11001 Београд

Испитивано је понашање природног магнетита, Fe₃O₄, као адсорбента у гасној хроматографији. Описано је различито понашање изазвано променом површинске активности модификацијом природног магнетита са полиетилен гликолом (Carbowax 20 M) и хлороводоничном киселином. Гас-чврсто хроматографско понашање неких алкана, хлоринисаних и ароматичних угљоводоника, алкохола и кетона дискутовано је у зависности од интеракције адсорбат-адсорбент. Добијени су термодинамички подаци адсорпције за неке алкане и кетоне.

(Примљено 9. јула 1979)

REFERENCES

1. A. V. Kiselev, Ya. I. Yashin, „*Gazo-adsorbitionnaya khromatografiya*“, Nauka, Moscow 1967
2. C. S. G. Phillips and C. G. Scott, in J. A. Purnell (Editor), „*Progress in Gas Chromatography*“, Wiley-Interscience, New York 1968, pp. 121—152
3. S. K. Milonjić, M. M. Kopečni, *J. Chromatogr.*, **172**, 357 (1979)
4. R. L. Gale, R. A. Beebe, *J. Phys. Chem.*, **68**, 555 (1964)
5. R. F. Hirsch, H. C. Stober, M. Kowblansky, F. N. Hubner, A. W. O'Connell, *Anal. Chem.*, **45**, 2100 (1973)
6. D. J. Brookman, D. T. Sawyer, *Anal. Chem.*, **40**, 106 (1968)
7. A. V. Kiselev, *J. Chromatogr.*, **49**, 84 (1970)
8. N. H. C. Cooke, E. F. Barry, B. S. Solomon, *I. Chromatogr.*, **109**, 57 (1975).

MECHANISM OF ELECTRODE SURFACE ROUGHENING IN GALVANOSTATIC METAL DEPOSITION AT NATURAL CONVECTION

MIODRAG D. MAKSIMOVIĆ, KONSTANTIN I. POPOV

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494,
YU-11001 Belgrade*

LJUBICA J. JOVIĆ

Chemical Industry „Zorka“, YU-15000 Šabac

and

MIOMIR G. PAVLOVIĆ

Institute of Chemistry, Technology, and Metallurgy, Belgrade

(Received 10 May 1979)

Experiments were carried out on the deposition of copper by limiting diffusion current. The change of the surface ion concentration and of the overpotential is related to the surface roughness amplification and to the time of electrolysis by using a simple mathematical model. A qualitative agreement between experiments and theory was obtained.

It is well known that during potentiostatic metal electrodeposition, surface irregularities are being amplified¹⁻³, leading to an increase of the electrode surface area and to an increase of the apparent current density during deposition.^{2,4} The relationship between the increase of apparent current density and time of deposition has been given by Diggle *et al.*². In the galvanostatic metal deposition the electrode surface area increases, leading to a decrease of the real current density and to a decrease of the overpotential⁵⁻⁸. No work dealing with a relationship between the decrease of the overpotential caused by a change of the electrode surface and time of deposition has been found in the literature so far, although a study of the change of overpotential caused by the change of the surface ion concentration during the attainment of the steady state has been made⁹.

The purpose of this work was to try to give a relationship between the overpotential and the time of deposition during the galvanostatic metal deposition in the limiting diffusion current density range, taking into account the changes in morphology of the electrode surface.

EXPERIMENTAL

Copper was deposited on a vertical platinum wire electrode (diameter 0.7 mm, length 23 mm) from 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.5 M CuSO_4 in 0.5 M H_2SO_4 . The counter and reference electrodes were made of electrolytic copper. Prior to the experiments purified nitrogen was bubbled through the electrolyte. All experiments were carried out at $22 \pm 0.5^\circ\text{C}$. The galvanostatic technique was used throughout the work. The initial overpotentials as functions of time were measured from 350 ± 5 mV in each case.

RESULTS

Polarization curves for copper deposition from electrolytes used are presented in Fig. 1. In Fig. 2 the relationship between the average limiting current density and concentration to the power 1.25 is plotted. The straight line obtained means that experiments fit well the theory of the steady state limiting current at stationary wire electrodes given by $|b|^{10}$.

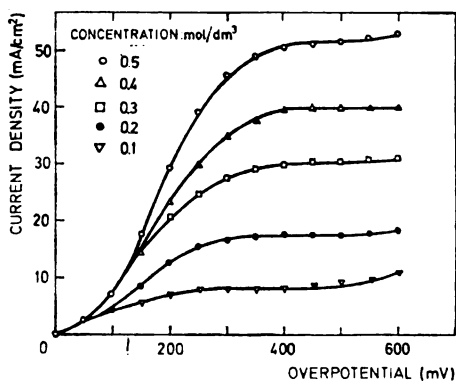


Fig. 1. Polarization curves for copper deposition from different electrolytes.

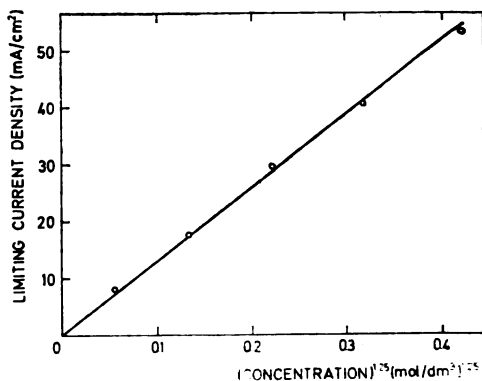


Fig. 2. Limiting diffusion current density as a function of $C^{1.25}$.

In Fig. 3 typical overpotential-time relationships are presented.

DISCUSSION

The linear relationship between overpotential and time in the beginning of electrolysis can be discussed using a model of rough electrode surface, similar to the one of Despić, Diggle, and Bockris^{1,2} presented in Fig. 4. The diffusion layer thickness, δ_t , along the wire electrode, is given by

$$\delta_t = k_t (C_o - C_s)^{-1/4}. \quad (1)$$

In order to apply the model of rough electrode surface^{1,2}, in this case, the length of wire, L , must be divided into N parts, and N must be sufficiently large, so

that the local diffusion layer thickness for each interval Δx , given by $\Delta x=L/N$, can be considered as constant and equal to the diffusion layer thickness, δ_t , in the point x_t , placed in the middle of the interval Δx_t .

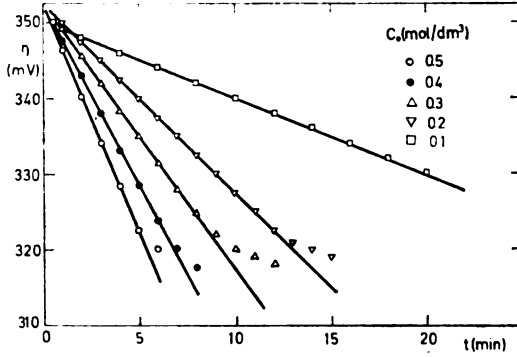


Fig. 3. Linear part of overpotential-time curves for copper deposition from different electrolytes.

The current density, i , on such an electrode is given by:

$$i = I/S, \tag{2}$$

where:

$$S = \sum_{i=1}^N (S_{1t} + a_i h_i), \tag{3}$$

and

$$i = p (C_o - C_s)^{5/4}. \tag{4}$$

Hence, from eqs. 2, 3, and 4 it follows:

$$I = p (C_o - C_s)^{5/4} \cdot \sum_{i=1}^N (S_{1t} + a_i h_i). \tag{5}$$

Because of $dI/dt=0$, differentiation of eq. 5 gives for

$$C_o \gg C_s, \tag{6}$$

$$\frac{5}{4} \frac{dC_s}{C_o} = - \frac{d \sum_{i=1}^N (S_{1t} + a_i h_i)}{\sum_{i=1}^N (S_{1t} + a_i h_i)},$$

or, in the integral form

$$\frac{5}{4} \frac{C_s - C_{s0}}{C_o} = \ln \frac{\sum_{i=1}^N (S_{1t} + a_i h_t)}{\sum_{i=1}^N (S_{1t} + a_i h_{t0})}. \tag{7}$$

The current density, i_{1t} , on a flat surface in the i -th interval will be given by

$$i_{1t} = zFD(C_0 - C_s)/\delta_i, \tag{8}$$

and the current density, i_{2t} , on the tip of the i -th protrusion in the i -th interval will be given by

$$i_{2t} = zFD(C_0 - C_s)/(\delta_i - h_i). \tag{9}$$

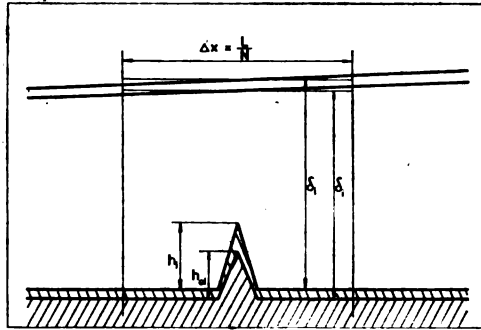


Fig. 4. Physical model of rough surface corresponding to linear part of overpotential-time relationships.

Because of a difference in current densities on the flat surface and the tip of protrusion one can write

$$dh_i/dt = M(i_{2t} - i_{1t})/\rho zF. \tag{10}$$

After substitution of eqs. 8 and 9 into eq. 10, and integration one obtains

$$h_i = h_{i0} \exp(t/\tau_i)$$

if condition 6 is satisfied, and $\delta_i \gg h_i$, where

$$\tau_i = \rho \delta_i^2 / MDC_0$$

or

$$h_i = h_{i0} (1 + t/\tau_i) \tag{11}$$

for $t \ll \tau_i$.

Substitution of h_i from eq. 11 into eq. 7 gives

$$\frac{5}{4} \frac{C_s - C_{s0}}{C_0} = \ln \left(1 + \frac{\sum_{i=1}^N a_i h_{i0} / \tau_i}{\sum_{i=1}^N (S_{1i} + a_i h_{i0})} t \right) \approx A C_0^{1.5} t$$

where

$$A = \frac{MD}{\rho} \frac{\sum_{i=1}^N a_i h_{i0} / k_i^2}{\sum_{i=1}^N (S_{1i} + a_i h_{i0})}, \tag{12}$$

or

$$\frac{C_s}{C_{s0}} = 1 + \frac{4}{5} A \frac{C_0}{C_{s0}} C_0^{1.5} t. \quad (13)$$

It is known, that the overpotential*, η , for sufficiently large current densities is given by

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \frac{i}{i_0} + \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \frac{C_0}{C_s}. \quad (14)$$

One can define the initial overpotential as the overpotential which is achieved at the steady state value at the initially rough surface. This moment is taken as $t=0$ for the process of roughening. Hence, the initial overpotential is given by

$$\eta_t = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \frac{i_p}{i_0} + \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \frac{C_0}{C_{s0}}.$$

Because the change of i during deposition on the limiting diffusion current plateau can be neglected, η and C_s can be related to each other by

$$\eta = \eta_t - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \frac{C_s}{C_{s0}}. \quad (15)$$

A substitution of C_s/C_{s0} from eq. 13 into eq. 15 gives

$$\eta = \eta_t - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left(1 + \frac{4}{5} A \frac{C_0}{C_{s0}} C_0^{1.5} t \right),$$

or

$$\eta = \eta_t - \frac{4}{5} \frac{RT}{\alpha_c F} A \frac{C_0}{C_{s0}} C_0^{1.5} t, \quad (16)$$

for $\frac{4}{5} A \frac{C_0}{C_{s0}} C_0^{1.5} t \ll 1$.

Substitution of C_0/C_{s0} from eq. 14 into eq. 16 gives

$$\eta = \eta_t - BC_0 t \quad \text{for } i_t = p C_0^{5/4},$$

and according to ref. 11,

$$i_0 = K C_0^{1-\beta/z} \quad (\beta=0.5; \quad z=2),$$

where

$$B = \frac{4}{5} \frac{RT}{\alpha_c F} \frac{AK}{p} \exp \left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_t \right). \quad (17)$$

* In order to facilitate computation, the cathodic overpotential is taken with a positive sign. Consequently, the proper changes are made in eq. 14 and further.

In Fig. 5 the relationship between slopes of the straight lines presented in Fig. 2 and C_o is presented.

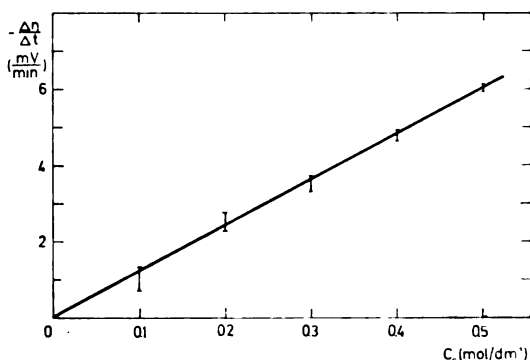


Fig. 5. The slopes of straight lines presented in Fig. 3 as a function of C_o .

The agreement between experiments and theory in the concentration range where the approximation $C_o \gg C_s$ is valid, is a good proof that amplification of the surface roughness in galvanostatic deposition obeys the same mechanism in the differential form as in the potentiostatic case^{1,2}. It is to be noted that integral forms (except in the case when $C_o \gg C_s$ in galvanostatic conditions), because of the change of C_s during galvanostatic deposition, are not the same.

LIST OF SYMBOLS

- A — constant (see text, eq. 12)
- a_i — proportionality factor
- B — constant (see text, eq. 17)
- C_o — bulk concentration
- C_s — surface concentration at time t
- C_{s0} — surface concentration at time $t = 0$
- D — diffusion coefficient
- F — Faraday constant
- h_i — length of protrusions at time t
- h_{0i} — length of protrusions at time $t = 0$
- I — total current
- i — limiting current density
- i_{1i} — current density on flat surface in i -th interval
- i_{2i} — current density on tip i -th protrusion
- i_o — exchange current density
- i_t — limiting current density at time $t = 0$
- K — proportionality factor
- $k = i / (z F D C_o^{5/4})$

- k_i — proportionality factor (see text, eq. 1)
 L — total height of electrode
 M — molecular weight
 N — number
 $p = zFD/k$
 R — gas constant
 S — surface
 S_{1i} — flat part of the surface in i -th interval
 S_{2i} — surface of protrusion in i -th interval
 t — time
 T — temperature
 x — coordinate in vertical direction
 z — number of electrons
 α_c — cathodic transfer coefficient
 β — symmetry factor
 δ — thickness of diffusion layer
 δ_i — local thickness of diffusion layer
 η — overpotential in time t
 η_{i0} — overpotential in time $t = 0$
 ρ — density of metal
 τ_i — time constant.

ИЗВОД

МЕХАНИЗАМ ПОРАСТА ХРАПАВОСТИ ЕЛЕКТРОДНЕ ПОВРШИНЕ ПРИ ГАЛВАНОСТАТСКОМ ТАЛОЖЕЊУ МЕТАЛА У УСЛОВИМА ПРИРОДНЕ КОНВЕКЦИЈЕ

МИОДРАГ Д. МАКСИМОВИЋ, КОНСТАНТИН И. ПОПОВ, ЉУБИЦА Ј. ЈОВИЋ и МИОМИР Г. ПАВЛОВИЋ

*Технолошко-металушки факултет Универзитета у Београду, 11001 Београд, **Хемијска индустрија „Зорка“, 15000 Шабац и ***Институт за електрохемију, ИХТМ, 11000 Београд*

На основу постављеног физичког модела храпаве електродне површине стационарне вертикалне електроде, у условима природне конвекције, изведен је математички модел промене микрорелефа електроде. Промене микрорелефа су повезане са променом површинске концентрације, а ова са пренапетости, коју је могуће експериментално мерити. Добра сагласност математичког модела и експерименталних резултата, добијених таложењем бакра граничном дифузионом струјом, потврђују исправност претпостављеног модела.

(Примљено 10. маја 1979)

REFERENCES

1. A. R. Despić, J. W. Diggle, J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 507 (1968)
2. J. W. Diggle, A. R. Despić, J. O'M. Bockris, *Ibid.*, **116**, 1503 (1969)
3. S. I. Krichmar, *Elektrokhimiya*, **1**, 609 (1965)
4. N. Ibl, K. Schadeegg, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 54 (1967)
5. I. B. Murashova, A. V. Ponomov, *Elektrokhimiya*, **3**, 1117 (1967)
6. G. N. Znamenskii, V. V. Stender, *Zh. prikl. khim.*, **37**, 1478 (1964)
7. M. D. Maksimović, M. G. Pavlović, K. I. Popov, *Hem. industrija*, **33**, 13 (1979)
8. K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, S. S. Krstajić, *J. Appl. Electrochem.*, **8**, 503 (1978)
9. J. V. A. Butler, „*Electrical Phenomena at Interfaces*”, London, 1951
10. N. Ibl, *Electrochim. Acta*, **1** 3 (1959)
11. M. Enyo, *Ph. D. Thesis*, University of Pennsylvania, 1960.

X-RAY ANALYSIS OF AN ELECTROLESS Ni-P DEPOSIT

NEVENKA BACKOVIĆ

*Department of Physics, Faculty of Electrical Engineering, Belgrade University, Bul. Revolucije 73,
YU-11000 Belgrade*

and

MILEVA ROGULIĆ

*Department of Physical Metallurgy, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University,
P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade*

(Received 11 April 1979)

The X-ray analysis of as-plated electroless Ni-P deposits on aluminium with different grain sizes was performed, and the influence of heat treatment on the separation kinetics of Ni-P was observed. It was found that there is a correlation between the grain size of the substrate and the volume fraction of the separated Ni-P phase. Besides the Ni-P phase, another phase appears which gives rise to the diffuse diffraction line in the small angle range.

The structure of electroless Ni-P deposits was investigated by many authors in the last decade. From those investigations the problem of crystallinity of the deposit has arisen. Some authors take the as-plated Ni-P deposit to be amorphous^{1,2}, and others^{3,4} to be a solid solution of P in nickel. It was also suggested that the initial structure of the as-plated Ni-P deposit is metastable and that upon heat treatment a gradual transformation of the deposit is taking place⁵.

X-Ray analysis of electroless as-plated Ni-P after annealing from 200 to 800°C for one or more hours shows that the nickel phosphide phase appeared. Depending on the phosphorus content in Ni-P deposits (the content may vary from 3 to 12% P) Ni₂P and Ni₇P₃ phases^{6,7} separate at low annealing temperature (200—400°C) while at higher annealing temperature, 400°C and above, the Ni₃P phase was found^{3,7,8}.

In order to try to explain more thoroughly the process of electroless Ni-P deposition, the electroless deposition with respect to the aluminium grain size as a substrate has been investigated. X-Ray analysis of electroless as-plated Ni-P deposits has shown that besides the formation of the supersaturated solid solution, another new phase appeared as well. The thickness of the deposit is related to the grain size of the substrate on which the plating has been done.

EXPERIMENTAL

As a substrate, high purity aluminium of 99.999% was used. To obtain the different grain sizes of the aluminium substrate, aluminium was deformed 12, 43, and 60% by rolling and then annealed at 300° and 500°C for one hour. In this way specimens with average grain sizes 0.119, 0.067, and 0.033 mm² were obtained.

The specimens were electrochemically polished and electroless plated by a chosen method⁹. The deposition of Ni-P deposit on the prepared specimens was carried out in an acid bath for 30 and 90 min. The specimens with the grain sizes 0.119 and 0.067 mm² were electroless plated for 30 min and the specimens with the grain sizes 0.119 0.067 and 0.033 mm² for 90 min. Both sets of specimens were investigated by X-ray diffraction. To obtain the steady stable structure, the specimens after electroless deposition were annealed at 600°C for one hour and recorded at the diffractometer.

RESULTS

On the diffractograms of the specimens deposited for 30 min on the substrate with 0.119 and 0.0067 mm² grain sizes two regions are well defined: the first in the interval $2\theta=40-90^\circ$ and the second between $2\theta=10-40^\circ$. In the lower angular region diffraction lines are very broad (Figs. 1a, 1b, and 2). The intensity of the broadened peaks changes if the specimen is rotated for 90° in its plane (Fig. 3).

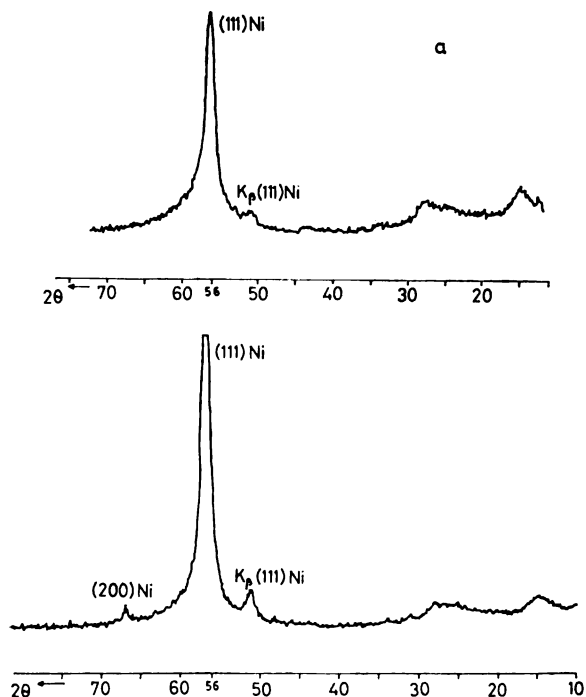


Fig. 1. Diffractograms of electroless as-plated Ni-P deposit on aluminium after a 30 min. treatment in acid bath. The grain size of substrate (a) 0.067 mm²; (b) 0.119 mm².

On all diffractograms a very sharp peak was observed at $2\theta = 56.8^\circ$ which corresponds to the (111) nickel line, though the maximum intensity changes with the 90° rotation around the axis perpendicular to the specimen surface. (Figs. 2 and 3). However, the broadened peaks in the $10-40^\circ$ interval disappear after rotation (Fig. 3).

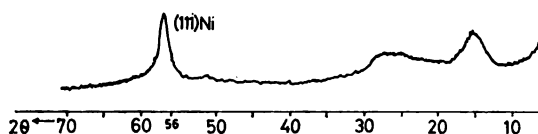


Fig. 2. Diffractograms of electroless as-plated Ni-P deposit on aluminium substrate with the grain size 0.067 mm^2 (recorded slower with respect to Fig. 1).

The same two diffracting regions have been observed for the specimens with the average grain sizes 0.033 , 0.067 , and 0.119 mm^2 after a 90 min deposition. The integrated intensity of the 2θ region $10-40^\circ$ does decrease with the increase of the grain size of the substrate. (Fig. 4).

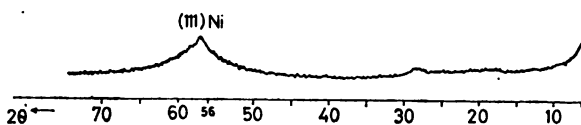


Fig. 3. Diffractograms of the same specimen rotated around the axis perpendicular to the specimen surface for 90°

All the specimens after a 90 min deposition were annealed for one hour at 600°C and the results obtained by a diffractometer are given in Table I. It displays the values and their relative intensities for all lines d measured by our diffractograms and ASTM values for comparison.

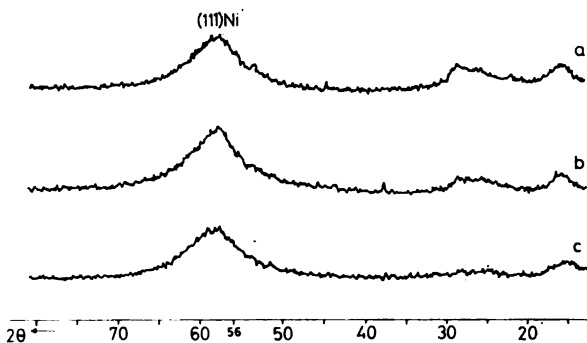


Fig. 4. Diffractograms of electroless as-plated Ni-P deposit on aluminium after 90 min . treatment in an acid bath. The grain size of substrate: (a) 0.033 mm^2 ; (b) 0.067 mm^2 ; (c) 0.119 mm^2 .

TABLE I. Comparison of observed interplanar distances and their intensities of heat treated deposits at 600°C for an hour against ASTM values for Ni, Ni₇P and Ni₃P phases.

<i>d</i> (Å) measured on h. t. deposits	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (Å) Ni*	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (Å) Ni ₃ P**	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (Å) Ni ₇ P ₃ ***	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
3.982	8						
2.635	4						
2.529	5			2.957			
2.447	9			2.465	25		
2.392	48			2.199		3.06	40
2.141	38			2.158	100	2.73	40
				2.105	50	2.31	60
2.067	20			2.076	70	2.16	70β
2.028	80	2.034	100			2.04	60β
1.996	17			1.997	50	1.93	70
1.940	35			1.943	70		
1.793	8			1.804	35	1.84	100
1.755	20	1.762	42	1.752	25	1.70	40
1.731	13			1.735	35		
1.701	10						
1.650	7			1.655	25		
1.472	14					1.53	20
1.256	13			1.262	30	1.37	20
1.242	9	1.246	21			1.28	60

* ASTM 4-0850 ** ASTM 16-707 *** ASTM 3-1101

DISCUSSION

The analysis of diffractograms has shown that after a 30 min Ni-P deposition on the aluminium substrate, the crystalline nickel-phase at $2\theta = 56.8^\circ$ and another phase at $2\theta = 10 - 40^\circ$ has been separated and that both lines are broadened. The variation of the integrated intensity with the 90° rotation around the axis normal to the specimen surface indicates that a preferred orientation of the deposit exists (Figs. 2 and 3), which could be a consequence of the preferred orientation of the substrate. Therefore it was checked whether there is a texture in the aluminium substrate and from the diffractograms it is evident that the texture does exist, which could be expected according to the previous treatment of aluminium. Therefore it is reasonable to expect that the Ni-P deposit in its early stage would have preferred orientation as was observed on some other substrate as well³.

As the thickness of the deposit increases, the integrated intensity of the nickel peak decreases (Fig. 4). This reduction in intensity is probably due to the reduced effect of the catalytic layer of crystalline nickel which was deposited at the first stage of the electroless plating process. However, with the increased deposition time, this region ($2\theta = 56.8^\circ$) becomes more diffuse, which indicates that two effects could take place: first, the appearance of very fine grains and second, the presence of internal stresses in the crystal lattice. There is a good reason for this phenomenon to occur. With the prolonged time of deposition more phosphorus is separated from the solution which act as nuclei for solid solution and

since the number of nuclei is large and the growth rate small, the separated solid solution is almost amorphous. The particles of Ni-solid solution are very small, but the solution of phosphorus in it, because of the difference in atomic radii between P and Ni atoms, produces considerable internal stresses which could be the reason for the line broadening as well.

The broadening of the diffraction line at $2\theta=10-40^\circ$ is not a consequence of the secondary radiation from the collimator because all the specimens were recorded under the same geometric conditions.

After the annealing of the as-plated Ni-P deposit at 600°C for one hour, a sharp peak of low intensity appears at $2\theta=28.2^\circ$ which indicates the presence of a certain phase. Having in mind the type of procedure applied, it was assumed that a Ni-P phase was involved. According to the ASTM cards the given peak would correspond to the Ni_5P_4 phase, its presence is however not possible because it requires a much larger quantity of phosphorus than the one contained in electroless plated deposits (3–12%). It is also possible that an unidentified nickel salt separates from the solution. The paper 6 points out the possibility of separation of another phase apart from nickel. They have shown that in as-plated deposits besides nickel, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and NiO separate, but their positions on diffractograms do not correspond to $2\theta=28.2^\circ$. The broadening of the diffraction line in the angle range $2\theta=12-18^\circ$ does not appear in annealed specimens. This indicates that the phase separated in the as-plated deposit is not stable and that it dissolves during thermal treatment.

The difference in the broadening of the diffraction line with respect to the substrate grain size (Fig. 4) is the consequence of the different rate of the separation process. It is known that the process starts with the heterogeneous nucleation, and since the densities of the defects on the surface of these substrates are different, due to different grain sizes, the nucleation rate is different and increases with the increasing density of defects. With the increase of nucleation rate the deposition is faster¹¹. It seems that this rate had influence on the separation of another phase in the Ni-P deposit giving rise to the appearance of the diffraction lines in the regions $2\theta=10-40^\circ$. The greatest broadening was observed on the substrate with the smallest grain size and vice versa, which could be expected according to the above discussion.

During annealing of the deposit at higher temperatures, besides nickel, nickel — phosphorus crystalline compounds separate from the solid solution. The grain size of the separated phases is such that it gives rise to sharp diffraction lines and internal stresses are absent, since phosphorus was separated into compounds. From Table I it could be seen that the formation of a Ni_3 phase has taken place which is in agreement with other similar investigations^{1,3,5-7}. The assumption that besides the Ni_3P phase another phosphide phase Ni_7P_3 appears, is rejected, because the most intensive diffraction lines for Ni_7P_3 were not found. It is therefore suggested that the lines not belonging to nickel and Ni_3P phases imply an existence of another phase, because in the region $2\theta=10-40^\circ$, where a quasi-amorphous structure separates after deposition, a pronounced peak appears after annealing. The identity of this phase has not been established.

ИЗВОД

РЕНДГЕНОСТРУКТУРНО ИСПИТИВАЊЕ Ni-P ПРЕВЛАКА ИЗДВОЈЕНИХ
ПОСТУПКОМ ХЕМИЈСКОГ НИКЛОВАЊА

НЕВЕНКА БАЦКОВИЋ

Електротехнички факултет Универзитета у Београду, 11000 Београд

и

МИЛЕВА РОГУЛИЋ

Технолошко-механички факултет Универзитета у Београду, 11001 Београд

Рендгеноструктурна анализа, издвојене Ni-P превлаке у функцији величине зрна подлоге алуминијума, показала је да постоји веза између количине издвојене Ni-P фазе и величине зрна подлоге на којој је вршено издвајање. Нађено је да се у превлаци поред чврстог раствора фосфора у кристалном облику издваја и нека друга фаза која изазива проширење дифракционе линије у области малих углова.

(Примљено 11. априла 1979)

REFERENCES

1. A. W. Goldenstein, W. Rostoker, F. Schossberger, G. Gutzeit, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 104 (1957)
2. J. P. Marton, M. Schlesinger, *Ibid.*, **115**, 16 (1968)
3. A. H. Graham, R. W. Lindsay, H. J. Read, *Ibid.*, **112**, 401 (1965)
4. J. P. Randin, P. A. Maire, E. Saurer, H. E. Hintermann, *Ibid.*, **114**, 442 (1967)
5. T. Pai, J. P. Marton, J. D. Brown, *J. Appl. Phys.*, **43**, 282 (1972)
6. F. W. Hirth, H. Speckhardt, *Galvanotechnik*, **64**, 452 (1973)
7. A. A. Starchenko, R. S. Vakhidov, N. I. Paul, *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Khim.*, **21**, 27 (1971)
8. H. Wiegand, G. Heinke, K. Switzgebel, *Metalloberfläche*, **22**, 304 (1968)
9. G. S. Petit, R. R. Wright, C. C. Wright, T. Kwasnoski, *Plating*, **59**, 567 (1972)
10. A. I. Kublanovskaya, A. N. Pilyankevich, A. I. Zayats, *Ukr. Khim. Zhurn.*, **34**, 131 (1968)
11. W. D. Kingery, „*Introduction to Ceramics*”, John Wiley, New York 1960
12. F. W. Hirth, H. Speckhardt, *Galvanotechnik*, **65**, 105 (1974)

CRYSTAL STRUCTURE OF CADMIUM(II) THIOCYANATE

GORDANA SRDANOV, RAJNA HERAK, BOGDAN PRELESNIK

Laboratory of Solid State Physics and Radiation Chemistry, Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, YU-11001 Belgrade

and

MILORAD JEREMIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade

(Received 13 June 1979)

The crystal structure of $\text{Cd}(\text{NCS})_2$ has been determined from X-ray diffractometer data by Patterson and Fourier methods. Crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$, with $a=5.866(1)$, $b=13.094(2)$, $c=7.492(2)$ Å, $\beta=114.23(2)^\circ$ and $Z=4$. The structure has been refined by least-squares methods to $R=0.038$. The cadmium atom is coordinated by 2N and 4S atoms from six different thiocyanate groups, in distorted octahedral arrangement. The two thiocyanato anions are almost linear and coplanar, lying in xy plane. The Cd-N bond lengths of 2.252 and 2.239 Å are close to the sum of Pauling covalent radii (2.22 Å). The Cd-S bond lengths are in the range from 2.713 to 2.793 Å.

The thiocyanate ion is known to form both thiocyanato (M-SCN) and isothiocyanato (M-NCS) complexes as well as bridged (M-SCN-M) species depending on the central metal atom employed¹. The complexes of Hg(II), Zn(II) and Cd(II) represent cases where there is evidence for all three types of bonding. It has been established by both X-ray²⁻⁷ and Raman spectral studies⁸ that Hg(II) prefers the S atom whereas Zn(II) is bound to N. Both metals form mononuclear complexes with SCN⁻ anions^{2,5,8}. The structure of Cd-NCS complexes in a solid as well as in a solution is less certain. Taylor *et al.*⁸ interpreted Raman spectra in terms of bonding of SCN⁻ to Cd(II) with some SCN⁻ turned each way. Jeremić *et al.*^{9,10} reinvestigated the Cd-SCN system in aqueous solution and found complexes with various metal to ligand ratios. On the basis of Raman spectra, they suggested that SCN⁻ is a bridging ligand in the polynuclear complex. In order to determine the structure of $\text{Cd}(\text{NCS})_2$ in the solid state and to gain some insight into the structure of complexes in solution, a single-crystal X-ray structure determination was undertaken.

EXPERIMENTAL

The crystals were grown by slow evaporation of an aqueous solution containing a stoichiometric mixture of $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ and NaSCN. *Crystal Data* $\text{Cd}(\text{NCS})_2$, Monoclinic, $P2_1/c$, $a=5.866(1)$, $b=13.094(2)$, $c=7.492(2)$ Å, $\beta=114.23(2)^\circ$, $V=524.7(2)$ Å³, $M_r=228.6$, $Z=4$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda=0.71069$ Å.

The intensity data were collected by a ω - 2θ scan technique on a Syntex PI automatic four-circle diffractometer, using a crystal with dimensions approximately $0.27 \times 0.25 \times 0.17$ mm. The intensities of 1360 independent reflexions with $I > 3\delta(I)$ were measured in reciprocal space $\theta < 30^\circ$ and were corrected for Lorentz polarization effects, but not for absorption ($\mu_{\text{MoK}\alpha} = 4.7 \text{ cm}^{-1}$).

The position of the cadmium atom was found from a three-dimensional Patterson synthesis and was used to compute the first approximation electron density synthesis. The positions of S, N and C atoms were obtained by Fourier synthesis and the structure was refined by the full matrix least-squares method. The function minimized was $\sum w\Delta^2$, where $w = 1/\delta^2$, $\Delta = |F_o| - |F_c|$. The anisotropic temperature factors were used for all atoms. The anomalous dispersion for cadmium atom was accounted in the structure factors calculations. The final agreement factors R and $R_w = (\sum w\Delta^2 / \sum wF_o^2)^{1/2}$ are 0.038 and 0.049.

The atomic scattering factors were taken from ref. 11. All calculations were performed on a CDC-3600 computer, using the following programmes: FORDAP (Zalkin's Fourier Programme), NUCLS (the full-matrix least-squares programme of Ibers and Doedens), and ORFFE (Busing and Levy's function and error programme). The final positional and anisotropic thermal parameters with their estimated standard deviations are given in Table I.

TABLE I. Final atomic parameters with their estimated standard deviations. Positional and anisotropic thermal parameters are $\times 10^4$; * anisotropic thermal parameters are $\times 10^3$. The temperature factors are of the form $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + hk\beta_{12} + hl\beta_{13} + kl\beta_{23})]$

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cd	1717.6(7)	1309.0(3)	1168.3(6)	128(1)	31.6(2)	139(1)	9.4(4)	66.2(8)	-2.3(3)
S(1)	9958(2)	9637(1)	2461(2)	132(4)	28.5(6)	102(2)	12(1)	52(2)	1(1)
S(2)	3563(2)	2964.8(9)	9(2)	142(4)	27.5(6)	105(2)	19(1)	67(3)	13(1)
N(1)	5399(9)	458(4)	2162(7)	18(1)*	36(3)	122(9)	12(5)	8(1)*	3(4)
N(2)	8111(9)	2139(4)	285(7)	16(1)*	36(3)	16(1)*	19(5)	6(1)*	14(4)
C(1)	7249(9)	128(4)	2263(7)	16(2)*	25(2)	85(9)	1(5)	6(1)*	0
C(2)	6234(9)	2471(4)	157(7)	12(1)*	22(2)	86(9)	-8(5)	40(9)	5(4)

DISCUSSION

Since all the atoms are in general positions, there are two different thiocyanate groups. Both thiocyanato groups are almost linear and arranged in layers parallel to the xy plane. Layers consisting of N_1 - C_1 - S_1 groups repeat at $z=1/4$ and $z=3/4$, those consisting of N_2 - C_2 - S_2 groups at $z=0$ and $z=1/2$. In the layers, the thiocyanato groups run along the x -axis, N_1 - C_1 - S_1 groups at $y=0$ and $1/2$, and N_2 - C_2 - S_2 groups at $y=1/4$ and $3/4$. Each group is coordinated with three different cadmium atoms. The cadmium atom is surrounded by 2 N and 4 S atoms, from six different thiocyanato groups in distorted octahedral arrangement.

Two octahedra form a dimer sharing common S_1 - S_1 edge. The dimers joined by N_1 - C_1 - S_1 and N_2 - C_2 - S_2 bridges are arranged in linear chains. Two neighbour chains are also connected through common S_2 atom (Figs. 1 and 2).

The bond lengths and angles are given in Table II. The Cd-N bond lengths of 2.252(5) and 2.239(5) Å are close to the sum of Pauling covalent radii (2.22 Å). The distance between Cd and S_1 atoms which bridge two Cd atoms in a dimer are almost equal, i.e. 2.769(1) and 2.774(1) Å. This bond has more ionic than covalent character since the sum of Cd on S covalent radii is 2.52 Å whereas for

ionic radii it is 2.87 Å. The other two Cd-S bonds differ markedly. The shorter one of 2.711(1) Å is between Cd and S₂ from one chain, while the longer of 2.793(1) Å is between atoms from two different chains.

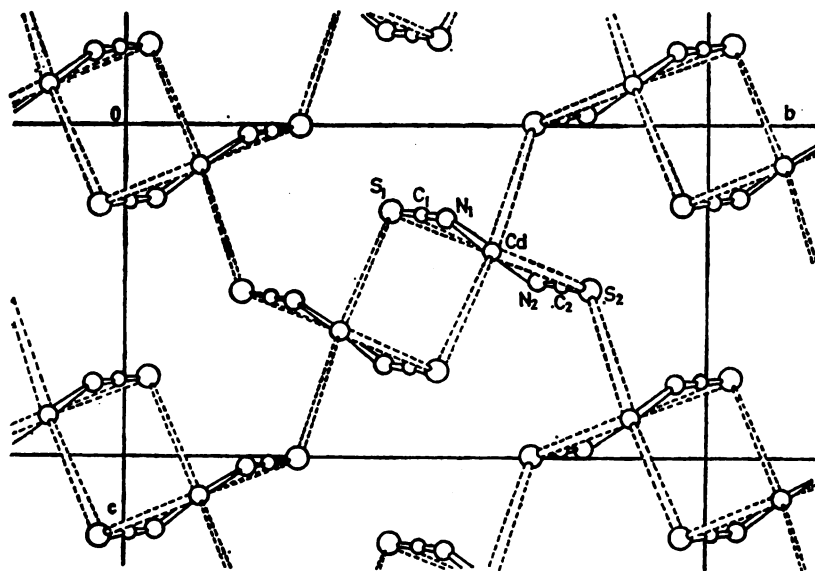


Figure 1. The structure of Cd(SCN)₂ viewed down the *a*-axis.

TABLE II. Bond distances (Å) and angles (degrees) with their estimated standard deviations*

Cd—S(1)	2.769(1)	S(1)—Cd—N(2)	92.0(1)
Cd—S(1)III	2.774(1)	S(2)II—Cd—S(2)	91.38(2)
Cd—S(2)	2.711(1)	S(2)II—Cd—N(1)	85.4(1)
Cd—S(2)II	2.793(1)	S(2)II—Cd—N(2)	93.0(1)
Cd—N(1)	2.252(5)	S(2)—Cd—N(1)	93.2(1)
Cd—N(2)	2.239(5)	S(2)—Cd—N(2)	88.2(1)
N(1)—C(1)	1.141(7)	N(1)—Cd—N(2)	177.9(2)
N(2)—C(2)	1.151(7)	N(1)—C(1)—S(1)	178.7(4)
C(1)—S(1)	1.664(5)	N(2)—C(2)—S(2)	178.8(4)
C(2)—S(2)	1.655(5)	Cd—N(1)—C(1)	163.4(4)
S(1)III—Cd—S(1)	87.35(4)	Cd—N(2)—C(2)	166.2(4)
S(1)III—Cd—S(2)II	173.37(4)	Cd—S(1)—CdIII	192.6(1)
S(1)III—Cd—S(2)	94.24(4)	Cd—S(1)—C(1)	98.6(2)
S(1)III—Cd—N(1)	90.8(1)	CdIII—S(1)—C(1)	97.9(2)
S(1)III—Cd—N(2)	90.7(1)	Cd—S(2)—CdII	124.7(2)
S(1)—Cd—S(2)II	87.01(4)	Cd—S(2)—C(2)	98.9(2)
S(1)—Cd—S(2)	178.38(4)	CdII—S(2)—C(2)	98.7(1)
S(1)—Cd—N(1)	86.5(1)		

* I x, y, z II $x, 1/2-y, 1/2+z$
 III $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ IV $x, 1/2+y, 1/2-z$

Therefore, the SCN^- anion is the bridging ligand between cadmium atoms as it has been found in other thiocyanato cadmium complexes^{6,7}. The results of the present work are in agreement with the results of Raman spectrophotometric study^{9,10}.

The coordination of the S-atom is a rather distorted tetrahedron. The geometry of the thiocyanate is in agreement with the results tabulated in ref. 13.

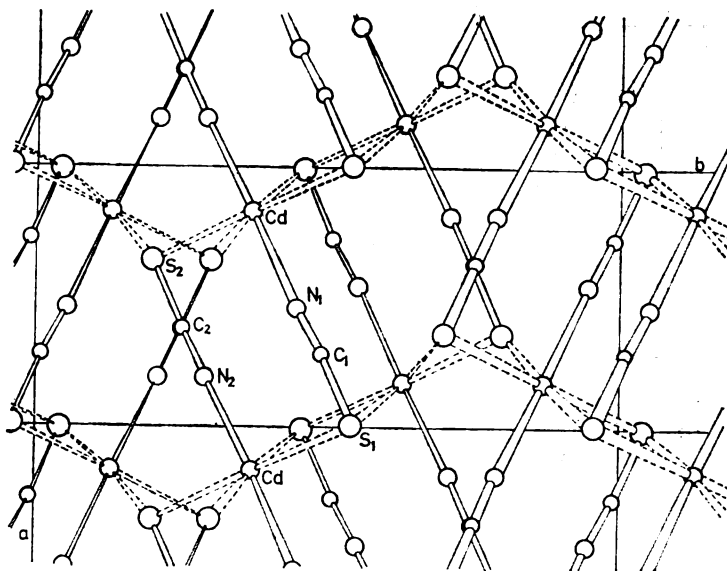


Figure 2. View of the structure down the c -axis.

The N-C-S angle deviates a little from linearity. The C-N bond lengths are in agreement with the triple C-N bond of 1.157 \AA ¹², while the C-S bond lengths are between the single and the double CS bond. It would be expected that the bond order between C and the coordinated atom (N or S) decreases while the other bond within NCS^- increases, but experimental evidences are in contrast with this assumption. The SCN^- unit is remarkably stable and remains almost invariant regardless of the type of bonding. Therefore, bond distances in the SCN^- ligand offer little information on the bond character and its change in coordination. Our own findings are in agreement with this conclusion. It should be mentioned however, that the bond distances are consistent with Raman spectra which are more sensitive in this case. A shift to higher C-N frequencies is in agreement with a slightly shorter C-N bond in the Cd-complex than in the free ion. The C-S frequency of free ligand at 747 cm^{-1} is split in the complex into a doublet with frequencies of 730 and 780 cm^{-1} . This is consistent with the existence of two different S-C bonds in the complex. The C-S vibration is very sensitive to the mode of coordination and serves as a probe. In that case it lays between the S-bonded and N-bonded thiocyanates.

Similarity of Raman spectra of the solution of $\text{Cd}(\text{NCS})_n$ complexes with solid $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ indicates that they have a similar bridging polynuclear feature.

ИЗВОД

КРИСТАЛНА СТРУКТУРА КАДМИЈУМ(II) ТИОЦИЈАНАТА

ГОРДАНА СРДАНОВ, РАЈНА ХЕРАК, БОГДАН ПРЕЛЕСНИК

Лабораторија за физику чврстој сјања и радијациону хемију, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, у. бр. 522, 11001 Београд

и

МИЛОРАД ЈЕРЕМИЋ

Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, у. бр. 550, 11001 Београд

Кристална структура $\text{Cd}(\text{NCS})_2$ одређена је из дифрактометријских података методом тешког атома. Кристали су моноклинични, просторна група је $P2_1/c$, са $a=5,866(1)$, $b=13,094(2)$, $c=7,492(2)$ Å, $\beta=114,23(2)^\circ$ и $z=4$. Структура је утањена методом најмањих квадрата до $R=0.038$. Координација око кадмијума је нешто деформисан октаедар у чијим се рогљевима налазе 2N и 4S атома из шест различитих тиоцијанатних група. Два тиоцијанатна анјона су готово линеарна и леже у xy равни. Дужина везе Cd-N од 2,252 и 2,239 Å су приближне збиру Pauling-ових ковалентних радијуса (2,22 Å). Дужине везе Cd-S су у области од 2,713 до 2,793 Å.

(Примљено 13. јуна 1979)

REFERENCES

1. F. Basolo and R. G. Paerson, „*Mechanisms of Inorganic Reactions*”, John Wiley and Sons, New York 1958
2. A. L. Beauchamp and D. Goutier, *Canad. J. Chem.*, **50**, 977 (1972)
3. A. Ferrari, A. Braibanti, G. Bigliardi and A. M. Lanfredi, *Acta Cryst.*, **18**, 367 (1965)
4. G. D. Andretti, P. C. Jain and E. C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4112 (1969)
5. F. Bigoli, A. Braibanti, M. E. Pellinghelli and A. Tiripicchio, *Acta Cryst.*, **B29**, 2344 (1973)
6. L. Cavalca, M. Nardelli and G. Fava, *Ibid.*, **13**, 125 (1960)
7. F. Bigoli, A. Braibanti, M. E. Pellinghelli and A. Tiripicchio, *Ibid.*, **B28**, 962 (1972)
8. K. A. Taylor, T. V. Long and R. A. Plane, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1031 (1967)
9. M. Jeremić and A. Jovanović, *Proceedings of the Fifth International Conference on Raman Spectroscopy*, Freiburg, 1976, p. 128
10. M. Jeremić and A. Jovanović, *XX Colloquium Spectroscopicum Internationale, Abstracts*, Prague, 1977
11. „*International Tables for X-ray Crystallography*”, Vol. IV., Kynoch Press, Birmingham 1974
12. L. Pauling, „*The Nature of the Chemical Bond*”, Cornell Univ. Press, 1960
13. J. Mokuolu, J. C. Speakman, *Acta Cryst.*, **B31**, 172 (1973).

ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКЕ ТИТРАЦИЈЕ УЗ КАПЉУЋУ ОЛОВО-АМАЛГАМСКУ ИНДИКАТОРСКУ ЕЛЕКТРОДУ. II. ОДРЕЂИВАЊЕ КАРБОНАТА, ДИХРОМАТА И ЈОДАТА*

ОЛГА С. ВИТОРОВИЋ, МАРТА Ј. ПРЊАТ-ХЕДРИХ и ДЕЈАН Д. ПОЛЕТИ

Завод за аналитичку хемију, Технолошко-мειјалуришки факултет Универзитета у Београду, бр. 494, 11001 Београд

(Примљено 27. јуна 1979)

У овом раду су потенциометријски, уз капљућу Рб-амалгамску электроду одређивани карбонатни, дихроматни и јодатни јоновии. Показано је да се Рб-амалгамска електрода може са успехом користити као индикаторска електрода за одређивање: CO_3^{2-} јонова у опсегу концентрација $5,7 \cdot 10^{-4}$ до $5,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ јонова у опсегу концентрација $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ и JO_3^- јонова у опсегу $5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$. Добијени резултати су статистички обрађени, а средње релативне грешке су се кретале од $-2,0$ до $+2,0\%$.

Стационарна олово-амалгамска електрода, као индикаторска електрода, коришћена је за потенциометријско одређивање олова различитим титрационим средствима¹⁻³. Ми смо у нашем претходном раду⁴ показали да се олово може успешно одређивати титрацијом калијум-дихроматом уз капљућу Рб-амалгамску электроду, која има одређене предности над стационарном електродом.

С обзиром на велики број нерастворних соли олова, Рб-амалгамска електрода би могла да буде и врло погодна за одређивање завршне тачке при титрацијама различитих анјона раствором олово-нитрата. О оваквој примени Рб-амалгамске електроде у литератури не постоји много података. Алексеева⁵ наводи да је одређивала J^- , HPO_4^{2-} , OH^- и CO_3^{2-} јонове уз стационарну Рб-амалгамску электроду, али не даје експерименталне резултате. На основу ових испитивања и на основу нашег досадашњег искуства претпоставили смо да се капљућа Рб-амалгамска електрода може са успехом користити као индикаторска електрода при потенциометријском одређивању јонова, CO_3^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и JO_3^- јер се потенцијал на овој електроди скоро тренутно успоставља. Ови анјони изабрани су због малих вредности производа растворљивост одговарајућих оловних соли [$K_s(\text{PbCO}_3) \approx 1,5 \cdot 10^{-13}$, $K_s(\text{PbCrO}_4) \approx 1,77 \cdot 10^{-14}$, $K_s(\text{Pb(JO}_3)_2) = 1,2 \cdot 10^{-13}$]⁶.

* Да I део в. лит. 4

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД

Експериментална техника и услови одређивања описани су у нашем претходном раду⁴. Потенцијал индикаторске електроде у односу на референтну ЗКЕ читаван је на минијатурном трофазном дигиталном мултиметру „Data precision”, модел 245. Као основни раствори припремљени су 0,1 М раствори олово-нитрата, натријум-карбоната, калијум-дихромата и калијум-јодата и стандардизовани су уобичајеним методама. Од основних раствора разблаживањем су припремани раствори жељених концентрација, тако да је сваки следећи раствор био два пута разблаженији од претходног. Испитиване концентрације раствора натријум-карбоната биле су у опсегу $5,74 \cdot 10^{-2}$ до $5,74 \cdot 10^{-4}$ М, раствори калијум-дихромата у опсегу $5 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М, а концентрације калијум-јодата у опсегу $5 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ М. Конкретне вредности дате су у таблицама I до IV.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

При одређивању карбонатних јонова титрацијом раствором олово-нитрата титрациона крива има уобичајени билогаритамски облик. Завршна тачка титрације одређивана је цртањем диференцијалне криве. Резултати одређивања обрађени су статистички (као и у свим осталим случајевима) и приказани су у табlici I. Види се да је прецизност одређивања велика.

ТАБЛИЦА I TABLE

Титрација карбонатних јонова олово-нитратом уз капљућу Pb-амалгамску индикаторску електроду
Titration of carbonate ions by lead nitrate with dropping Pb-amalgam indicator electrode

Конц. CO_3^{2-} јенова Conc. CO_3^{2-} ions (mol/dm ³)	Број титрација No. of titrations	Узето CO_3^{2-} Taken CO_3^{2-} (mg)	Нађено CO_3^{2-} Found CO_3^{2-} (mg)	Средња грешка Average error (%)
$5,74 \cdot 10^{-2}$	5	344,3	$338,7 \pm 1,5$	-1,6
$2,87 \cdot 10^{-2}$	5	172,2	$169,7 \pm 1,4$	-1,5
$1,15 \cdot 10^{-2}$	5	68,86	$67,89 \pm 0,30$	-1,4
$5,74 \cdot 10^{-3}$	5	34,43	$33,98 \pm 0,12$	-1,3
$2,87 \cdot 10^{-3}$	5	17,22	$16,94 \pm 0,06$	-1,6
$1,15 \cdot 10^{-3}$	5	6,89	$6,76 \pm 0,03$	-1,9
$5,74 \cdot 10^{-4}$	5	3,44	$3,37 \pm 0,02$	-2,0

Добри резултати и велика прецизност одређивања указују на могућност обрнуте титрације, тј. одређивања оловних јонова раствором натријум-карбоната. Како у литератури нема података о одређивању олова титрацијом натријум-карбонатом уз капљућу Pb-амалгамску электроду као индикаторску, извршили смо и једну серију ових одређивања. Завршна тачка титрације читавана је као у претходном случају. Резултати су приказани у табlici II.

Релативне грешке одређивања су веће при ниским концентрацијама карбонатних јонова због релативно великих струја измене нечистоћа у односу на струју измене олова.

ТАБЛИЦА II TABLE

Титрација оловних јонова калијум-карбонатом уз капљућу Рb-амалгамску индикаторску електроду

Titration of lead ions by sodium carbonate with dropping Pb-amalgam indicator electrode

Конц. Рb ²⁺ јонова Conc. Pb ²⁺ ions (mol/dm ³)	Број титрација No. of titrations	Узето Рb ²⁺ Taken Pb ²⁺ (mg)	Нађено Рb ²⁺ Found Pb ²⁺ (mg)	Средња грешка Average error (%)
4,92 · 10 ⁻²	10	1019	1003 ± 4,5	-1,6
2,46 · 10 ⁻²	10	509,4	502,4 ± 3,0	-1,4
9,83 · 10 ⁻³	10	203,8	202,7 ± 1,6	-0,5
4,92 · 10 ⁻³	10	101,9	100,2 ± 0,54	-1,7
2,46 · 10 ⁻³	10	50,94	50,00 ± 0,35	-1,8
9,83 · 10 ⁻⁴	10	20,38	19,91 ± 0,09	-2,3
4,92 · 10 ⁻⁴	10	10,18	9,91 ± 0,06	-2,7
2,46 · 10 ⁻⁴	10	5,09	4,95 ± 0,02	-2,8

При титрацији дихроматних јонова титрациона крива има диференцијални облик чиме је олакшано одређивање завршне тачке. Објашњење облика титрационе криве, као и начин одређивања завршне тачке дати су у нашем претходном раду⁴. Резултати су приказани у табlici III.

ТАБЛИЦА III TABLE

Титрација дихроматних јонова олово-нитратом уз капљућу Рb-амалгамску индикаторску електроду

Titration of dichromate ions by lead nitrate with dropping Pb-amalgam indicator electrode

Конц. Cr ₂ O ₇ ²⁻ јонова Conc. Cr ₂ O ₇ ²⁻ ions (mol/dm ³)	Број титрација No. of titrations	Узето Cr ₂ O ₇ ²⁻ Taken Cr ₂ O ₇ ²⁻ (mg)	Нађено Cr ₂ O ₇ ²⁻ Found Cr ₂ O ₇ ²⁻ (mg)	Средња грешка Average error (%)
5 · 10 ⁻²	5	1080	1063 ± 5,4	-1,6
2,5 · 10 ⁻²	5	540,0	531,3 ± 2,7	-1,6
1 · 10 ⁻²	5	216,0	215,0 ± 1,1	-0,5
5 · 10 ⁻³	5	108,0	107,4 ± 0,94	-0,6
2,5 · 10 ⁻³	5	54,00	54,40 ± 0,37	-0,7
1 · 10 ⁻³	5	21,60	22,03 ± 0,10	+2,0

Доња граница применљивости ове методе иста је као код одређивања олова титрацијом са раствором калијум-дихромата.⁴ Из статистичке анализе види се да је прецизност одређивања велика.

Титрацијом јодатних јонова раствором олово-нитрата добија се билогаритамска титрациона крива ако се одређивање врши на $\text{pH} = 4,5$ (непуферован раствор). Завршна тачка титрације добија се цртањем диференцијалне криве. Резултати су приказани у табlici IV. Види се да су резултати одређивања јодатних јонова врло добри и по тачности и по прецизности. На жалост опсег концентрација јодатних јонова које је могуће успешно одредити овом методом ужи је него у претходна два случаја, што је последица

ТАБЛИЦА IV TABLE

Титрација јодатних јонова олово-нитратом уз капљућу Pb-амалгамску индикаторску електроду

Titration of iodate ions by lead nitrate with dropping Pb-amalgam indicator electrode

Конц. JO_3^- јонова Conc. IO_3^- ions (mol/dm ³)	Број титрација No. of titrations	Узето JO_3^- Taken IO_3^- (mg)	Нађено JO_3^- Found IO_3^- (mg)	Средња грешка Average error (%)
$5 \cdot 10^{-2}$	5	874,5	$871,2 \pm 4,4$	-0,4
$2,5 \cdot 10^{-2}$	5	437,3	$436,2 \pm 2,4$	-0,3
$1 \cdot 10^{-2}$	5	174,9	$174,5 \pm 0,87$	-0,2
$5 \cdot 10^{-3}$	5	87,45	$87,07 \pm 0,71$	-0,4

повећане растворљивости PbJO_3 који настаје током титрације. Титрациона крива при ниским концентрацијама ($5 \cdot 10^{-3}$ M) има неправилан облик, али је одређивање максимума на диференцијалној кривој и даље веома лако и прецизно.

Интересантно је напоменути да променом услова титрације — закишељавањем раствора до pH вредности око 2,5 крива мења свој облик: уместо билогаритамске добија се крива диференцијалног облика (као код титрације дихроматних јонова). Ова појава је свакако у вези са различитим стандардним потенцијалима редукције јодатних јонова у јако и слабо киселој средини и биће предмет наших даљих истраживања.

У свим одређивањима најтачнији резултати добијају се у средњем опсегу испитиваних концентрација, када је количина талога који настаје током титрације релативно мала, а корозионе струје нечистоћа занемарљиве у поређењу са струјом измене оловних јонова.

Из изложених резултата се види да се капљућа Pb-амалгамска електрода може успешно применити као индикаторска електрода при потенциометријском одређивању карбонатних, дихроматних и јодатних јонова у наведеним опсезима концентрација.

S U M M A R Y

POTENTIOMETRIC TITRATIONS WITH DROPPING Pb-AMALGAM INDICATOR ELECTRODE. II DETERMINATION OF CARBONATE, DICHROMATE, AND IODATE IONS

OLGA S. VITOROVIĆ, MARTA J. PRNJAT-HEDRIH, and DEJAN D. POLETI

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade

Carbonate, dichromate and iodate ions were determined by potentiometry with a dropping lead-amalgam electrode. It was shown that the Pb-amalgam electrode can be satisfactorily used as an indicator electrode for the determination of CO_3^{2-} ions in the concentration range of 5.7×10^{-4} to 5.7×10^{-2} mol/dm³; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ions in the concentration range of 1×10^{-3} to 5×10^{-2} mol/dm³ and IO_3^- ions in the concentration range of 5×10^{-3} to 5×10^{-2} mol/dm³. The average error of determinations was found to be in the range -2.0 to $+2.0$ per cent.

(Received 27 June 1979)

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Аманжолова, А. К. Атчибаев, *Изв. Акад. наук Казах. ССР, сер. хим.*, **17**, 5 (1967)
2. С. Е. Аманжолова, *Ibid.*, **20**, 4 (1970)
3. С. Е. Аманжолова, Г. Д. Протопопова, *Ibid.*, **20**, 10 (1970)
4. О. С. Vitorović, D. D. Poleti, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **43**, 161 (1978)
5. О. С. Алексеева, *Зав. лаб.*, **9**, 1336 (1940)
6. И. Т. Горонковский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч, „Краткий справочник по химии”, Наукова Думка, Киев 1974, стр. 350.

UTJECAJ VRSTE INICIJATORA I INTENZITETA MIJEŠANJA REAKCIJSKE SMJESE NA SUSPENZIJSKU POLIMERIZACIJU VINILACETATA *

JASENKA ROLICH i MLADEN BRAVAR

Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Savska cesta 16, 41000 Zagreb

(Primljeno 7. marta 1979; revidirano 15. juna 1979)

Izvršen je niz polimerizacija vinilacetata u suspenziji kod istog omjera monomera i vode. Dispergator je bio poli(vinilalkohol). Omjer svih komponenata u reakcijskoj smjesi bio je konstantan, osim što su korištene različite vrste uobičajenih organskih i anorganskih inicijatora. Proučen je utjecaj intenziteta miješanja reakcijske smjese, a prvenstveno vrste inicijatora na tok polimerizacije, na veličinu i kvalitetu dobivenih perli, te na granični viskozitetni broj dobivenih poli(vinilacetata). Primijećeno je da je granični viskozitetni broj to manji što je veća brzina miješanja reakcijske smjese. Slično vrijedi i za veličinu perli, jer što je veći broj okretaja mješalice, dobivene su sitnije čestice. Vrsta upotrijebljenog inicijatora utječe na veličinu perli poli(vinilacetata). Isto tako se je granični viskozitetni broj mijenjao s vrstom upotrijebljenog inicijatora. Vidljivo je da se granični viskozitetni broj dobivenih poli(vinilalkohola) također mijenja ovisno o upotrijebljenom inicijatoru i intenzitetu miješanja pri polimerizaciji vinilacetata.

Radovi na suspenzijskoj polimerizaciji vinilacetata su malobrojni i većina podataka nalazi se u starijoj patentnoj literaturi.

Intenzitet miješanja reakcijske smjese jedan je od najvažnijih uvjeta za održavanje suspenzije. U početku se snažnijim miješanjem postiže disperzija monomernih kapljica u vodenoj fazi. Tokom polimerizacije viskozitet smjese se povećava, kapljice postaju ljepljive, ali se miješanjem sprečava njihova aglomeracija. Pošto postoji znatna razlika u specifičnoj težini faza, to bi se bez miješanja monomerna faza odvojila od vodene. Osim toga, miješanjem se omogućuje i efikasno odvođenje topline i sprečava se taloženje produkata na stijenkama reaktora. Brzina miješanja, tj. broj okretaja mješalice u jedinici vremena, utječe na iskorištenje i molekulska masu polimera, a osobito na veličinu polimerinčestica. Veća brzina miješanja dovodi do stvaranja sitnijih perli polimera.

Empirijsku jednadžbu za veličinu perli dali su Hopff i suradnici¹⁻³:

$$\log L_o = a_{nD} + b_n \log n + b_D \log D + b_w \log N_w$$

gdje je: L_o — veličina perli, cm, D — promjer reaktora, cm, N_w — viskozitet otopine zaštitnog koloida, cP, n — broj okretaja, s⁻¹, i a , b — konstante.

* Saopćeno na VI Jugoslovenskom simpozijumu o hemiji i tehnologiji makromolekula, Novi Sad, 1979.

Osim broja okretaja u jedinici vremena za suspenzijsku polimerizaciju vrlo je važan i oblik i vrsta mješalice. Prema Ryšaneku i Parizkovoju⁴ znatan utjecaj na veličinu čestica ima i omjer između monomera i suspenzijskog sredstva.

Hopff je sa suradnicima proučio suspenzijsku polimerizaciju metilmetakrilata, stirena i vinilacetata. U tim radovima nisu prikazane raspodjele veličine perli poli(vinilacetata) i utjecaj raznih parametara na njihovu veličinu. U ranijem radu⁵ odredili smo utjecaj brzine miješanja od 300—400 okretaja u minuti na suspenzijsku polimerizaciju vinilacetata, a u drugom radu⁶ određen je utjecaj različite količine inicijatora od 0,20—1,75 g na dobiveni perlpolimerizat. U ovom radu znatno je prošireno područje brzina miješanja, tj. one su se kretale od 20—510 okretaja u minuti. Osim toga, korištene su tri različite vrste inicijatora, dok je prije polimerizacija provedena samo uz dodatak dibenzoil peroksida.

Postupku suspenzijske polimerizacije svojstveno je da se dobiju različite veličine perli poli(vinilacetata), iako postoji težnja za dobivanjem što jednoličnijeg produkta. Učestalost pojedine veličine zrna najzgodnije se prikazuje grafički i to integralnom i diferencijalnom krivuljom raspodjele⁷.

EKSPERIMENTALNI DIO

Proveden je niz suspenzijskih polimerizacija vinilacetata uz različite vrste inicijatora i pri različitim intenzitetu miješanja reakcijske smjese. Inicijatori su bili dibenzoilperoksid, DBP, azobisisobutironitril, AIBN, i natrijev persulfat, Na₂S₂O₈. Reakcijska smjesa miješana je pri 20, 170, 340 i 510 okretaja u minuti.

Sve polimerizacije provedene su u termostatiranom staklenom reaktoru na način opisan ranije^{5, 6, 8}. Omjer monomera, vinilacetata i vodene faze bio je 1:2. Dispergator je bio poli(vinilalkohol), Mowiol 70/88, Hoechst. Količina upotrijebljenih inicijatora bila je uvijek konstantna i to 0,03% računato na monomer. Temperatura reakcije iznosila je 80°. Reakcija polimerizacije trajala je pet sati. U svim reakcijama polimerizacije konverzije su bile iznad 99% računato na monomer. Zaostali, nekonvertirani monomer određen je standardnom bromid-bromatnom metodom.

Dobiveni uzorci poli(vinilacetatnih) perli podvrgnuti su nakon sušenja granulometrijskoj analizi upotrebom sita sa standardnim veličinama očica⁷.

Uzorci poli(vinilacetata) karakterizirani su i s obzirom na njihov granični viskozitetni broj $[\eta]$, g dl⁻¹, priređivanjem otopina različite koncentracije u metanolu. Kapilarnim viskozimetrom po Ubbelohdeu ASTM D2515, koji je imao konstantu $K = 0,000971$, određeni su viskozitetni brojevi pri 25° za svaku otopinu.

Dobiveni poli(vinilacetati) podvrgnuti su reakciji alkoholize u bezvodnom metanolu kao otapalu i uz alkalni katalizator natrijev metoksid⁹. Reakcija alkoholize provedena je uz konstantnu temperaturu. Vrijeme trajanja reakcije alkoholize iznosilo je jedan sat, a količina katalizatora iznosila je 1% na otopinu poli(vinilacetata) u metanolu¹⁰⁻¹³. Stupan alkoholize poli(vinilacetata) kretao se od 95—97%, a određen je metodom esterskog broja¹⁰.

Dobiveni poli(vinilalkoholima) određen je granični viskozitetni broj u vodi kao otapalu na isti način kao što je prije već navedeno.

REZULTATI I RASPRAVA

Granični viskozitetni brojevi dobivenih poli(vinilacetata) i iz njih dobivenih poli(vinilalkohola) prikazani su u tablicama I i II.

Obzirom da se polimerizacija vodila do vrlo visokih konverzija od gotovo 100%, sigurno je da je u kasnijem periodu polimerizacije jako zastupljena reakcija prijenosa lančaste reakcije s rastućeg polimernog radikala na terminirane polimere.

TABLICA I TABLE

Granični viskozitetni brojevi, $[\eta]$, g dl⁻¹, suspenzijski dobivenih poli(vinilacetata) uz različite inicijatore pri različitim intenzitetima miješanja reakcijske smjese
Intrinsic viscosities, $[\eta]$, g dl⁻¹, of suspension poly(vinylacetates) obtained by different initiators and by various intensities of mixing of reaction mixture

Broj okretaja mješalice, okr./min Stirrer speed, rpm	Inicijatori Initiators		
	DBP	AIBN	Na ₂ S ₂ O ₈
20	0,570	0,425	0,395
170	0,365	0,285	0,215
340	0,190	0,125	0,120
510	0,105		

TABLICA II TABLE

Granični viskozitetni brojevi, $[\eta]$, g dl⁻¹, alkoholizom dobivenih uz različite inicijatore pri različitim intenzitetima miješanja reakcijske smjese
Intrinsic viscosities, $[\eta]$, g dl⁻¹, of poly(vinyl alcohols) from poly(vinyl acetates) obtained by different initiators and by various intensities of mixing of reaction mixture

Broj okretaja mješalice, okr./min Stirrer speed, rpm	Inicijatori Initiators		
	DBP	AIBN	Na ₂ S ₂ O ₈
20	0,325	0,255	0,210
170	0,215	0,150	0,115

Time po Hobbsu i Longu¹⁵ nastaju razgranati lanci poli(vinilacetata). Prema tome u posljednjoj fazi polimerizacije, kada je reakcijska masa vrlo viskozna, a time smanjena mogućnost interakcije rastućeg polimernog lanca s terminiranim makromolekulama i snažniji intenzitet miješanja reakcijske smjese pri polimerizaciji može omogućiti veći broj sudara ovih dviju specija. To vodi do učestane reakcije prijenosa lanca, tj. do stvaranja jače razgranatih molekula poli(vinilacetata) i smanjenja graničnog viskozitetnog broja, što se vidi iz podataka u tablici I. Poznato je, naime prema radovima Hobbsa, Longa, te Graessleya i Mittelhausera, kao i radova Onogija sa suradnicima, da je granični viskozitetni broj poli(vinilacetata) iste molekulske mase niži za razgranate nego za linearne poli(vinilacetate)¹⁵⁻¹⁹.

Padanje vrijednosti za granične viskozitetne brojeve pri intenzivnijem miješanju reakcijske smjese nadeno je kako u slučaju polimerizacije s DBP, tako i pri polimerizaciji uz AIBN i Na₂S₂O₈. Uspoređivanjem kolone 2 i 3 u tablici I vidi se da su granični viskozitetni brojevi polimera dobivenih pomoću AIBN uvijek viši od onih koji su dobiveni uz DBP. S obzirom da su sve polimerizacije vodene do gotovo 100%-tnih konverzija, objašnjenje za ovu pravilnost o utjecaju vrste inicijatora na granične viskozitetne brojeve možemo naći promatrajući razlike u efikasnosti spomenutih inicijatora. AIBN je pri 65° efikasniji proizvođač

radikala od DBP, pa će u reakcijskim smjesama s AIBN biti pri visokim konverzijama prisutna veća molarna koncentracija polimernih specija. Time su stvoreni uslovi za ostvarenje reakcija lančastog prijenosa na polimerne specije. Rastući polimerni radikali terminirat će takvim reakcijama, a mrtvi polimeri će postati manje ili više razgranati. Proizlazi da će to rezultirati u nižem graničnom viskozitetnom broju. Radovi Arnetta, Petersona²⁰, te Bevingtona²¹ odnose se na polimerizacije pri malim konverzijama pa su njihovi rezultati neprimjenjivi na sisteme pri visokim konverzijama kao što je naš.

Pošto je Imoto²² dokazao da se prijenos lanca na polimer vrši najvećim dijelom na vodik acetylne grupe, proizlazi da će jačim grananjem pri brzem miješanju nastati polimer s relativno mnogo ugrađenih esterskih slabih skupina u lancima²³. Takav polimer će očito nakon totalne saponifikacije pretrpiti znatno smanjenje molekulske mase, što će se neminovno odraziti u velikom smanjenju graničnog viskozitetnog broja odgovarajućih poli(vinilalkohola). Granični viskozitetni brojevi uzoraka poli(vinilalkohola) koji nastaju iz razgranatih poli(vinilacetata) su manji, što se može protumačiti činjenicom da alkoholizom razgranatog poli(vinilacetata) dolazi do cijepanja ogranaka, koji su kraći u usporedbi s osnovnim polimernim lancem. Ti kraći ogranci pridonose smanjenju graničnog viskozitetnog broja poli(vinilalkohola) što je vidljivo iz podataka u tablici II.

Sitenom analizom je utvrđeno da se promjer veličine zrna poli(vinilacetata) nalazi u intervalu od 0,15—3,15 mm.

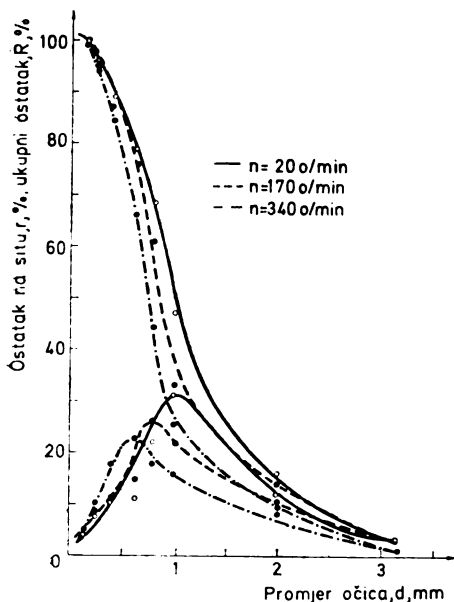
Hopff je sa suradnicima proveo opsežna istraživanja suspenzijske polimerizacije vinilnih monomera. Ta se istraživanja, međutim, samo malim dijelom odnose na polimerizaciju vinilacetata. Istraživanja suspenzijske polimerizacije po Hopffu provedena su u bitno drugačijim uslovima sistema nego u ovom radu.

Pri industrijskim polimerizacijama po suspenzijskom postupku najčešće se postupa tako da gotovi polimerni proizvod ima veličinu perli u prikladnom rasponu koji se kreće oko prosjeka od 1 mm. Polistirenske perle često su u području promjera od 0,1 do nešto više od 1 mm²⁴. Iz prakse je poznato da mnoge tvornice koje su proizvođači poli(vinilacetatnih) perli stavljaju na tržište proizvode koji su u sličnom području raspodjele veličine perli ili se radi o proizvodima koji imaju čak znatno veće perle, pa i do promjera od nekoliko mm (Hoechst, A. G.). Sa stanovišta upotrebe suspenzijskog polimera općenito je poželjno da nisu prisutne perle ispod 0,5 mm zbog toga što je otežano rukovanje s takvim praškastim materijalom. Pri povišenoj temperaturi dolazi do sljepljivanja sitnih perli što onemogućuje njihovo doziranje u reaktor pri proizvodnji poli(vinilalkohola). Krupne perle, naprotiv, nisu osobito poželjan proizvod, jer imaju malu nasipnu težinu. Prisutnost aglomeriranih i deformiranih perli nije uopće poželjna, jer čini proizvod neuglednim i nejednoličnim. Iz toga proizlazi da je zgodno unaprijed znati koji faktori pri polimerizaciji utječu na veličinu i raspored perli poli(vinilacetata). Pri tom je pogodno ako se podešavanjem uslova, kao što je intenzitet miješanja reakcijske smjese i vrsta inicijatora, može postići željeni cilj. Mijenjanje temperature polimerizacije iz praktičnih razloga ne dolazi u obzir, s obzirom da se industrijska suspenzijska polimerizacija vinilacetata najčešće provodi oko 70° uz intenzivni refluks smjese monomera i vode iz povratnog hladila. Utjecaj količine inicijatora proučen je u ranijem radu⁶.

Na slikama 1 i 2 vidljiv je izraziti utjecaj parametara koje smo proučavali, na oblik i položaj krivulja raspodjele poli(vinilacetatnih) perli. Ponovno se pokazala direktna ovisnost promjera poli(vinilacetatnih) perli o intenzitetu miješanja

suspenzijske smjese. To vrijedi ne samo za DBP nego i za AIBN čiji je utjecaj prvi puta proučen u ovom radu, jer niti u radovima Hopffa i suradnika, niti drugdje nema takvih istraživanja.

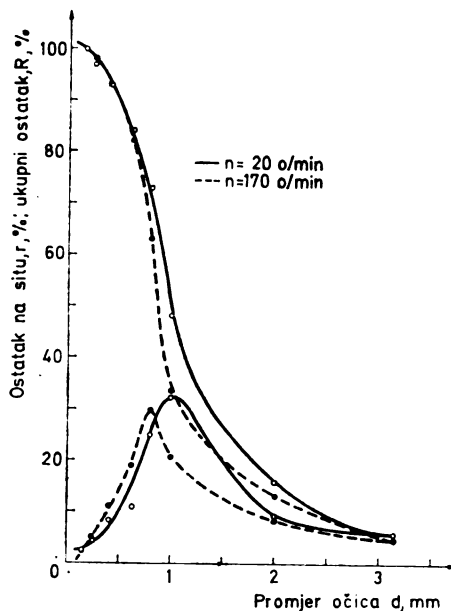
U ovom radu zanimalo nas je provesti polimerizacije do vrlo visokih iskorištenja monomera, kako bi se time približili industrijskoj praksi. Naša su iskorištenja u svim slučajevima išla na vrijednosti od oko 99%, čime je cijeli rad je-



Slika 1 Figure

Ostatak na situ, r , % i ukupni ostatak, R , % perli poli(vinilacetata) uz DBP i 20, 170, 340 okr min^{-1} .

Cumulative and differential percentage of oversize of poly(vinyl acetates). Initiator DBP, mixing 20, 170, 340 rpm.



Slika 2 Figure

Ostatak na situ, r , % i ukupni ostatak, R , % perli poli(vinilacetata) uz AIBN i 20 i 170 okr min^{-1} .

Cumulative and differential percentage of oversize of poly(vinyl acetates). Initiator AIBN, mixing 20 and 170 rpm.

dinstven i različit od mnogih radova koji su opisani u literaturi i kod kojih su polimerizacije provedene do iskorištenja od 10%. Sa stanovišta iskorištenja na monomeru ovaj se rad razlikuje od radova Hopffa i suradnika koji su pri polimerizaciji vinilacetata išli do iskorištenja od 90%.

Postizavanje ovako visoke konverzije moguće je ostvariti pri suspenzijskoj polimerizaciji vinilacetata zbog toga što se stvaraju razgranate molekule polimera koje nisu gusto pakovane, pa viskozitet reakcijske mase nije suviše velik. Zbog toga je izbjegnuta jedna od neugodnih popratnih pojava Tromsdorff-ovog gelfekta, a to je da se pri 70%-tnoj i višoj konverziji brzina polimerizacije smanjuje ne samo zbog smanjenja koncentracije monomera, nego i zbog njegove smanjene mogućnosti difuzije do aktivnih centara. Prisutnost sredstava za prijenos lančaste reakcije je poželjna, što su dokazali Burnett i Duncan²⁵ pri polimerizaciji

metilmetakrilata. U našem slučaju možemo molekule mrtvog polimera shvatiti kao sredstvo za prijenos lančaste reakcije, koje osigurava manji viskozitet unutar suspenzijske kapljice.

Opća karakteristika raspodjele veličine perli poli(vinilacetata) pri polimerizacijama vinilacetata iz DBP je ta da spadaju u red Poissonovih normalnih raspodjela što znači da je prisutno najviše perli srednjeg promjera, a perle manjeg i većeg promjera su zastupljene u manjoj količini. Uvijek je desni krak Poissonove krivulje spušten i pomaknut udesno, što znači da su prisutne veće čestice, ali u relativno malim udjelima. Maksimalni diferencijalnih krivulja raspodjele većinom nisu oštri nego imaju razvučen oblik, osobito ako je polimerizat pripremljen uz mali intenzitet miješanja. Visina maksimuma raspodjelnih krivulja povećava se i pomiče udesno sa smanjenjem intenziteta miješanja reakcijske smjese pa se prema tome, u promatranim uslovima, smanjuje polidisperznost polimerizata. U našim pokusima pokazalo se ipak da je intenzitet miješanja od 20 okretaja u minuti ona vrijednost ispod koje se ne smije ići, jer sam princip suspenzijske polimerizacije traži određeni, minimalni intenzitet miješanja reakcijske smjese. U protivnom slučaju, tj. ispod 20 okretaja u minuti, nastaju deformirane i slijepljene perle, pa princip suspenzijske polimerizacije prestaje vrijediti. Praksa laboratorijskih i industrijskih polimerizacija pokazala je da je potrebna sidrasta ili slična mješalica. Točno je da se time troši mnogo energije, ali se postiže visoka posmična brzina pri stijenki reaktora. To osigurava stabilnost disperzije i čestice se na sljepiljuju na stijenku reaktora. Propelerske i slične brzohodne mješalice proučili su Fondy i Bates²⁶ na disperzijama natrija u mineralnom ulju i preporučili ih kao uspješne, jer se dobiju stabilne disperzije. Rodriguez²⁷ navodi u svojoj knjizi mogućnost upotrebe takvih mješalica, što je u stvari pogrešno i nepoželjno, jer se stvara nekvalitetan perlpolimerizat s mnogo agregiranih, slijepljenih i deformiranih perli sa stijenke reaktora.

Pri suspenzijskoj polimerizaciji postupa se tako da se u početnom stadiju procesa miješanjem smjese monomera i vode te dodataka, pripremi disperzija kapljica monomera u vodi. Intenzivno miješanje stvara veću količinu manjih kapljica monomera. U toku procesa polimerizacije, manje ili više, ovo se preslikava na međustanje. U međustanju u vodi su dispergirane kapljice, koje sadrže smjesu monomera i polimera. U konačnom stanju, tj. pri završetku polimerizacije sistem sadrži samo polimerne perle, koje su dispergirane u vodi. Prema tome, početna disperzija monomera u dobroj mjeri određuje i konačnu disperziju polimera u sistemu.

S U M M A R Y

INFLUENCE OF THE TYPE OF INITIATOR AND THE INTENSITY OF MIXING OF THE REACTION MIXTURE ON THE POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE

JASENKA ROLICH and MLADEN BRAVAR

Faculty of Technology, University of Zagreb, Savska cesta 16, YU-41000 Zagreb

Polymerizations of vinyl acetate in suspension at the same monomer-to-water ratio were carried out. The dispersing agent was poly(vinyl alcohol). The ratio of all the components in the reaction mixture was kept constant, but various types of usual organic and inorganic initiators were used. The influence of the mixing intensity and of the type of initiator on the course

of polymerization, on the bead dimensions, and on the intrinsic viscosity of obtained poly(vinyl acetates) were examined. It was observed that the limiting viscosity number was lower with increased intensity of mixing. The same holds for the dimensions of beads: a greater stirring speed produces smaller beads. The type of initiator used influences also the magnitude of poly(vinyl acetate) beads, as revealed by the shift of the maximum of the distribution curves. In the same manner the limiting viscosity number changes with the type of initiator used. It was observed that the limiting viscosity number of obtained poly(vinyl alcohols) varied according to the type of initiator and the intensity of mixing during the polymerization of vinyl acetate.

(Received 7 March 1979; revised 15 June 1979)

LITERATURA

1. H. Hopff, E. Lutz, *Kunststoffe-Plastics*, **5**, 341 (1958)
2. H. Hopff, H. Lüssi, E. Hammer, *Makromol. Chem.*, **82**, 175, 184 (1965); **84**, 274, 282, 286 (1965)
3. H. Hopff, H. Lüssi, P. Gerspacher, *Ibid.*, **78**, 24, 37 (1964)
4. A. Ryšánek, D. Parizkova, *Chem. Průmysl*, **12/37**, 271 (1962)
5. J. Rolich, M. Bravar, N. Ban, *Kemija u industriji*, **22**, 281 (1973)
6. J. Rolich, M. Bravar, N. Ban, *Hemijska industrija*, **31**, 572 (1977)
7. Z. K. Jelinek, „*Particle Size Analysis*”, Wiley, New York 1970, str. 58
8. B. M. Marks (E. I. du Pont de Nemours and Co. Inc.), U. S. Pat. 2 245 040 (1940)
9. M. K. Lindemann, „Vinyl alcohol polymers”, u H. F. Mark, N. G. Gaylord i N. M. Bikales, „*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*”, Vol. 14, Interscience, New York 1971, str. 150
10. C. A. Finch, „Analytical methods for polyvinyl alcohol” u C. A. Finch, „*Polyvinyl Alcohol*”, Wiley, London 1973, str. 566
11. M. Bravar, J. Rolich, N. Ban, V. Gnjatović, *J. Polymer Sci., Part C*, **47**, 329 (1974)
12. N. Ban, J. Rolich, M. Bravar, *Nafta*, **25**, 255 (1974)
13. J. Rolich, M. Bravar, N. Ban, *Hemijska industrija*, **30**, 601 (1976)
14. N. Ban, J. Rolich, M. Bravar, *Ibid.*, **32**, 25 (1978)
15. L. M. Hobbs, V. C. Long, *Polymer*, **4**, 479 (1963)
16. W. W. Graessley, H. M. Mittelhauser, *J. Polymer Sci., Part A-2*, **5**, 431 (1967)
17. S. Onogi, S. Kimura, T. Kato, T. Masuda, N. Miyana, *Ibid.*, Part C, **15**, 381 (1966)
18. S. Onogi, T. Masuda, N. Miyana, S. Kimura, *Ibid.*, Part A-2, **5**, 899 (1967)
19. K. Nagasubramanian, O. Saito, W. W. Graessley, *Ibid.*, Part A-2, **7**, 1955 (1969)
20. L. M. Arnett, J. H. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2031 (1952)
21. J. C. Bevington, *Makromol. Chem.*, **34**, 152 (1959)
22. M. K. Lindemann, „Vinyl ester polymers”, u H. F. Mark, N. G. Gaylord i N. M. Bikales, „*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*”, Vol. 15, Interscience, New York 1971, str. 580
23. S. Imoto, J. Ukida, T. Kominami, *Kobunshi Kagaku*, **14**, 101 (1957) [*C. A.* **52**, 1669 h (1958)]
24. H. Keskkula, A. E. Platt, „Styrene polymers”, u H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales, „*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*”, Vol. 13, Interscience, New York 1971, str. 128
25. G. M. Burnett, G. L. Duncan, *Makromol. Chem.*, **51**, 154 (1962)
26. P. L. Fondy, R. L. Bates, *A. I. Ch. E. J.*, **9**, 338 (1963)
27. F. Rodriguez, „*Principles of Polymer Systems*”, McGraw-Hill, New York 1970, str. 106

УТИЦАЈ N-СУПСТИТУИСАНИХ НИТРОАЗОЛА НА РАДИКАЛНУ ПОЛИМЕРИЗАЦИЈУ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА У МАСИ

РАДЕ СТАНКОВИЋ, СЛОБОДАН ЈОВАНОВИЋ

*Технолошко-механички факултет Универзитета у Београду,
б. бр. 494, 11001 Београд*

и

БУРА КОСАНОВИЋ

Фармацеутичко-хемијска индустрија „Галеника”, Београд

(Примљено 28. маја 1979)

Испитиван је утицај 1-метил-3-нитропиразола, 1,2-диметил-5-нитроимидазола и 1-метил-5-нитропиразола на ток радикалне полимеризације метил метакрилата (ММА) у маси. Реакција полимеризације је праћена дилатометријски. Констатовано је да све три примењиване материја делују као слаби инхибитори, а да 1,2-диметил-5-нитроимидазол и 1-метил-5-нитропиразол утичу и на смањење „гел-ефекта”. Уочено је такође да постоји веза између поларографски одређених вредности потенцијала полуталаса примењиваних материја и њихове ефикасности као слабих инхибитора.

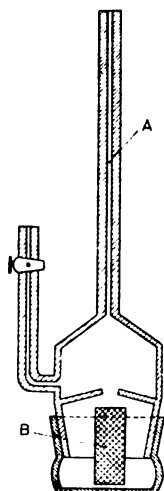
При полимеризацији метилметакрилата (ММА) у маси по достизању одређеног степена конверзије (15—30М) долази до наглог убрзања реакције, односно, појаве „гел-ефекта”. Ова појава је уочена пре четрдесет година^{1,2}. Прво квалитативно тумачење појаве „гел-ефекта” дао је Trommsdorff³. Од тада па до данас велики број научника је проучавао ову појаву али никоме није пошло за руком да је у потпуности објасни⁴⁻⁷. „Гел-ефект” отежава производњу већих блокова полиметилметакрилата (РММА) полимеризовањем ММА у маси. Проблем се састоји у томе да се услед наглог убрзања реакције у врло кратком временском периоду ослободи велика количина топлоте ($H = 570 \text{ kJ/kg}$), коју због малог коефицијента топлотне проводљивости смеше ММА и РММА није могуће одвести те долази до брзог повишења температуре реакционе смеше и кључања мономера што проузрокује добијање полимера лошег квалитета.

И поред тога што појава „гел-ефекта” теоријски није у потпуности разјашњена, у литератури су описани покушаји да се нпр. додатком у реакциону смешу слабих инхибитора и специјалних регулатора⁸ или озрачивањем реакционе смеше⁹ утиче на смањење „гел-ефекта” при полимеризацији ММА у маси.

У овоме раду су приказани резултати испитивања 1,2-диметил-5-нитроимидазола, 1-метил-3-нитропиразола и 1-метил-5-нитропиразола у својству слабих инхибитора на ток полимеризације ММА у маси инициране азоизо-бутиронитрилом (AIBN) на температурама од 333 и 343 К.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Полимеризација ММА у маси испитивана је дилатометријски. На слици 1 приказан је коришћени дилатометар, којим је могуће пратити реакцију полимеризације до потпуне конверзије мономера, односно, добити податке за конструкцију комплетне криве принос-време за дате услове полимеризације. Смеша мономер-иницијатор-слаби инхибитор је уношена у кесицу од дуплекс фолије (полиетилен-полиамид) и после истискивања ваздуха отвор кесице је затапан. Овако припремљена кесица са реакционом смешом је стављана у дилатометар који је тада пуњен одговарајућом количином живе. Дилатометар је затим уношен у термостат. Промена нивоа живе у капилару, која је последица контракције реакционе смеше услед одигравања реакције полимеризације ММА, праћена је помоћу катетометра са тачношћу од $\pm 0,01$ mm. На крају експеримента кесица са реакционом смешом је вађена из дилатометра, хлађена и њен садржај је растваран у хлороформу у који је додато хидрохинона. Настали РММА је таложен из раствора у хлороформу метанолом и на температури од 313 K сушен до константне тежине.



Слика 1 Figure
Дилатометар. А —
капилара, В — по-
лиетиленска кесица
Dilatometer. А—
capillary, В — poly-
ethylene bag

Моларна маса добијеног РММА одређивана је вискозиметријски. Мерења су вршена са нормираним Ostwald-овим вискозиметром на температури од 298 K. Као растварач коришћен је хлороформ. Гранични вискозитетни број $[\eta]$ је израчунаван из мерењем добијених вредности по релацији Schulz-а и Blaschke-а¹⁰. За израчунавање моларне масе коришћен је баждарни однос $[\eta]$ - M , који је за РММА у хлороформу на 298 K поставио Chinali¹¹.

$$[\eta] = 3,4 \cdot 10^{-3} M^{0,83} [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$$

ММА (ICI — Енглеска) је пре употребе пречишћаван на уобичајени начин. 1-Метил-5-нитропиразол, 1-метил-3-нитропиразол и 1,2-диметил-5-нитроимидазол су синтетизовани и пречишћени до квалитета р. а. у Фабрици фармацеутских и хемијских производа „Галеника“ у Земуну*¹³. Све друге хемикалије које су у раду коришћене биле су квалитета р. а.

* Посебно се захваљујемо колегиници Д. Думановић која нам је ставила на располагање ове узорке.

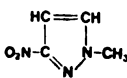
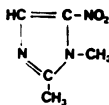
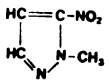
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Утицај слабих инхибитора на ток полимеризације ММА у маси праћен је дилатометријским одређивањем кривих принос-време до престанка полимеризације.

У својству слабих инхибитора коришћен је велики број материја¹² од којих су у табlici I приказане само оне које су имале видног утицаја на ток полимеризације ММА у маси. У табlici су за коришћене материје приказани и потенцијали полуталаса, које је поларографски одредила Д. Думановић.¹³

ТАБЛИЦА I TABLE

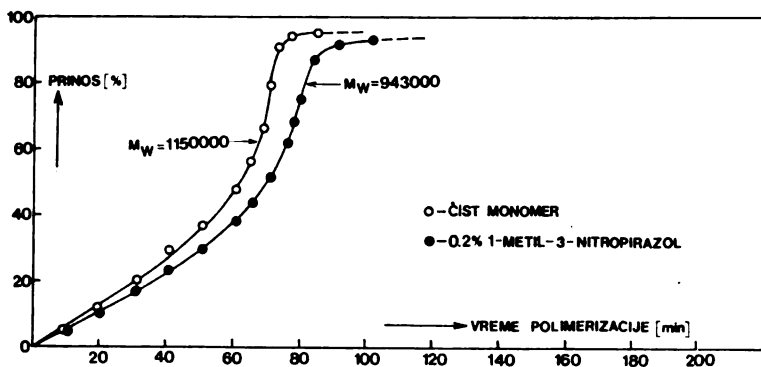
Једињења коришћена у овоме раду
Substances used in this study

Једињење Compound		Потенцијал полуталаса(V) Half-wave potential (V)
1-метил-3-нитропиразол 1-methyl-3-nitropyrazole		0,49
1,2-диметил-5-нитроимидазол 1,2-dimethyl-5-nitroimidazole		0,47
1-метил-5-нитропиразол 1-methyl-5-nitropyrazole		0,39

Резултати испитивања утицаја 1-метил-3-нитропиразола, 1,2-диметил-5-нитроимидазола и 1-метил-5-нитропиразола на ток полимеризације ММА у маси на температури од 343 К при концентрацији азоизобутиронитрила од 0,20% приказани су у облику зависности приноса РММА од времена полимеризације на сликама 2, 3 и 4. Да би се боље уочио утицај слабих инхибитора на ток полимеризације, на свакој слици је приказана и крива принос-време за полимеризацију ММА под истим условима, али без присуства слабих инхибитора. Свим узорцима добијеног РММА вискозиметријски је одређена моларна маса. Добијене вредности су приказане на сликама 2, 3 и 4 уз одговарајуће криве принос-време.

Резултати приказани на слици 2. указују да при наведеним условима присуство 1-метил-3-нитропиразола у реакционој смеси утиче само на смањење почетне брзине полимеризације ММА у маси и да има врло мали утицај на моларну масу насталог РММА и облик криве принос-време.

1,2-Диметил-5-нитроимидазол, за разлику од 1-метил-3-нитропиразола, утиче како на почетну брзину полимеризације тако и на облик кривих принос-

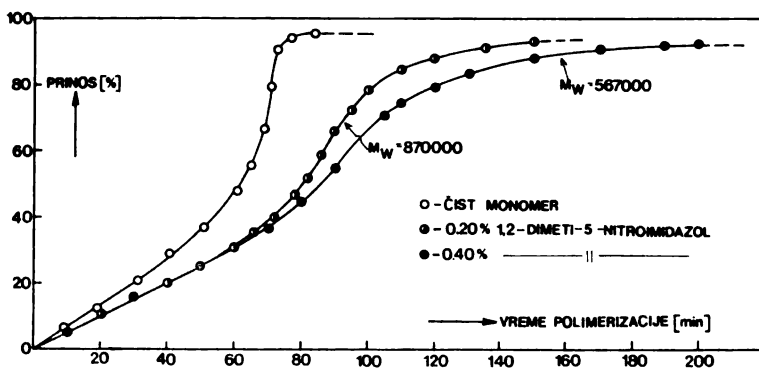


Слика 2 Figure

Утицај 1-метил-3-нитропиразола на полимеризацију ММА у маси ($T = 343 \text{ K}$, $[\text{AIBN}] = 0,20\%$).

Effect of 1-methyl-3-nitropyrazole on the bulk polymerization of MMA ($T = 343 \text{ K}$, $[\text{AIBN}] = 0.20\%$).

-време и моларну масу насталог РММА (сл. 3). Интересантно је да повећање концентрације овог слабог инхибитора у реакционој смеси од 0,20 до 0,40%, не изазива даље смањење почетне брзине полимеризације већ утиче само на смањење „гел-ефекта” и моларне масе насталог РММА.



Слика 3 Figure

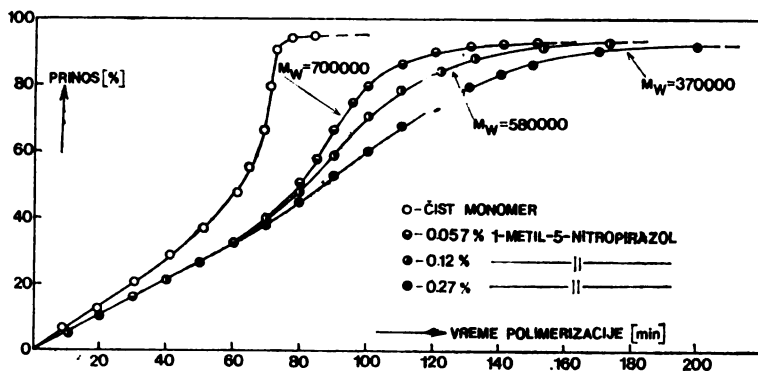
Утицај 1,2-диметил-5-нитроимидазола на полимеризацију ММА у маси ($T = 343 \text{ K}$, $[\text{AIBN}] = 0,20\%$).

Effect of 1,2-dimethyl-5-nitroimidazole on the bulk polymerization of MMA ($T = 343 \text{ K}$, $[\text{AIBN}] = 0.20\%$).

Највећи утицај на полимеризацију ММА у маси, под наведеним експерименталним условима, показао је 1-метил-5-нитропиразол (сл. 4). Већ при концентрацији од 0,057% ове материје у реакционој смеси почетна брзина полимеризације ММА се смањује и „гел-ефект” је слабије изражен. По-

већање концентрације 1-метил-5-нитропиразола у реакционој смеши од 0,057 до 0,27%, као и у претходном случају, практично нема утицаја на почетну брзину полимеризације али скоро у потпуности сузбија појаву „гел-ефекта”. Моларна маса насталог РММА се при томе смањи за око три пута.

Према приказаним резултатима утицај ефикасних слабих инхибитора на брзину полимеризације расте са порастом конверзије мономера. Разлог томе је вероватно чињеница да при мањим степенима конверзије вискозитет реакционе смеше нема битног утицаја на реакцију прекида раста полимер-радикала, која се одиграва сударом два растућа полимер-радикала. При



Слика 4 Figure
Утицај 1-метил-5-нитропиразола на полимеризацију MMA у маси ($T = 343$ K, $[AIBN] = 0,20\%$).

Effect of 1-methyl-5-nitropyrazole on the bulk polymerization of MMA ($T = 343$ K, $[AIBN] = 0.20\%$).

порасту конверзије вискозитет реакционе смеше расте и покретљивост полимер-радикала се смањује, а самим тим и вероватноћа њиховог судара, па се прекид раста полимер-радикала одиграва преасходно реакцијом између полимер-радикала и молекула слабог инхибитора, чија покретљивост у реакционој смеши није битно смањена.

При извођењу полимеризације ни у једном случају није уочен инхибитори период што значи да се под наведеним експерименталним условима може занемарити реакција између коришћених слабих инхибитора и иницијатора или примарних радикала насталих распадањем иницијатора. Смањење почетне брзине полимеризације и моларне масе РММА насталог у присуству слабих инхибитора у реакционој смеши указује да они првенствено реагују са растућим полимер-радикалима.

Познато је да активност нитроједињења као инхибитора радикалне полимеризације зависи од природе нитроједињења и мономера. Тако на пример ароматска нитроједињења инхибирају полимеризацију винилацетата, успоравају полимеризацију стирола и практично немају утицаја на полимеризацију MMA^{14,15}. Резултати добијени у овоме раду указују да положај нитрогрупе у прстену пиразола код N-супституисаних нитропиразола одређује реактив-

ност овог једињења у односу на реактанте присутне у реакционој смеси. Поредићи утицај материја примењених у својству слабих инхибитора на ток полимеризације ММА у маси са њиховим потенцијалима полуталаса (таблица I) намеће се закључак да потенцијал полуталаса може да послужи као мера реактивности нитро групе датих једињења у реакцији са полимер-радикалима.

S U M M A R Y

EFFECT OF N-SUBSTITUTED NITROAZOLES ON THE RADICAL BULK POLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE

RADE STANKOVIĆ, SLOBODAN JOVANOVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University,
P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade*

and

ЂURA KOSANOVIĆ

Pharmaceutical and Chemical Industry „Galenika”, Belgrade

The effect of 1-methyl-3-nitropyrzazole, 1-methyl-5-nitropyrzazole, and 1,2-dimethyl-5-nitroimidazole on the radical bulk polymerization of methylmethacrylate was investigated. The rate of polymerization was followed by dilatometry. All mentioned compounds act as weak inhibitors, while 1-methyl-5-nitropyrzazole and 1,2-dimethyl-5-nitroimidazole suppress the „gel-effect” too. A relationship between the efficiency of these weak inhibitors and polarographic half-wave potentials was established.

(Received 28 May 1979)

ЛИТЕРАТУРА

1. G. V. Schulz, E. Hussemann, *J. Phys. Chem.*, **B-36**, 184 (1937)
2. R. Norrish, E. Brookman, *Proc. Roy. Soc.*, **A-171**, 147 (1939)
3. E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally, *Makromolek. Chem.*, **1**, 169 (1948)
4. G. V. Schulz, *Z. phys. Chem.*, **8**, 284 (1956)
5. S. T. Balke, A. E. Hamielek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 905 (1973)
6. J. H. Cardenas, K. F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **14**, 883 (1976)
7. H. B. Lee, D. T. Turner, *Macromolecules*, **10**, 226 (1977)
8. Г. П. Гладышев, В. А. Сечковская, *Изв. АН Каз. ССР*, **5**, 89 (1967)
9. Г. П. Гладышев, *Высокомолек. соед.*, **18**, 2387 (1976)
10. G. V. Schulz und F. Blaschke, *J. prakt. Chem.*, **158**, 136 (1941)
11. S. N. Chinai, J. O. Matlack, A. C. Resnick and R. Samuels, *J. Polymer Sci.*, **17**, 391 (1955)
12. Р. Станковић, *Дипломски рад*, ТМФ, Београд 1978
13. D. Dumanović, R. Maksimović, J. Ćirić, *Talanta*, **21**, 455 (1974)
14. Э. А. Синицина, X. С. Багдасарьян, *Ж. физ. хим.*, **34**, 1110 (1960)
15. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафииков, А. В. Чурбакова, *Докл. АН СССР*, **165**, 133 (1965)

БЕЛЕШКА — NOTE

СПЕЦИФИЧНОСТИ У КИНЕТИЦИ РАСТВАРАЊА TiO

СЛОБОДАНКА ВЕЉКОВИЋ, ЛУЦИ МИХОВИЛОВИЋ и ПЕТРА ТУФЕГИЋ

*Институйи за физичку хемију, Природно-математички факултет
Универзитета у Београду, й.бр. 550, 11001 Београд*

(Примљено 16. јула 1979)

У низу једињења типа $TiO_{(2-x)}$ која се стварају при поступној оксидацији титана од метала до TiO_2 ($x=0$), најпознатији је TiO ($0,8 < x < 1,2$). У принципу, тај оксид, кубне решетке, може бити третиран као варијабилан чврст раствор Ti метала и виших оксида, нпр. TiO_2 , пошто је нађено да параметри кристалне решетке и одговарајућа средња валентност Ti -јона варирају са температуром уравнотежавања у атмосфери кисеоника^{1,2}. Оксид подсећа на метале по својој кртости, металним одсјајем на већим плоснима, добром рефлексијом зрачења и др., због чега се данас много користи у детекционим инструментима. Зато се може очекивати извесна сличност са металима и у реактивности TiO , као и способност за брзу оксидацију, док би у исто време требало приметити и површинску реактивност слично оној код TiO_2 и других оксида. Овде је посматрано понашање TiO у киселинама, HCl и H_2SO_4 , и у бази, $NaOH$, без присуства и у присуству H_2O_2 . Као контрола је служио TiO_2 . Концентрација растварача је била мања од оних које се користе за брзо растварање TiO_2 , и није прелазила $0,5 \text{ mol/l}$.

TiO (Merck), No. 8308, је у облику љуспица мрко-златкасте боје, димензије мање од $0,8 \text{ mm}$. У раду је коришћена фракција мања од $0,2 \text{ mm}$, пошто су веће честице изразито инертније (2 до 3 пута). Претходна контрола на собној температури показује малу активну површину, због које се не адсорбује водена пара ни алкохоли (сви на притиску засићења), као ни NH_3 који је иначе реагенс за активна („кисела“) места на TiO_2 и Al_2O_3 . Стога је TiO коришћен без веће термичке обраде.

TiO_2 (Merck), No. 808, величине честица испод 200 mesh -а је сушен на 120° пре употребе, без даље обраде, пошто служи само као поређење.

Узорци су уравнотежавани са растворима уз врло благо мешање, пошто су уочене неконтролисане појаве при интензивном мешању, као нпр. знатна абразија суда и мешача оштрим ивицама TiO , уситњавање честица, које повећава растварање, неомогено кретање због преосталих тежих честица и сл. Принос растварања је дат у процентима оксида, на бази мерења Ti^{4+} јона у раствору (после филтрирања). Концентрација јона је одређивана колориметријски по стандардном аналитичком поступку са H_2SO_4 и H_2O_2 .³

Подаци о растворљивости TiO и TiO_2 су дати у табlici I. Наведени су подаци за два временска интервала ради бољег увида у рано успоравање процеса код TiO_2 у киселинама, где су приноси мали и не погодни за графичко приказивање. На сл. I су дате егземпларне временске криве за растварање TiO у киселинама, као и за оба оксида у $NaOH + H_2O_2$.

Горњи резултати на сликовит начин илуструју разлику у понашању TiO и TiO_2 у киселинама. Рано успоравање код TiO_2 указује на (рудиментарни) параболнични ток. Слично рано успоравање је нађено (и поред већих приноса) при растварању Al_2O_3 у киселинама⁴. Стога се може рећи да се TiO не раствара типски као „прави“ оксид. Поред потпуно различитог временског тока, код њега је изражен и ефекат анјона. У H_2SO_4 је растварање јаче од оног у HCl због стабилнијег комплекса издвојеног (вероватно парцијално хидратисаног) Ti -јона и H_2SO_4 .⁵ Очеvidно је брзо стабилизирање у облику Ti^{4+} , пошто је ефекат H_2O_2 чак негативан. То није случај код слабијег комплекса са Cl^- јонима, где се уочава ефекат H_2O_2 . Може се, стога рећи да је у киселинама растварање повезано са примарним формирањем неких облика на површини, који стоје у равнотежи са комплекс-

ТАБЛИЦА I TABLE

Растворљивост оксида титана на 21° (уриносу у тежинским процентима оксида)
 Solubility of titanium oxides at 21° C (per cent yield by weight of oxides)

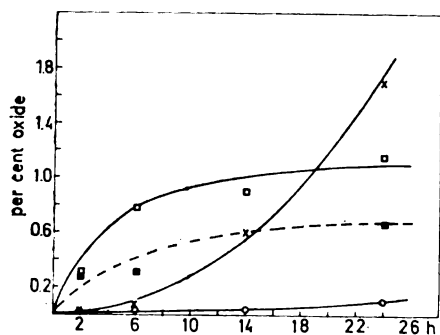
Раствор Solution	Концентрација Concentration mol/l	Процент TiO Per cent TiO		Процент TiO ₂ Per cent TiO ₂	
		Време уравнијежавања Equilibration time (h)			
		6	24	6	24
HCl	0,5	0,025	0,13	0,07	0,07
	0,5 (0,22 M H ₂ O ₂)		0,65		0,13
	1,0		0,25		
H ₂ SO ₄	0,25	0,075	1,7	0,066	0,066
	0,25 (0,22 M H ₂ O ₂)		1,1		0,14
HNO ₃	1,0		0,11		
H ₃ PO ₃ CH ₃ COOH Лимунска киселина Citric acid	0,5		<0,01		<0,01
NaOH	0,033	0,78	<0,01	0,31	<0,01
	0,033 (0,147 M H ₂ O ₂)		1,16		0,70

сима са анјонима у раствору. Пошто су комплекси растворни, временски ток је одређен спорим процесом, нуклеацијом и растом нове фазе. За тај процес, у стадијуму мање акумулације језгара на површини,

већ су нађене релације сличног типа⁶ као оне које би представљале криву за H₂SO₄ на сл. 1:

$$\% \text{ TiO (растворен)} = \text{const.} \cdot t^n \quad (n \geq 2).$$

Мала акумулација одговара већ уоченој малој активној површини TiO, која, са друге стране, рефлектује мању густину кисеоничних јона. Ови јони, када се хидратишу, регулишу све процесе на површинама оксида. Горња кинетика растварања се најчешће сусреће у иницијалним периодима фазних трансформација метала и легура и у почетку површинских процеса, укључујући и њихову оксидацију. Међутим, уколико је акумулација нове фазе брза, или су производи нерастворни, долази до наглог успоравања, које даје параболични ток. Такав ток се може уочити, после кратког индукционог ступња, код депозиције оксида на металима. Међутим, код реакција на оксидима је велика концентрација кисеоничних јона на површини узрок брзе акумулације производа, без приметне појаве кинетике типа t^n . То доводи до појаве познатих изотерми Langmuir-овог типа, који регулишу кинетику и намећу нагло успоравање процеса после успостављања стационарног стања у примарном слоју. Због велике количине кисеоничних јона на TiO



Промена приноса растварања TiO и TiO₂ са временом.

Time changes of dissolution yields of TiO and TiO₂.

+ — TiO + H₂SO₄; □ — TiO +
 + NaOH + H₂O₂; ■ — TiO₂ + NaOH +
 + H₂O₂; ○ — TiO + HCl.

изложеном дејству NaOH и H₂O₂, временски ток његовом растварања је идентичан са растварањем TiO₂. Криве на сл. 1 се могу представити релацијом параболе:

$$\% \text{ TiO (TiO}_2) = \text{const. } t^{1/n} \quad (n \geq 3).$$

Важност концентрације хидратисаних кисеоничних јона на површинама оксида је потврђена и експериментима са Al₂O₃, чије је понашање и растварање добро познато⁴. Узорак Al₂O₃ (Merck, No. 1097) је хидратисан у току 5 минута и 4 часа пре додавања киселине у којој се раствара. На узорцима третираним 4 часа дошло је до толиког повећања хидратисаног слоја да је принос

растварања смањен после 6 часова растварања за 25—30% у односу на суве узорке. То одговара горњој кинетици са $t^{1/n}$ где n нагло расте.

Избегавајући дискусију о слабо познатим облицима хидратисане површине TiO, можемо само истаћи, на бази горњих резултата, да његово растварање рефлектује кисеонично дефицијентну површину, што је формално у сагласности са извесним особинама сличним металима и легурама. Његове физичке особине то донекле потврђују. Даља детаљна структурна и површинска испитивања су у току.

S U M M A R Y

CHARACTERISTICS OF THE DISSOLUTION KINETICS OF TiO

SLOBODANKA VELJKOVIĆ, LUCI MIHOVILOVIĆ, and PETRA TUFEGDŽIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade

The solubility of TiO in HCl, H₂SO₄, and in an oxidizing mixture of NaOH and H₂O₂ was studied. In absence of oxidizing species the dissolution in acids is obeying a „power law“, determined by the dependence on reaction time in the form of t^2 . In presence of the oxidant, Na₂O₂, the dissolution rates of both TiO and TiO₂ obey the standard parabolic law of the order of $t^{1/3}$. These data illustrate the specific structure of TiO,

whose deficiency in oxygen ions facilitates slow surface processes which are encountered in surface changes of metals and other irregular substances having a less disperse surface structure than oxides. The development of a hydrated structure is possible on TiO only in the presence of a simultaneous increase of the concentration of surface oxygen centres, imposed by the oxidizing agents.

(Received 16 July 1979)

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Ария, Ю. Попов, *Ж. общ. хим.*, **32**, 2077 (1962); Ю. Г. Заимулин, С. И. Алямовский, Г. П. Швейкин, С. В. Попов, И. Г. Бойко, *Физ. твѳрг. тела (Ленинград)*, **19**, 858 (1977)
2. М. J. Blais, В. Beden, G. Valensi, *Thermochim. Acta*, **15**, 363 (1976)
3. I. M. Kolthoff, P. J. Elving, E. B. Sandell, „*Treatise on Analytical Chemistry*“, Part. II, Vol. 5, Interscience, New York 1961
4. Л. Миховиловић, С. Вељковић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **43**, 449 (1978)
5. А. К. Бабко, З. А. Мазуренко, Б. И. Набиванец, *Ж. неорг. хим.*, **14**, 1091 (1969)
6. Л. Н. Александров, „*Кинетика образования и структуры твердых слоев*“, Изд. „Наука“, Новосибирск 1972; G. Zinsmeister, *Thin Solid Films*, **2**, 497 (1968)
7. В. Delmon, „*Introduction à la cinétique hétérogène*“, Technip, Paris 1969.

NOTE — БЕЛЕШКА

A METHOD OF FITTING BAND CONTOURS

SLOBODAN V. RIBNIKAR

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade

(Received 16 July 1979)

Abstract. A simple method of fitting absorption and emission band contours, which are intermediate of Lorentzian and Gaussian functions, is described. Functions of the type $I = I_0/(1 + ax^2 + bx^4)$ and $I = I_0/(1 + ax^2 + bx^4 + cx^6)$ are analysed.

Contours of absorption and emission bands may be approximated either by a Lorentzian function

$$I_L = I_0/(1 + x^2) \quad (1)$$

or a Gaussian function

$$I_G = I_0 \exp[-\ln 2(x^2)] \quad (2)$$

where $x = (\nu - \nu_0)/\gamma$, with ν_0 the frequency of the band maximum, ν the running frequency, and 2γ the band half-width. I_0 is the intensity of the band maximum.

For various reasons actual bands often appear with contours which are of some intermediate form.

Following a proposal given by Macura *et al.*¹, aimed at an analysis of nmr. lines, eq. (2) may be developed into a series

$$I_G = I_0/[1 + (\ln 2)x^2 + \frac{1}{2}(\ln 2)^2 x^4 + \frac{1}{6}(\ln 2)^3 x^6 + \dots] \quad (3)$$

When only the two first terms of the series are retained, a Lorentzian function results. By including further terms, the shape becomes increasingly Gaussian-like.

A practical application of eq. (3) is presently proposed, retaining firstly three terms, and setting for practical reasons ν_0 to equal zero:

$$I = I_0/[1 + a(\nu/\gamma)^2 + b(\nu/\gamma)^4], \quad (4)$$

where a and b are constants to be fitted to the band contour.

Next to the band maximum, the line has to pass the point $\nu = \gamma$ and eq. (4) reduces to

$$a + b = 1, \quad (5)$$

since $I_0/I_\gamma = 2$ by definition, I_γ being the intensity at the half-width. If the contour is to pass the point $\nu = 2\gamma$, a second relation follows

$$I_0/I_{2\gamma} = 1 + 4a + 16b. \quad (6)$$

From eqs (5) and (6) it is obtained

$$b_{2\gamma} = \left(\frac{I_0}{I_{2\gamma}} - 5 \right) / 12.$$

The value of the constant a follows from eq. (5).

An analogous treatment may be used when other points on the contour are taken, e.g. $\gamma/2$, $3\gamma/2$, 3γ , etc. The corresponding solutions are

$$b_{\gamma/2} = (20 - 16R_{1/2})/3,$$

$$b_{3\gamma/2} = (16R_{3/2} - 52)/45,$$

$$b_{3\gamma} = (R_3 - 10)/72,$$

where $R_i = I_0/I_{i\gamma}$.

Figure 1 shows the behaviour of the function of eq. (4) with various values of the parameters a and b . It can be seen that by increasing the b value, the contours approach approximately the Gaussian function up to about $b = 0.5$. Higher values exceed it, which does not seem to occur with actual bands.

By including the sixth-power term in the series, a set of three constants is to be found.

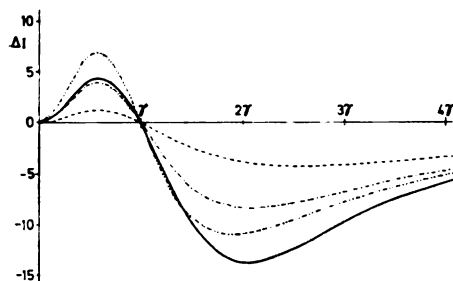


Fig. 1. Deviation, ΔI , from a simple Lorentzian contour (eq. 1). Full line: Gaussian function (eq. 2); dashed line: eq. 4 with $b = 0.1$; dot-dash: $b = 0.3$; double dot — dash: $b = 0.5$. I_0 is set to 100.

For the points 2γ and 3γ , for example, the solutions are

$$\left. \begin{aligned} a &= (2R_3 - 27R_2 + 295)/180, \\ b &= (12R_2 - R_3 - 50)/72, \\ c &= (R_3 - 6R_2 + 20)/360, \end{aligned} \right\} (7)$$

with $a + b + c = 1$. When the points $\gamma/2$ and $3\gamma/2$ are taken, one obtains

$$\left. \begin{aligned} a &= (270R_{1/2} + 2R_{3/2} - 299)/45, \\ b &= (104 - 78R_{1/2} - 2R_{3/2})/9, \\ c &= (120R_{1/2} + 8R_{3/2} - 176)/45. \end{aligned} \right\} (8)$$

The eqs (7) will give a better fit for the band „wings”, while eqs (8) will better follow the central part of it. Other points can be also used, depending on the region where the closest fit is desired.

As an example a Raman band of chloroform is treated, which is obviously of an intermediate shape, as shown in Figure 2. Since a slight asymmetry in the band exists*, the two halves were treated separately. Numerical results are presented in the Table. It may be first noted that some of the derived b values in the two-parameter fit show markedly higher values. This is due to local deviations in the band contour at the fitting points, e.g. the 2γ point at 673 cm^{-1} . The three-parameter fits are particularly sensitive to deviations from a mathematical line. This

* The band is not expected to be fully homogeneous. In the particular case unresolved chlorine isotope sub-bands and possible „hot” bands contribute to it.

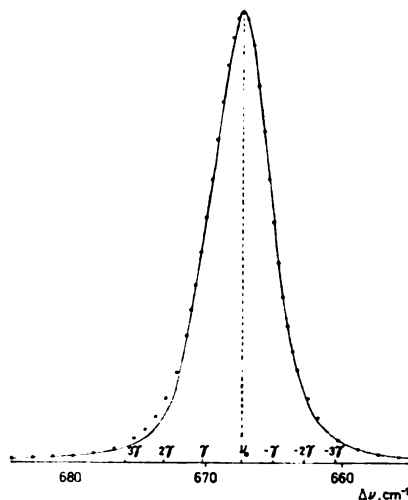


Fig. 2. Raman spectrum of the ν_2 band of chloroform (full line). Argon-ion laser, effective slit width 1.5 cm^{-1} . The dots correspond to two-parameter fits (averages of second columns in the Table, excluding the highest values). High frequency side: $\gamma = 2.85 \text{ cm}^{-1}$, $b = 0.19$; low frequency side: $\gamma = 2.32 \text{ cm}^{-1}$, $b = 0.13$.

TABLE. Numerical data of fitting procedures*

Constant	High frequency side		Low frequency side		
Two-parameter fit	$b_{1/2}$	0.15	0.16	0.43	0.39
	$b_{3/2}$	0.24	0.22	0.15	0.13
	b_2	0.40	0.33	0.16	0.15
	b_3	0.24	0.20	0.13	0.11
Three-parameter fit	Eqs (7):				
	a	0.48	0.56	0.81	0.82
	b	0.55	0.47	0.20	0.19
	c	-0.03	-0.03	-0.01	-0.01
	Eqs (8):				
	a	0.86	0.85	0.54	0.57
	b	0.09	0.11	0.60	0.56
c	0.05	0.03	-0.14	-0.13	

* The two columns of data were derived with differently drawn base-lines. The second ones with a base-line for 0.5 per cent of I_0 lower.

is seen from the appearance of negative values of the parameter c . Such combinations are not suitable for fitting purposes. The case with a positive c , however, yields a good fit.

A two-parameter fitting with $b = 0.1$ has been successfully applied in an analysis of the ir. spectra of liquid carbon tetrachloride².

ИЗВОД

МЕТОД АПРОКСИМИРАЊА КОНТУРА ТРАКА

СЛОБОДАН В. РИБНИКАР

Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета, 11001 Београд

Предложен је једноставан метод апроксимирања контура емисионих и апсорпционих спектралних трака, чији облици леже између лоренцовске и гаусовске функције. Функције су облика $I = I_0/(1 + ax^2 + bx^4)$

и $I = I_0/(1 + ax^2 + bx^4 + cx^6)$. Константе a и b у првој функцији се добивају из трију тачака на контури траке, док се три константе, a , b и c , у другој добивају из четири. Метод је приказан на једној траци хлороформа.

REFERENCES

1. S. I. Macura, N. O. Juranić, D. R. Vučelić, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **40**, 213 (1975)
2. S. R. Stojković, S. V. Ribnikar, *XXIst Colloquium Spectroscopicum Internationale*, Cambridge, 1979, Abstract Handbook, p. 469.

ТАБЛИЦА АТОМСКИХ ТЕЖИНА 1977

Таблица је прилагођена из извештаја Комисије за атомске тежине IUPAC-а, објављеног у Pure and Applied Chemistry, 51, 405—433 (1979). Атомске тежине (релативне атомске масе) $A_r(E)$ обрачунаће се према $A_r(^{12}\text{C}) = 12$, а односе се на елементе земаљског порекла као и на неке вештачке елементе. Вредности дате у заградама односе се на масене бројеве најдуговечнијих радиоактивних изотопа. У случајевима где је последња значајна цифра одштампана умањено, поузданост је ± 3 на тој цифри, а иначе је ± 1 , узимајући у обзир допунске примедбе 1 до 4.

Називи елемената дати су према устаљеној пракси источне варијанте. Звездицама су означени називи из „Предлога југословенске номенклатуре неорганске хемије” [Гласник Хем. друштва Београд, 30, 1—61 (суплемент) (1965)].

Назив	Сим-бол	Атом-ски број	Атом-ска тежина	Примедба	Назив	Сим-бол	Атом-ски број	Атом-ска тежина	Примедба
Азот, нитроген*	N	7	14,0067		Јод	J	53	126,9045	
Ајнштајнијум	Es	99	(252)		Кадмијум	Cd	48	112,41	2
Актинијум	Ac	89	227,0278	4	Калај, станум*	Sn	50	118,6 ₉	
Алуминијум	Al	13	26,98154		Калијум	K	19	39,098 ₈	
Америцијум	Am	95	(243)		Калифорнијум	Cf	98	(251)	
Антимон, стибијум*	Sb	51	121,7 ₅		Калцијум	Ca	20	40,08	2
Аргон	Ar	18	39,94 ₈	1, 2	Киријум	Cm	96	(247)	
Арсен	As	33	74,9216		Кисеоник, оксиген*	O	8	15,999 ₄	1
Астат	At	85	(210)		Кобалт	Co	27	58,9332	
Бакар, купрум*	Cu	29	63,54 ₆	1	Криптон	Kr	36	83,80	2, 3
Баријум	Ba	56	137,33	2	Ксенон	Xe	54	131,30	2, 3
Берилијум	Be	4	9,01218		Лантан	La	57	138,905 ₅	2
Берклијум	Bk	97	(247)		Литијум	Li	3	6,94 ₁	1, 2, 3
Бизмут	Bi	83	208,9804		Лоренцијум, лауренцијум*	Lr	103	(260)	
Бор	B	5	10,81	1, 3	Лутецијум	Lu	71	174,96 ₇	
Бром	Br	35	79,904		Магнезијум	Mg	12	24,305	2
Ванадијум	V	23	50,941 ₅		Манган	Mn	25	54,9380	
Водоник, хидроген*	H	1	1,0079	1	Менделевијум	Md	101	(258)	
Волфрам	W	74	183,8 ₅		Молибден	Mo	42	95,94	
Гадолинијум	Gd	64	157,2 ₅	2	Натријум	Na	11	22,98977	
Галијум	Ga	31	69,72		Неодим	Nd	60	144,2 ₄	2
Гвожђе, железо, ферум*	Fe	26	55,84 ₇		Неон	Ne	10	20,17 ₉	3
Германијум	Ge	32	72,5 ₉		Нептунијум	Np	93	237,0482	4
Диспрозијум	Dy	66	162,5 ₀		Никал	Ni	28	58,70	
Ербијум	Er	68	167,2 ₆		Ниобијум	Nb	41	92,9064	
Еуропијум	Eu	63	151,96	2	Нобелијум	No	102	(259)	
Жива, хидрар- гирум*	Hg	80	200,5 ₉		Олово, плумбум*	Pb	82	207,2	1, 2
Злато, аурум*	Au	79	196,9665		Осиијум	Os	76	190,2	2
Индијум	In	49	114,82	2	Паладијум	Pd	46	106,4	2
Иридијум	Ir	77	192,2 ₂		Платина	Pt	78	195,0 ₉	
Итербијум	Yb	70	173,04		Плутонијум	Pu	94	(244)	
Итријум	Y	39	88,9059		Полонијум	Po	84	(209)	
					Празеодим	Pr	59	140,9077	
					Прометијум	Pm	61	(145)	

Назив	Сим-бол	Атом-ски број	Атом-ска тежина	При-медба	Назив	Сим-бол	Атом-ски број	Атом-ска тежина	При-медба
Протактинијум	Pa	91	231,0359	4	Угљеник, карбон*	C	6	12,011	1
Радијум	Ra	88	226,0245	2, 4	Уннилква- дијум	(Unq)	104	(261)	5
Радон	Rn	86	(222)		Уннилпен- цијум	(Unp)	105	(262)	5
Ренијум	Re	75	186,207		Уннилхек- сијум	(Unh)	106	(263)	5
Родијум	Rh	45	102,9055		Уран(ијум)	U	92	238,029	2, 3
Рубидијум	Rb	37	85,467 _a	2	Фермијум	Fm	100	(257)	
Рутенијум	Ru	44	101,07	2	Флоур	F	9	18,998403	
Самаријум	Sm	62	150,4	2	Фосфор	P	15	30,97376	
Селен	Se	34	78,9 ₆		Францијум	Fr	87	(223)	
Силицијум	Si	14	28,085 ₅		Хафнијум	Hf	72	178,4 ₉	
Скандијум	Sc	21	44,9559		Хелијум	He	2	4,00260	2
Сребро, аргентум*	Ag	47	107,868	2	Холмијум	Ho	67	164,9304	
Стронцијум	Sr	38	87,62	2	Хлор	Cl	17	35,453	
Сумпор	S	16	32,06	1	Хром	Cr	24	51,996	
Талијум	Tl	81	204,37		Цезијум	Cs	55	132,9054	
Тантал	Ta	73	180,947 ₉		Церијум	Ce	58	140,12	2
Телур	Te	52	127,6 ₀	2	Цинк	Zn	30	65,38	2
Тербијум	Tb	65	158,9254		Цирконијум	Zr	40	91,22	2
Технецијум	Tc	43	(98)						
Титан	Ti	22	47,9 ₀						
Торијум	Th	90	232,0381	2, 4					
Тулијум	Tm	69	168,9342						

Примедбе:

¹ Елеменат код кога познате варијације у изотопском саставу у нормалном земаљском материјалу спречавају давање прецизније атомске тежине. Вредност A_r би требало да буде применљива на сваки нормалан материјал.

² Елеменат за кога су познати геолошки узорци са аномалним изотопским саставом, тако да разлика између атомске тежине елемента у таквим узорцима, и оне дате у таблицама, може знатно превазићи имплицирану неизвесност.

³ Елеменат код кога се може јавити значајна варијација атомске тежине у односу на наведену вредност због ненамерне или недеklarисане промене изотопског састава у комерцијалним производима.

⁴ Елеменат код кога се атомска тежина односи на радиоактивни изотоп најдужега времена полураспада.

⁵ За елементе атомских бројева 104 и 105 нема међународне сагласности о називима. Први се наизменично назива курчатовијум и радерфордијум (rutherfordium), а други нилсборијум или ханијум (hahnium). IUPAC стога предлаже [Pure Appl. Chem., 51, 381 (1979)] да се за елементе од 104 и даље уведу називи unnilquadium, unnilpentium, unnilhexium, unnilheptium итд. Изговор ових сложеница (un = један, nil = ништа или нула) требало би да буде троделан, нпр. ун-нил-квадијум, где самогласник у „un” треба да је дуг, „да се римује са moon”. (Прим. ред.)

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 appliqué des Universités de Belgrade, Novi Sad et Kragujevac et de l'Institut de Chimie, Technologie et Métallurgie, Belgrade

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

L'abonnement annuel à la revue est 50.00 \$ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga“, B. p. 36, YU-11001 Belgrade, Yougoslavie.

The **Bulletin de la Société chimique Beograd** publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian, and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 50.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga“. P. O. Box 36, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемijsког друштва Београд“ публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Сlobодан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 50 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Югословенская книга“, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, YU-11001 Belgrade

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, V. MIĆOVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV, S. RADOŠAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ, D. ŠUNKO, P. TRPINAC, D. VITOROVIĆ et V. VUKANOVIĆ

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, Š. ĐORĐEVIĆ, F. GAAL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, L.J. LORENC, U. MIĆO, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠEPAŃNOVIĆ, M. TENG-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

Editeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnegie, B. p. 462, YU-11001 Belgrade

11 1980

САДРЖАЈ

**Б. М. Пејковић и Ј. С. Марковић*: Диполни моменти неких меркаптана 535

**С. К. Миловић, М. М. Којечнић и З. Е. Илић*: Природни магнетит као адсорбент у гас—чврстој хроматографији. II. Термодинамика адсорпције органских једињења 541

**М. Д. Максимовић, К. И. Попов, Љ. Ј. Јовић и М. Г. Павловић*: Механизам пораста храпавости електродне површине при галваностатском таложењу метала у условима природне конвекције. 547

**Н. Бацковић и М. Рођулић*: Рендгеноструктурно испитивање Ni-P превлака издвојених поступком хемијског никловања 555

**Г. Срданов, Р. Херак, Б. Прелесник и М. Јеремић*: Кристална структура кадмијум (II) тиоцијаната 561

О. С. Вићоровић, М. Ј. Пријат-Хедрић и Д. Д. Полејић: Потенциометријске титације уз капљућу олово-амалгамску индикаторску електроду. II. Одређивање карбоната, дихромата и јодата 567

J. Rolich и M. Bravar: Утјесак врсте иницијатора и интензитета мијешања реакцијске смјесе на суспензијску полимеризацију винилацетата 573

P. Stanković, S. Jovanović и Ђ. Kosanović: Утицај N-супституисаних нитразола на радикалну полимеризацију метилметакрилата у маси 581

С. Велковић, Л. Миховиловић и П. Туђегић: Специфичности у кинетици растварања TiO (Белешка) 587

**С. В. Рибњикар*: Метод апроксимирања контура трака (Белешка) 591

Таблица атомских тежина 1977 595

* На страном језику

CONTENTS

D. M. Petković and J. S. Marković: Dipole moments of some mercaptans 535

S. K. Milonjić, M. M. Kopečnić, and Z. E. Ilić: Natural magnetite as an adsorbent in gas-solid chromatography. II. Thermodynamics of adsorption of organic compounds 541

M. D. Maksimović, K. I. Popov, Lj. J. Jović, and M. G. Pavlović: Mechanism of electrode surface roughening in galvanostatic metal deposition at natural convection 547

N. Backović and M. Rogulić: X-Ray analysis of an electroless Ni-P deposit 555

G. Srdanov, R. Herak, B. Prelesnik, and M. Jeremić: Crystal structure of cadmium(II) thiocyanate 561

**O. S. Vićorović, M. J. Prijat-Hedrić, and D. D. Poletić*: Potentiometric titrations with dropping Pb-amalgam indicator electrode. II. Determination of carbonate, dichromate, and iodate ions 567

**J. Rolich and M. Bravar*: Influence of the type of initiator and the intensity of mixing of the reaction mixture on the polymerization of vinyl acetate 573

**R. Stanković, S. Jovanović, and Đ. Kosanović*: Effect of N-substituted nitroazoles on the radical bulk polymerization of methylmethacrylate 281

**S. Veljković, L. Mihovilović, and P. Tuđegđić*: Characteristics of the dissolution kinetics of TiO (Note) 587

S. V. Ribnikar: A method of fitting band contours (Note) 591

Table of atomic weights 1977 595

* In Serbo-Croatian with English abstracts

Phys. Sci.
2D
1
5'77

GHDBAX 44 (9-10) 597-670 (1979)
YU-ISBN 0017-0941

Srpsko hemisko drustvo

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 44 VOLUME

СВЕСКА 9-10 NO

PHYSICAL SCIENCE

APR 31 1980

LIBRARY



1979

Гласник Хемичког друштва Београд је гласило Српског хемичког друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део шрошкова штампања часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемичког друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 80,00 дина.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 400,00 дина. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

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

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. БЕЛАП и В. ШВЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемичко друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11001 Београд

THE FORMATION OF CYCLIC ETHERS FROM OLEFINIC ALCOHOLS.
VI. ACID-CATALYZED RING CLOSURE REACTIONS OF SOME
OPEN-CHAIN UNSATURATED ALCOHOLS

MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ*, NIKOLA ORBOVIĆ, DRAGAN MARINKOVIĆ

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

STANIMIR KONSTANTINOVIĆ

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Svetozar
Marković University, Kragujevac*

(Received 25 September 1979; revised 12 November 1979)

Neighbouring hydroxyl group participation resulting in the intramolecular formation of cyclic ethers has been studied in acid-catalyzed reactions of some acyclic olefinic alcohols (in the presence of sulfuric acid). It was found that in Δ^4 -alkenols regioselectivity of cyclization depends on the number and position of the methyl substituents at the double bond, and that in ω -alkenols with more remote olefinic linkage (Δ^5 -, Δ^6 - and Δ^7 -alkenols) internal ether ring closure is more difficult and is preceded by rearrangement.

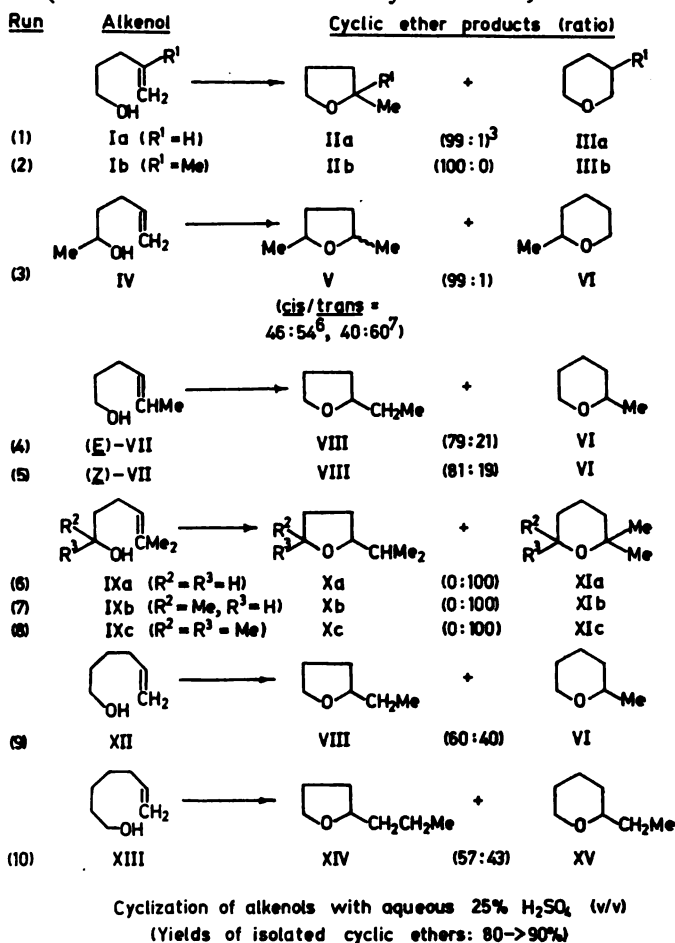
In continuation of our studies on the intramolecular cyclization of alkenols¹⁻⁵, we have now investigated the acid-catalyzed ether ring closure of some simpler acyclic olefinic alcohols, in function of methyl substitution at the unsaturated (trigonal) carbon atoms (in Δ^4 -alkenols) and also in function of the constitutional relationship (distance) between the double bond and the hydroxyl group [in ω -unsaturated (and unsubstituted) primary Δ^4 -, Δ^5 -, Δ^6 - and Δ^7 -alkenols]. The cyclization reactions were performed at about 95° (steam bath) with aqueous 25% sulfuric acid (v/v), the yields of cyclic ether products (isolated) being very good to excellent (80—>90%). The results obtained are given in Scheme 1.

Since acid-catalyzed ether ring closure of unsaturated alcohols proceeds by way of intermediate carbocations^{3,4}, it follows, according to the data in Scheme 1, that from Δ^4 -alkenols, where initial proton addition to the olefinic carbon atoms could afford alkyl-carbonium ions of different stability (order), the more stable carbocation is always formed (almost) exclusively (99—100%) (Scheme 2, A and B), and this carbonium ion, therefore, by its position (δ or ϵ) determines the site of

* Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P.O.B. 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

** This ionic reaction, consisting initially of proton addition to the double bond, could, possibly, first involve the formation of a (nonclassical) bridged protonium ion system. Ring closure to cyclic ether(s) by internal addition of the hydroxyl oxygen (followed by hydroxyl proton elimination) could take place either at this stage, or, more probably, after collapse of the bridged protonium ion to the corresponding carbonium ion(s)³, stability, i.e. energy considerations being similar in both the protonium ion and carbocation systems.

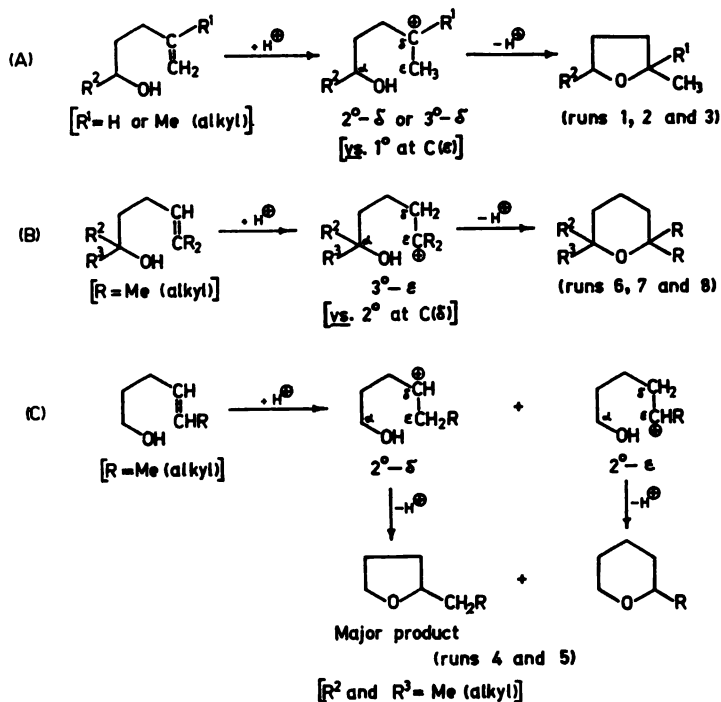
internal attack by the hydroxyl oxygen, i. e. the regioselectivity of cyclization [Scheme 1, runs 1–3 (formation of 5-membered cyclic ethers; see also Scheme 2, A), runs 6–8 (formation of 6-membered cyclic ethers; see also Scheme 2, B)].



Scheme 1

However, when the cyclization of Δ^4 -alkenols to tetrahydrofuran and tetrahydropyran type ethers proceeds *via* δ - and ϵ -alkyl-carbonium ions of the *same* order (Scheme 2, C), and apparently of similar stability, the formation of the 5-membered cyclic ether, derived from the δ -carbocation, is preferred, as found in the acid-catalyzed reaction of (*E*)- and (*Z*)-4-hexen-1-ol (VII) (Scheme 1, runs 4 and 5), whereby the ratio of 2-ethyltetrahydrofuran to 2-methyltetrahydropyran (VIII/VI = 80:20) does not depend on the stereochemistry (*E* or *Z*) around the double bond in the substrate (VII). Further work is in progress in order to see if in Δ^4 -alkenols, such as 4-hexen-1-ol (VII), secondary δ -carbonium ions of the type ($2^\circ - \delta$) are formed more readily and/or are more stable than secondary ϵ -carbonium ions of the type ($2^\circ - \epsilon$) (Scheme 2, C), if there is a possibility (under the acidic reaction conditions used for cyclization) of equilibration between these two carbocation species, what is the role of the entropy factor, etc.

It should be noted that the results obtained in the present study with Δ^4 -alkenols (Schemes 1 and 2) are in general agreement with previously reported acid-catalyzed cyclizations: (i) of various terminally unsubstituted 4-penten-1-ols, such



Scheme 2

as 4-penten-1-ol^{8,9}, 1-alkyl-4-penten-1-ols (5-hexen-2-ol^{6,7,9}, 2,2-dimethyl-6-hepten-3-ol⁹), 1,2-dialkyl-4-penten-1-ols (3-ethyl-5-hexen-2-ol⁹, *trans*-2-allyl-1-cyclohexanol¹¹), and 1,4-dialkyl-4-penten-1-ols [5-isopropyl-5-hexen-2-ol (i.e. 6-methyl-5-methylene-2-heptanol)¹¹], which all afford tetrahydrofuran type ethers (Scheme 2, A); and (ii) of various terminally disubstituted 4-penten-1-ols [i.e. 5,5-dialkyl- (mostly 5,5-dimethyl-) 4-penten-1-ols, either unsubstituted or mono- and dialkyl substituted at position C(1)], such as 6-methyl-5-hepten-2-ol¹¹⁻¹³, betulafoliene-triol¹⁴, and 3-deoxyheterobetulin with the 5,5-dialkyl-4-penten-1-ol system as part of a cyclohexene ring¹⁵, which are all converted to tetrahydropyran type ethers (Scheme 2, B)**; also, in the acid-catalyzed reaction of 5-methyl-4-hexene-1,2-diol addition of both hydroxyl group oxygens was reported to take place exclusively at the terminal dimethyl-substituted olefinic carbon atom affording a mixture of 5-membered and 6-membered cyclic ethers¹⁷ (both ethers having a dimethyl group at position 2).

As for 5-alkyl-4-penten-1-ols, according to previous studies, in which 4-hexen-1-ol, 4-hepten-1-ol, 4-octen-1-ol, 4-nonen-1-ol, and 5-phenyl-4-penten-1-ol were used as substrates, it appears that only 5-membered cyclic ethers were obtained^{18,19}, which is in contrast to our above described results concerning the intramolecular

* The stereochemical course of the acid-catalyzed cyclization of 5-hexen-2-ol (IV) [to *cis*- and *trans*-2,5-dimethyltetrahydrofuran (V) (Scheme 1, run 3)] has been discussed previously⁶.

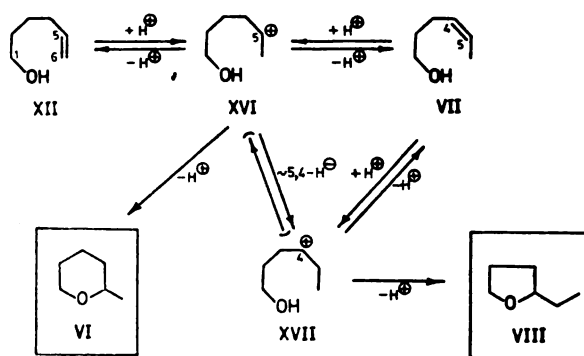
** The possible mechanism of the acid-catalyzed cyclization of this type of Δ^4 -olefinic alcohols has been discussed in terms of intermediate glycol formation and subsequent dehydration¹⁶.

ether ring closure of 4-hexen-1-ol (VII) (Scheme 1, runs 4 and 5; see also Scheme 2, C). In the case of methyl (*Z*)-9-hydroxy-12-octadecenoate, which is also a Δ^4 -alkenol with monosubstitution at both ethylenic carbon atoms, the reaction with excess of *p*-toluenesulfonic acid (in methanol) afforded 31% of a *cis-trans* mixture of 5-membered cyclic ethers (i.e. methyl 9,12-epoxystearates) and 4% of 6-membered tetrahydropyran-type ethers²⁰.

Further examples of acid-catalyzed cyclizations of Δ^4 -olefinic alcohols having the same degree of substitution at both unsaturated carbon atoms, are *endo*-5-norbornene-2-methanol^{21a}, the α -diastereomeric *endo*- α -methyl-5-norbornene-2-methanols^{21b} and the α -diastereomeric *endo*- α -methylbicyclo[2.2.2]-oct-5-ene-2-methanols^{21c}, which were all converted solely to the corresponding 5-membered cyclic ethers.

The methyl esters of (*Z*)- and (*E*)-12-hydroxy-9-octadecenoic acids, which are Δ^3 -olefinic alcohols monosubstituted at both unsaturated carbon atoms, have been converted (as well as the 12-methoxy derivative of the *Z* isomer) by excess of *p*-toluenesulfonic acid (in methanol) into a *cis-trans* mixture of the corresponding tetrahydrofuran-type ethers (i.e. methyl 9,12-epoxystearates), in about 30% yield²⁰. (The small amount (3-5%) of presumably 6-membered cyclic ethers obtained in these reactions is attributed to acid-catalyzed double bond migration prior to cyclization²⁰). In the acid-catalyzed cyclization of 6-methyl-5-pregnene-3 β , 19, 20 β -triol, which actually also represents a $\Delta^{3(4)}$ -alkenol, but fully substituted at both olefinic carbon atoms, only (as expected) a 5-membered cyclic ether was quantitatively obtained^{22*}.

Treatment of ω -alkenols containing more remote (unsubstituted) double bonds, such as 5-hexen-1-ol (XII) and 6-hepten-1-ol (XIII), with aqueous sulfuric acid (25% v/v) at steam bath temperature, resulted in the formation of rearranged cyclic ethers (Scheme 1, runs 9 and 10). Thus, in the case of 5-hexen-1-ol (XII), the expected (and normal) product 2-methyltetrahydropyran (VI) was obtained, but also, in an even higher yield, the rearranged 2-ethyltetrahydrofuran (VIII) (Scheme 1, run 9). This 5-membered cyclic ether (VIII) must be derived from the rearranged 1-hydroxy-4-hexyl cation (XVII) (Scheme 3), which is generated



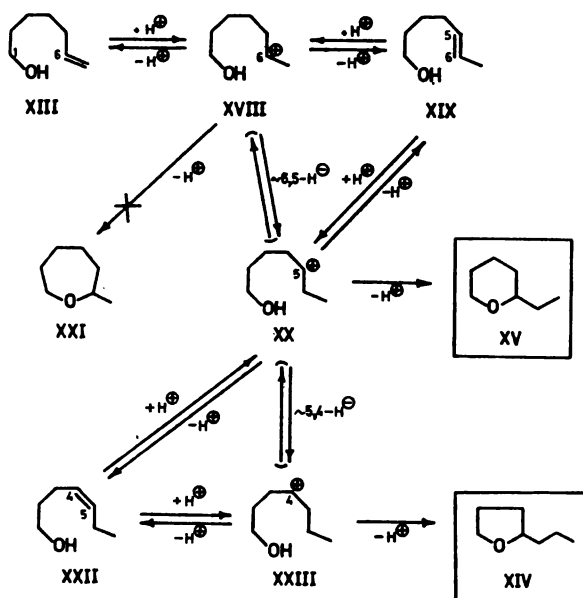
Scheme 3

* Reported cyclizations of olefinic alcohols were performed mostly with sulfuric acid^{3,6-8,11-14,17-21}, but also with phosphoric acid^{3,7,9,10,10a}, hydrochloric acid²², hydrobromic acid^{2a}, 10b,15b, hydriodic acid¹², formic acid^{15a}, and *p*-toluenesulfonic acid²⁰.

from the initially produced 5-carbonium ion (XVI), either directly by way of a 1,2-hydride shift or possibly *via* 4-hexen-1-ol (VII) by protonation-deprotonation*.

With 6-hepten-1-ol (XIII) the situation is similar, but here *both* the tetrahydrofuran and tetrahydropyran type ethers obtained (XIV and XV; Scheme 1, run 10) are rearranged products, while the 7-membered cyclic ether (XXI; Scheme 4), which might be expected as a product from the initially generated 6-carbonium ion (XVIII), is not formed at all. 2-Ethyltetrahydropyran (XV) is derived from the rearranged 1-hydroxy-5-heptyl cation (XX; Scheme 4) [which is produced from the original 6-carbonium ion (XVIII) either by a 1,2-hydride shift or *via* the unsaturated alcohol 5-hepten-1-ol (XIX)], and 2-propyltetrahydrofuran (XIV) is formed by cyclization of the doubly rearranged 1-hydroxy-4-heptyl cation (XXIII) [which arises from the rearranged 5-carbonium ion (XX) by a second 1,2-hydride shift or by way of the olefinic alcohol 4-hepten-1-ol (XXII)]. It is interesting to note that the product of two rearrangements, i.e. 2-propyltetrahydrofuran (XIV), is formed in a somewhat higher yield than the product of only one rearrangement, i.e. 2-ethyltetrahydropyran (XV) (Scheme 1, run 10).

These results, observed in the acid-catalyzed reactions of 5-hexen-1-ol (XII) and 6-hepten-1-ol (XIII), as well as the nonformation of the 7-membered cyclic ether (XXI) in the case of 6-hepten-1-ol (XIII), indicate that the migration possibility



Scheme 4

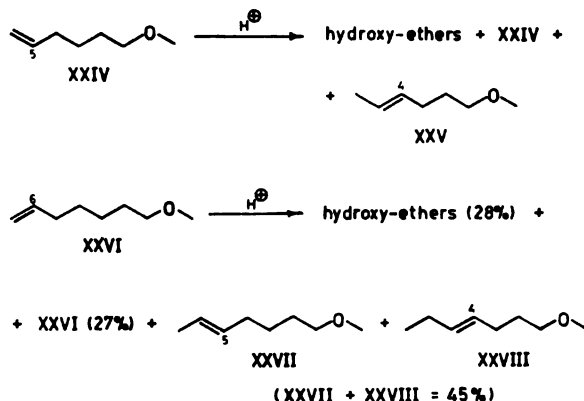
of the double bond and the probability (entropy) factor** play an important role in the process of cyclization of this type of olefinic alcohols (with a terminally unsubstituted Δ^5 - or Δ^6 -ethylenic linkage), and that rearranged 5-membered tetrahydrofuran type ethers are in general formed (when possible) more readily

* Acid-catalyzed double bond isomerizations in olefinic systems have been observed previously in a few cases²⁰.

** Together with orientation conditions for the formation of the internal ether C-O bond, i. e. for maximum overlap of orbitals of the hydroxylic oxygen and the electron deficient cationic carbon in the intermediate carbonium ions.

(in these cases) than other cyclic ethers. [See also cyclization of 4-hexen-1-ol (VII); Scheme 1, runs 4 and 5; Scheme 2, C].

When 5-hexen-1-yl methyl ether (XXIV) and 6-hepten-1-yl methyl ether (XXVI) were treated with sulfuric acid under the same reaction conditions as the corresponding olefinic alcohols, they underwent, in part, migration of the double bond (Scheme 5), thus confirming the above proposed mechanism of formation of rearranged cyclic ethers from 5-hexen-1-ol (XII; Scheme 3) and 6-hepten-1-ol (XIII; Scheme 4).



Scheme 5

It is of interest to note that, according to preliminary experiments with 7-octen-1-ol, it appears that the acid-catalyzed reaction (with sulfuric acid) does not afford cyclic ether products, but only isomeric alcohols with rearranged double bond and some dihydroxy compounds.

From the results obtained in the present study, it can be concluded that neighboring hydroxyl group participation in the acid-catalyzed reaction of acyclic olefinic alcohols (resulting in the formation of unrearranged cyclic ethers) is fully operative only in Δ^4 -alkenols, occurs probably to some extent in Δ^5 -alkenols, and is absent in ω -alkenols with a more distant (Δ^6 -, Δ^7 -, etc.) double bond.

Acknowledgements. We wish to express our sincere thanks to Dr. G. Ohloff (Director, Laboratoire de Recherches, Firmenich SA, Geneva, Switzerland) for supplying us with a generous amount of (*Z*)-4-hexen-1-ol.

The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Research Fund for financial support.

EXPERIMENTAL*

Instruments and techniques used for analytical and preparative gas chromatography, fractional distillation and for recording spectral (IR, NMR**, mass) data were the same as those described previously^{3,21c}.

Reactants and products

The olefinic alcohols used as reactants (see Scheme 1) were known compounds, either available commercially or prepared according to procedures described in the literature.

* Spectral measurements were performed in the Laboratories for Instrumental Analysis (directed by Prof. D. Jeremić), and elemental microanalyses in the Microanalytical Laboratory (Dr. R. Tasovac) of the Chemistry Department. [All compounds analyzed gave satisfactory percentage values for C and H, and had correct spectral characteristics].

** NMR in the text refers to proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR).

5-Hexen-1-yl methyl ether (XXIV) and 6-hepten-1-yl methyl ether (XXVI) were obtained exactly according to the procedure described for the preparation of 4-penten-1-yl methyl ether²³, using 2.4 g. (0.1 mol) of NaH, 0.1 mol of ω -alken-1-ol (5-hexen-1-ol or 6-hepten-1-ol) in 15 ml of hexane, and 18.5 g (0.13 mol, 30% excess) of MeI.

5-Hexen-1-yl methyl ether (XXIV), b. p. 122° (yield 65%); IR (neat): ν_{\max} = 3090, 3000, 2945, 2880, 1650, 1460, 1395, 1122, 997, 915 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): δ = 1.26-2.31 (6H at C(2), C(3) and C(4), *m*), 3.24 (3H, CH_3 , *s*), 3.30 (2H at C(1), *t*, J = 6 Hz), 4.48-5.22 (2H at C(6), *m*), 5.47-6.20 (1H at C(5), *m*). (Found: C, 73.30; H, 12.48%. Calc. for $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ (114.18): C, 73.63; H, 12.36%).

6-Hepten-1-yl methyl ether (XXVI), b. p. 139° (yield 60%); IR (neat): ν_{\max} = 2995, 2965, 2875, 1650, 1460, 1395, 1125, 1000, 915 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): δ = 1.19-2.32 (8H at C(2), C(3) C(4) and C(5), *m*), 3.24 (3H, CH_3 , *s*), 3.29 (2H at C(1), *t*, J = 6 Hz), 4.77-5.22 (2H at C(7), *m*), 5.47-6.20 (1H at C(6), *m*). (Found: C, 75.05; H, 12.53%. Calc. for $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ (128.21): C, 74.94; H, 12.58%).

Cyclic ether products (Scheme 1) were in most cases also known compounds and were characterized and identified on the basis of spectral data and (or by comparison with authentic samples synthesized by independent routes²⁴).

*Spectral data of some alkyl substituted tetrahydrofurans and tetrahydro-2H-pyrans**

2-2-Dimethyltetrahydrofuran (IIb). - IR (CCl_4): ν_{\max} = 2990, 2880, 1465, 1390, 1375, 1305, 1140, 1055 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): δ = 1.12 (6H, two CH_3 , *s*), 1.38-2.14 (4H at C(3) and C(4), *m*), 3.65 (2H at C(5), *t*, J = 6 Hz).

2-Ethyltetrahydrofuran (VIII). - IR (neat): ν_{\max} = 2985, 2890, 1470, 1390, 1360, 1080, 1050, 922, 790, 765 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): δ = 0.71-1.06 (3H, CH_3 of Et group, illformed *t*), 1.20-2.13 (6H at C(3), C(4) and CH_2 of Et group, *m*), 3.30-3.90 (3H at C(2) and C(5), *m*); Mass: m/e = 100 (M), 72, 71 (100%); 100-29 [Et], 70, 59, 57, 55, 43, 42, 41, 40, 39.

2-Propyltetrahydrofuran (XIV). - IR (neat): ν_{\max} = 2980, 2940, 2880, 1470, 1382, 1098, 1073, 1047, 925, 900, 822 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): δ = 0.72-2.27 (11H at C(3), C(4), and at the two CH_2 and one CH_3 of the Pr group, *m*), 3.35-3.98 (3H at C(2) and C(5), *m*); Mass: m/e = 114 (M), 99, 72, 71 (100%); 114-43[Pr], 70, 56, 55, 45, 43, 42, 41, 39.

2-Methyltetrahydro-2H-pyran (IIIb). - IR (CCl_4): ν_{\max} = 2990, 2950, 2860, 1455, 1390, 1350, 1278, 1260, 1220, 1190, 1165, 1130, 1098, 1055, 1005, 972, 955, 905 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): δ = 1.12 (3H, CH_3 , *d*, J = 6 Hz), 1.25-2.10 (6H at C(3), C(4) and C(5), *m*), 3.05-3.73 (2H at C(6), *m*), 3.98 (1H at C(2), *m*); Mass: m/e = 100 (M), 86, 85 (100%); 100-15 [Me], 76, 57, 65, 55, 45, 44, 43, 42, 41, 39.

2-Ethyltetrahydro-2H-pyran (XV). - IR (CCl_4): ν_{\max} = 2980, 2960, 1470, 1390, 1210, 1095, 1055, 1038, 1015, 996, 895 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): δ = 0.87 (3H, CH_3 of Et group, *t*, J = 7 Hz) 1.10-2.00 (8H at C(3), C(4), C(5) and CH_2 of Et group, *m*), 2.89-3.50 (2H at C(6), *m*), 3.84 (1H at C(2), *m*); Mass: m/e = 114 (M), 85 (100%); 114 - 29 [Et], 84, 67, 57, 56, 55, 43, 41.

2,2-Dimethyltetrahydro-2H-pyran (XIa). - IR (CCl_4): ν_{\max} = 1460 (-Me), 1090-1040 (R-O-R) cm^{-1} ; NMR (CCl_4): δ = 1.12 (6H of the two CH_3 , *s*), 1.20-1.60 (6H at C(3), C(4) and C(5), *m*), 3.32-3.65 (2H at C(6), *m*); Mass: m/e = 114 (M), 113, 99 (114 - 15 [Me]).

2,2,6-Trimethyltetrahydro-2H-pyran (XIb). - IR (CCl_4): ν_{\max} = 1430 (-Me), 1100-1050 (R-O-R) cm^{-1} ; NMR (CCl_4)²⁵: δ = 1.00 (3H of Me-C(6), *d*, J = 6 Hz), 1.10 (6H of the two CH_3 at C(2), 1.17-1.83 (6H at C(3), C(4) and C(5), *m*), 3.38-3.75 (1H at C(6), *m*); Mass: m/e = 128 (M), 113 (128 - 15 [Me]), 95 (113 - 18 [H_2O]).

2,2,6,6-Tetramethyltetrahydro-2H-pyran (XIc). - IR (CCl_4): ν_{\max} = 1440 (-Me), 1120 -1000 (R-O-R) cm^{-1} ; NMR (CCl_4): δ = 1.18 (12H of the four CH_3 , *s*), 1.00-1.70 (6H at C(3), C(4) and C(5), *m*); Mass: m/e = 142 (M), 141, 127 (142 - 15 [Me]), 109 (127 - 18 [H_2O]), 99 (127 - 28 [$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$]).

Acid-catalyzed cyclizations

The unsaturated alcohol or alkenyl methyl ether (0.02 mol) and aqueous 25% sulfuric acid (v/v, 20 ml) were stirred and heated on a (boiling) water bath for 5 hours (in a flask equipped with a reflux condenser and magnetic stirrer). The cooled reaction mixture was saturated with Na_2SO_4 and extracted with several portions of diethyl ether (usually 3 \times 100 ml). The combined ethereal extracts were washed with saturated aqueous NaHCO_3 and water (saturated with Na_2SO_4), and dried over anhydrous Na_2SO_4 . After careful removal of the solvent (diethyl ether) by fractional distillation, the residue was analyzed and the products separated by analytical and preparative gas chromatography, respectively. The results obtained are given in Scheme 1. [In our previous papers we have described the acid-catalyzed cyclizations of 4-penten-1-ol (Ia) by means of sulfuric acid⁸ (and phosphoric acid⁹), and of 4-hexen-2-ol (IV) with sulfuric acid⁶ (the latter was a so cyclized by means of phosphoric acid⁷).

* ¹H-NMR data have been given previously for 2-methyltetrahydrofuran (IIa)²⁵, and for *cis*- and *trans*-2,5-dimethyltetrahydrofuran (V)^{24,25} (for V also IR data^{24c}).

ИЗВОД

СТВАРАЊЕ ЦИКЛИЧНИХ ЕТАРА ИЗ ОЛЕФИНСКИХ АЛКОХОЛА.
V. КИСЕЛО-КАТАЛИЗОВАНЕ РЕАКЦИЈЕ ЗАТВАРАЊА ПРСТЕНА
КОД НЕКИХ НЕЗАСИЋЕНИХ АЛКОХОЛА ОТВОРЕНОГ НИЗА

МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ, НИКОЛА ОРБОВИЋ, ДРАГАН МАРИНКОВИЋ

*Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду
и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*и
СТАНИМИР КОНСТАНТИНОВИЋ*Хемијски институт Природно-математичког факултета
Универзитета „Свештозар Марковић“ у Крагујевцу*

Проучаване су кисело-катализоване реакције неких ациклических олефинских алкохола које, услед партиципације (суседне) хидроксилне групе, доводе до интрамолекуларског стварања циклических етара. Нађено је да код Δ^4 -алкенола региоселективност циклизације зависи од броја и положаја метил-супституената на двогубој вези, а да код ω -алкенола са удаљенијим олефинским системом (ω^6 -, ω^6 - и ω^7 -алкеноли) затварање старског прстена врши се теже и уз премештање.

(Примљено 25. септембра 1979; ревидирано 12. новембра 1979)

REFERENCES

1. Part IV: M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, J. Stanković, S. Đokić-Mazinjanin, D. Marinković, S. Konstantinović, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **43**, 69 (1978)
2. Part III: M. Lj. Mihailović, N. Pavlović, S. Gojković, *Ibid.*, **40**, 309 (1975)
3. Part II: M. Lj. Mihailović, J. Stanković, Ž. Čeković, S. Konstantinović, S. Đokić-Mazinjanin, *Ibid.*, **40**, 291 (1975)
4. Part I: M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, J. Stanković, N. Pavlović, S. Konstantinović, S. Đokić-Mazinjanin, *Helv. Chim. Acta*, **56**, 3056 (1973)
5. M. Lj. Mihailović, *Lectures in Heterocyclic Chemistry*, **3**, S-111 (1976) [supplementary issue of the *J. Heterocyclic Chem.*, **13** (1976)], and refs therein
6. M. Lj. Mihailović, S. Gojković, S. Konstantinović, *Tetrahedron*, **29**, 3675 (1973)
7. V. Spéziale, J. Roussel, A. Lattes, *J. Heterocyclic Chem.*, **11**, 771 (1974)
8. R. Paul, H. Normant, *Compt. Rend.*, **216**, 689 (1943); *Bull. Soc. Chim. France*, **11**, 365 (1944)
9. J. Colonge, A. Lagier, *Compt. Rend.*, **224**, 572 (1947); *Bull. Soc. Chim. France*, **16**, 17 (1949). [For acid-catalyzed (HBr) 5-membered ether ring closure, as side reaction, of a 2,2-disubstituted 4-penten-1-ol, i. e. 2-(10, 11-dihydro-5H-dibenzo [a,d] cyclohept-5-yl)-4-penten-1-ol, see: (a) I. Monkovic, Y. G. Perron, R. Martel, W. J. Simpson, J. A. Gyls, *J. Med. Chem.*, **16**, 403 (1973)]
10. V. Spéziale, M. Amat, A. Lattes, *J. Heterocyclic Chem.*, **13**, 349 (1976) [See also: (a) J. Colonge, F. Collomb, *Bull. Soc. Chim. France*, **18**, 241 (1951); (b) S. E. Cantor, D. S. Tarbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2902 (1964)]
11. O. Wallach, *Ann. Chem.*, **275**, 169, 171 (1893)
12. J. Doeuve, *Bull. Soc. Chim. France*, **45**, 351, 356 (1929)
13. J. Colonge, J.-C. Brunic, *Ibid.*, 1799 (1963)
14. O. Tanaka, M. Nagai, T. Ohsawa, N. Tanaka, S. Shibata, *Tetrahedron Letters*, 391 (1967)
15. (a) A. Vystrčil, J. Klinot, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **24**, 3273 (1959); (b) E. Klinotová, A. Vystrčil, *Ibid.*, **37**, 1883 (1972)
16. H. Rupe, P. Schlochoff, *Ber.*, **38**, 1499 (1905)
17. G. Descotes, G. Tedeschi, *Bull. Soc. Chim. France*, 1378 (1969)
18. R. Paul, O. Riobé, *Compt. Rend.*, **224**, 474 (1947)
19. O. Riobé, *Ibid.*, **225**, 334 (1947)
20. G. G. Abbot, F. D. Gunstone, S. D. Hoyes, *Chem. Phys. Lipids*, **4**, 351 (1970)
21. (a) A. Factor, T. G. Traylor, *J. Org. Chem.*, **33**, 2607 (1968); (b) M. Lj. Mihailović, S. Milosavljević, D. Jeremić, J. Milovanović, *Org. Magn. Resonance*, **9**, 229 (1977); (c) D. Jeremić, S. Milosavljević, M. Lj. Mihailović, J. Milovanović, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **42**, 463 (1977)
22. J. F. Bagli, P. F. Morand, R. Gaudry, *J. Org. Chem.*, **28**, 1207 (1963)
23. R. Damico, *Ibid.*, **33**, 1550 (1968)
24. V. M. Mićović, R. I. Mamuzić, D. Jeremić, M. Lj. Mihailović, *Tetrahedron*, **20**, 2279 (1964); M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, Z. Maksimović, D. Jeremić, Lj. Lorenc, R. I. Mamuzić, *Ibid.*, **21**, 2799 (1965); M. Lj. Mihailović, R. I. Mamuzić, Lj. Žigić-Mamuzić, J. Bošnjak, Ž. Čeković, *Ibid.*, **23**, 215 (1967)
25. V. Spéziale, *Ph. D. Thesis*, Paul Sabatier University, Toulouse, France, 1978, pp. 98, 174, 175

CARBOXYLIC ACIDS ISOLATED FROM AQUEOUS EXTRACTS
OF ALEKSINAC OIL SHALE

LIDIJA J. JOVANOVIĆ, MILICA V. ĐURIČIĆ, DRAGOMIR K. VITOROVIĆ*

University of Belgrade, Belgrade, Yugoslavia
and

BRIAN D. ANDRESEN and KLAUS BIEMANN

*Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology,
Cambridge, Mass., U.S.A.*

(Received 8 November 1979)

Water extracts from raw Aleksinac (Yugoslavia) shale and bitumen free Aleksinac shale were investigated. Both extracts were found to contain aliphatic straight-chain dicarboxylic acids, benzene mono-, di-, and tricarboxylic acids along with hydroxy- and methyl-substituted benzoic acid derivatives. Naphthalene tricarboxylic acids were also found in each sample. The composition of water-extractable acids obtained from Aleksinac shale are compared to the acids obtained from the bitumen extract of the same shale and to the acids obtained after degradation of the corresponding Aleksinac shale kerogen. The results suggest that water soluble extracts of raw shale seem to yield the same information concerning the „structure“ of the corresponding kerogen as the information obtained from time-consuming exhaustive kerogen degradation experiments.

In geochemical studies of the organic constituents of ancient sediments, some investigators have been concerned with the composition of the bitumen portion, easily extracted with organic solvents, while others focus attention on the chemical composition of kerogen, the insoluble part of sediments.

For the study of the structure of kerogen, the preparation of a kerogen concentrate is an important step, since the sample contains proportionally more organic material as compared to raw shale. The kerogen thus obtained has been shown by various degradative studies to be a highly complex macromolecular structure.

Organic extracts of various geolipid fractions were the subject of many recent investigations, while little attention has been devoted to the water soluble components, usually discarded during the demineralization of various shales.

In a previous paper¹ attention was drawn to the fact that during the preparation of the kerogen concentrate from shales, small amounts of organic material (neutral, acidic as well as basic) were taken up by an aqueous solution. The composition of these extracts was shown by gas chromatography to be very complex and data suggested that they might represent a structurally and genetically significant part of shales. It was concluded that these organic substances might originate mainly from the benzene-methanol insoluble material. No identification of the components was given.

* Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

In order to obtain more information concerning the chemical nature of water soluble substances of shales, and to compare the solubility of organic material of shales in water before and after the extraction of bitumen, a comparative study of water extracts from raw Aleksinac shale as well as bitumen free shale was undertaken.

The yield of organic, water soluble material, obtained from the two different samples was similar and corresponded to 0.24% and 0.26% of the total organic material respectively, and appeared to be very complex in composition.

Both water extracts contained aliphatic straight-chain dicarboxylic acids, benzene mono-, di-, and tricarboxylic acids, as well as their hydroxy and methyl derivatives. Naphthalene mono- and dicarboxylic acids, as well as their hydroxy- and methyl derivatives and naphthalene tricarboxylic acids were also present.

In the course of this work, a striking similarity between the chemical nature of the water soluble organic material of shale and that of the oxidative degradation products of macromolecular kerogen was noted. This relationship might indeed be useful in the study of other kerogens.

EXPERIMENTAL

The experiments were carried out in two parts.

Experiment I was carried out with a sample of raw Aleksinac shale, a Miocene lake sediment, which contained 25% of organic matter by weight. Powdered (-100 mesh) dry shale (200 g) was extracted with water in three steps. In each step one liter of redistilled water was used. The mixture was constantly stirred at 80° for 100 hours.

After the extraction with water, the remaining shale was removed by filtration and washed with redistilled water. The aqueous extracts were combined and concentrated to 500 ml under reduced pressure. The resulting yellow-orange solution was acidified and extracted with ether, whereby 120 mg (0.24% of total organic matter of the shale) were obtained. The acids obtained after separation in the usual way, appeared to be the main portion of the extract (77.50%); they were methylated with diazomethane and analyzed.

Experiment II was performed with 122 g of the same sample of dry Aleksinac shale, previously extracted with benzene-methanol 1:1 for 100 hours. The organic solvent soluble portion corresponded to 4.57% (by weight) of the total organics in the shale. The resulting bitumen-free shale was then extracted with water and the water soluble components isolated as described in Experiment I, whereby 78 mg (0.26% of the total organic matter of the shale) resulted, 95.30% of which were acids. The acidic fraction was then methylated with diazomethane and analyzed.

The methyl esters were analyzed using a gas chromatograph - mass spectrometer - computer system². It consisted of a Perkin-Elmer 900 gas chromatograph, with a 1.8m x 3mm stainless steel column, packed with 3% OV-1 on Chromosorb W, interfaced via a glass frit to an Hitachi-Perkin-Elmer RMU 6L single focusing mass spectrometer. Data acquisition and processing were provided by an IBM 1800 computer.

Working conditions for GC were: temperature program in Experiment I 60-300°, 8°/min, and in Experiment II 25-300°, 8°/min. Carrier gas: helium, with a flow rate of 20 ml/min.

Mass spectra were recorded in 4 second intervals (up to 400 scans) continuously throughout the entire gas chromatographic run. Immediately following data acquisition, a total ionization plot, corresponding directly with the gas chromatographic trace, was generated by the computer (Figure 1 and 2). This plot was then used to correlate the mass spectra, obtained during the run, with their corresponding gas chromatographic peak.

High resolution mass spectrometry, using a Dupont CEC 21-110 double focusing instrument, was employed when necessary to provide elemental composition data for the identification of some of the compounds found in the complex mixtures. Working conditions: ionizing potential 70 eV; ionizing current 400 nA; accelerating potential 8 kV; photoplate Ilford Q-2.

**RAW SHALE
TOTAL IONIZATION PLOT**

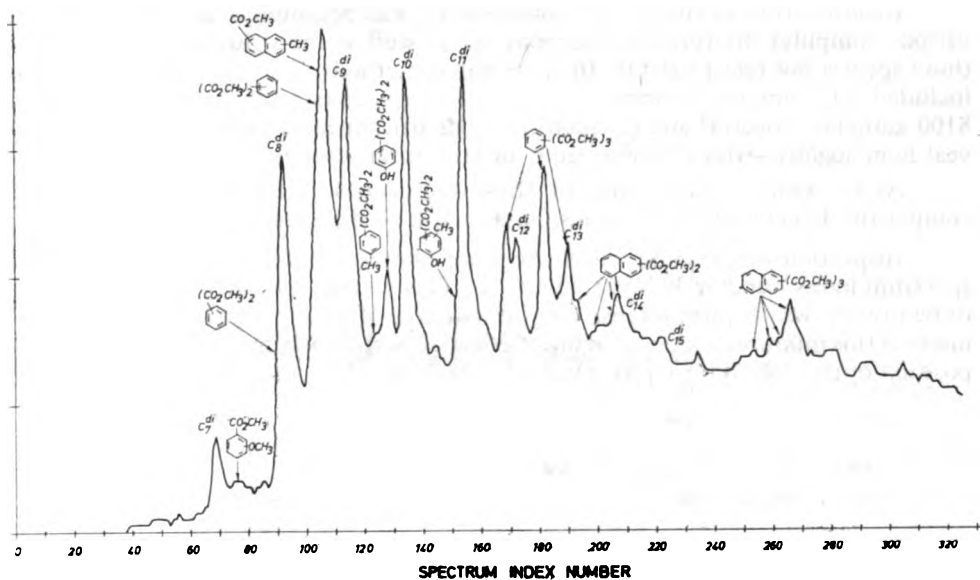


Fig. 1. Total ionization plot of the methylated products obtained from the aqueous extract of raw powdered shale.

**BITUMEN-FREE SHALE
TOTAL IONIZATION PLOT**

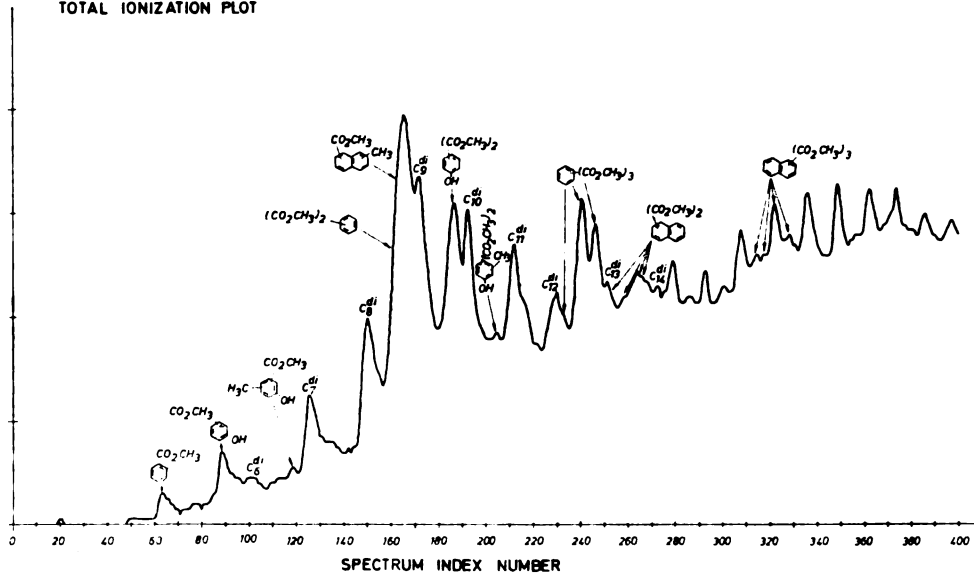


Fig. 2. Total ionization plot of the methylated products obtained from the aqueous extract of bitumen free shale.

RESULTS AND DISCUSSION

Identification of individual components was accomplished with the aid of various computer interpretative techniques, as well as individual interpretation of those spectra not recognized by the automated methods. The computer techniques included: (1) computer comparison of unknown spectra with a collection of over 8100 authentic spectra³ and (2) plotting of significant mass chromatograms⁴ to reveal homologous series of compounds or structural isomers.

As an example of the utility of these techniques, the identification of one component detected in the aqueous extracts will be discussed briefly.

Inspection of the mass chromatograms showed an interesting pattern from spectrum index number 300-340 (Figure 3). This pattern indicates four compounds to be present which form intense ions at m/e 271. High resolution mass spectrometry of this mixture, fractionated into the source of the instrument, revealed the composition of this ion to be $C_{15}H_{11}O_5^+$ (m/e 271.0598). Also an ion of the composition

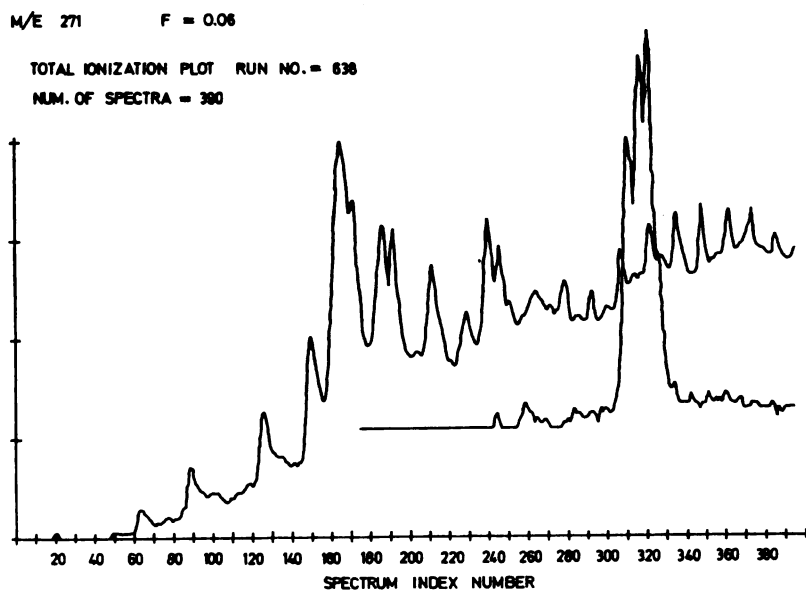


Fig. 3. Total ionization plot of bitumen free shale on which mass chromatogram of m/e 271 (offset vertically) has been superimposed.

$C_{16}H_{14}O_6^+$ (m/e 302.0812), associated with these low resolution spectra (Figure 4) was noted. Elemental composition formally corresponded to naphthalene tricarboxylic acid esters. Although the four maxima seen in the above mass chromatogram seem to indicate four isomers, the data does not allow assignment of the position of the ester groups on the ring. However, one may gain some insight into the position of the various ester groups on the ring by a comparison of the relative intensity between the molecular ions and their corresponding base peak ion. In Fig. 5, a comparison between the relative intensity of the molecular ion (m/e 302) and the base peak ion (m/e 271) is shown for a portion of the run. As can be seen from the Figure,

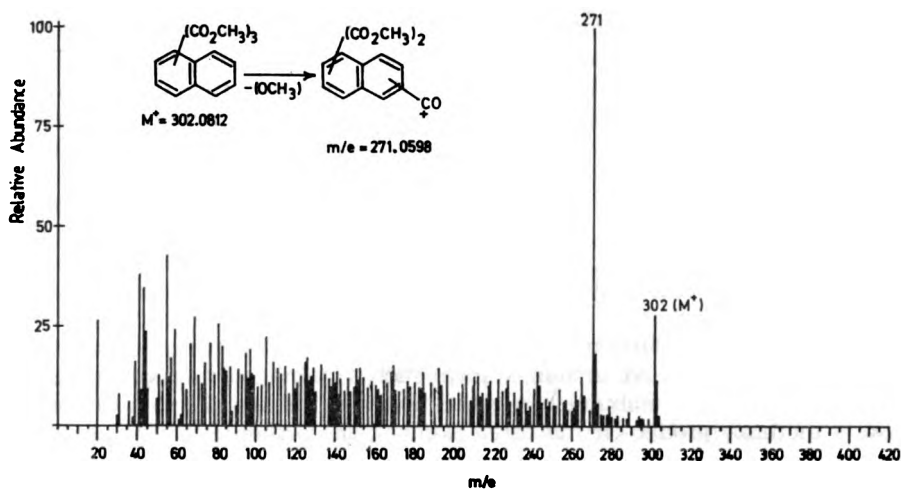


Fig. 4. Mass spectrum of one the naphthalene tricarboxylic acid methyl esters (isomer 3, scan index number 323).

each isomer possesses a different intensity ratio between the $M-31$ ion and molecular ion. If one then measures the ratio between the relative intensity of the molecular ion and the relative intensity of the $M-31$ ion, "relative intensity ratios" (RI-ratio) will be obtained. The RI-ratio of the unknown in comparison to the RI-ratio obtained from known isomers of similar structure, might then give some insight into the general position of the ester groups on the naphthalene ring for the four different isomers.

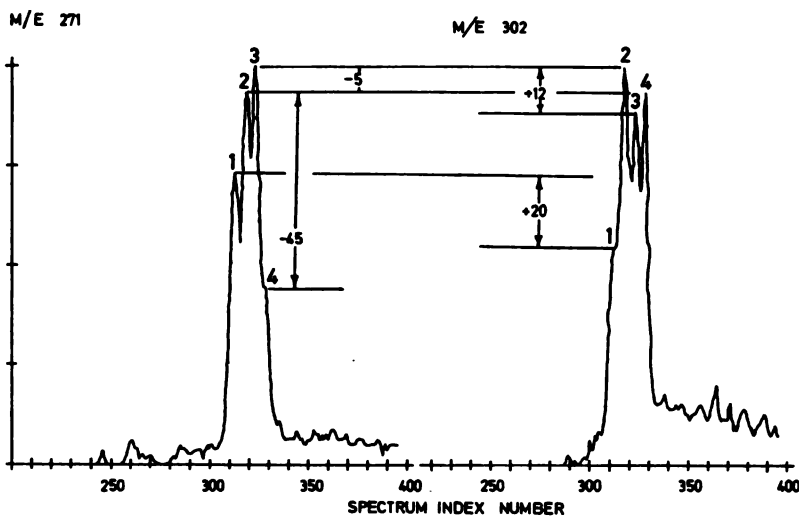
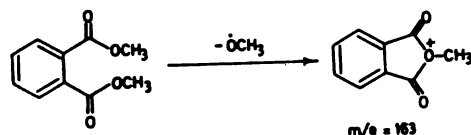


Fig. 5. Mass plots for the molecular ion and $M^+ - 31$ ion of naphthalene tricarboxylic acid methyl esters. For the sake of clarity, the plot of m/e 302 is normalized relative to the mass chromatogram of m/e 271.

The dimethyl esters of 1,2-, 1,3-, and 1,4- benzene dicarboxylic acids yield relative molecular ion intensities of 8.1%, 23.1%, and 24.0%, respectively. The low relative intensity of the molecular ion for the ortho-derivative is rationalized by the facile loss of the $-\text{OCH}_3$ group and the formation of a 5-membered ring which stabilizes the new ion at m/e 163 through charge delocalization.



The 1,3- and 1,4-dicarboxylates (dimethyl isophthalate and dimethyl terephthalate, respectively) are unable to form such a stabilized ring system and thus exhibit a relatively higher abundance of the molecular ion as well as a lower tendency to lose a methoxy group. Of the three isomers, the ortho-derivative possesses an RI-ratio of $8.1/100=0.081$, while the corresponding values of the meta- and para-derivatives are 0.23 and 0.24, respectively. For the methyl ester of 2,6-naphthadioate an RI-ratio of 0.66 was found. One can then use such intensity ratios to differentiate between esters capable of forming a cyclic oxonium ion and those that are not.

The ratio of the abundance of the ion m/e 271 and 302 at spectrum index number 312, 318, 323, and 328 (isomers 1, 2, 3, and 4, respectively) were compared from the raw intensity data. The resulting values (RI-ratios) are summarized in Table I, while Fig. 5 displays graphically the relative intensities of these two ions in the form of their mass chromatograms (it is to be noted that for the sake of comparison, the plot of m/e 302 is normalized relative to the ion of m/e 271).

TABLE I. *Relative intensity of the molecular ion vs. the $M^+ - 31$ ion in the isomeric tricarbomethoxy naphthalenes.*

Isomer	Spectrum index number	Normalized intensities		RI-ratio ($I_{M^+}/I_{M^+ - 31}$)
		m/e 271	m/e 302	
1	312	100	25.40	0.254
2	318	100	31.22	0.312
3	323	100	30.51	0.305
4	328	100	71.26	0.713

Table I shows that the RI-ratio of the isomers 1, 2, and 3 are much lower than that of isomer 4. The RI-ratio for this isomer comes closer to that of the authentic 2,6-dimethyl naphthalate which was found to have an RI-ratio of 0.66. Thus, these data indicate that isomers 1, 2, and 3 seem to have substituents in the 1,2-, 2,3- or in the 1,8-positions (i.e. are capable of forming cyclic ions similar to the 1,2-dimethyl benzoate), while isomer 4 does not.

Detailed interpretations of the remaining data revealed the presence of a series of aromatic esters, some bearing free hydroxyl and methyl groups as opposed to the methoxy esters (Table II). These conclusions concerning the free hydroxyl groups on the aromatic ring are based on the fact that the higher homologs (containing one additional CH_2) possess longer GC retention times. These findings are

also supported by other evidence⁵ pointing out that the phenolic functionality of hydroxy bearing aromatics is not methylated under similar condition using diazo-methane in ether.

The total ionization plots (computer generated gas chromatograms) for the esters obtained from the aqueous extracts of the raw shale and the bitumen-free shale are shown in Figs 1 and 2, respectively. The major components are identified and results summarized in Table II. For the sake of comparison, Table II also includes the identification of acidic products, extractable with benzene and those compounds extractable with benzene-methanol (1:1)⁵, from the same Aleksinac shale sample, as well as the acids obtained by stepwise oxidative degradation (alkaline permanganate) of kerogen from the same shale⁶.

The data presented in Figs 1 and 2, and also Table II, indicate that the main components isolated from water extracts appeared to be aliphatic straight chain dicarboxylic acids, aromatic (benzene and naphthalene) mono-, di-, and tricarboxylic acids as well as some of their hydroxy- and methyl-derivatives.

TABLE II. Acidic products isolated by extraction and oxidative degradation of Aleksinac shale

Products identified	Water extract (raw shale)	Water extract (bitumen free shale)	Benzene-methanol extract and benzene extract	Oxidative degradation products
<i>Aliphatic acids</i>				
Sat. unbranched monocarboxylic	—	—	C ₆ — C ₁₂	C ₈ — C ₂₆
Sat. monocarboxylic hydroxy	—	—	—	—
Sat. unbranched dicarboxylic	C ₇ — C ₁₅	C ₆ — C ₁₄	C ₆ — C ₁₉	C ₂ — C ₁₉
Gamma lactones	—	—	C ₇ — C ₁₅	—
Isoprenoid sat. monocarboxylic	—	—	—	—
<i>Aromatic acids</i>				
Monocarboxylic	—	benzoic	benzoic	benzoic
—	—	—	Me-benzoic	—
—	—	—	di-Me-benzoic	—
methoxy-benzoic	—	—	methoxy-benzoic	—
—	—	Me-hydroxy-benzoic	—	—
—	—	hydroxy-benzoic	hydroxy-benzoic (2)	—
—	—	—	naphthoic (2)	—
Me-naphthoic	—	Me-naphthoic	Me-naphthoic	Me-naphthoic
Dicarboxylic	benzene (2)* Me-benzene hydroxy-benzene Me-hydroxy-benzene naphthalene (2)	benzene (2) — hydroxy-benzene Me-hydroxy-benzene naphthalene (4)	benzene Me-benzene (2) — — naphthalene (2) benzene	benzene — — — — benzene (3)
Tricarboxylic	benzene (3) naphthalene (4)	benzene (3) naphthalene (4)	— —	— —
Tetracarboxylic	—	—	—	benzene
Heterocyclic	—	—	—	furan carboxylic

* Numbers in parentheses indicate the number of isomers

The compounds extracted with water from bitumen-free shale are very similar to the compounds isolated from the raw shale. These findings suggest that the acids were present as salts in both instances.

It seems that in the aqueous extracts aromatic and dicarboxylic aliphatic acids predominate, while aliphatic monocarboxylic acids are absent. On the other hand, aliphatic monocarboxylic acids are present in the bitumen and in the oxidative degradation products of kerogen. This indicates that these acids were present in the shale as free acids rather than salts, being only slightly soluble in water, but very soluble in organic solvents. The same conclusion can be drawn from the absence of gamma-lactones, identified in the bitumen portion⁵ but not in the aqueous extracts of the raw shale.

Comparison of the chemical nature of water extractable acids, with the acids obtained from the bitumen part of Aleksinac shale, and the degradation products of the corresponding kerogen, leads to several significant conclusions. All four samples contain the same type of aromatic and dicarboxylic acids. These findings suggest that the soluble products represent the result of natural oxidation of kerogen over geological time by molecular oxygen or minerals in a higher oxidative state. The retention of phenolic aromatic acids, which are absent in the more drastic oxidation of kerogen, carried out in the laboratory, are in agreement with this proposal⁷. Alternatively, the soluble acids may represent the oxidation products of a precursor which escaped condensation or polymerization and remained as monomer, susceptible to slow oxidation and thus leading to the same products also produced in the more drastic oxidation of the kerogen itself.

A simple analogy can be seen in synthetic polystyrene. For it is known⁸ that after polymerization some monomers may still be unbonded or joined only into short chains. These compounds then migrate to the surface of the polystyrene and at this point could be oxidized by some natural phenomena into their corresponding benzoic acids. Analysis of these products would then serve to give some insight as to the chemical nature of the polymer.

It appears from this work that the water soluble extracts of raw shale may produce about as much information concerning the chemical nature ("structure") of the corresponding kerogen, as stepwise chemical oxidation, a time-consuming, tedious degradation experiment.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Mrs Theresa Mislick and Mrs Shirley Sze for the high resolution mass spectra. This work was supported in part by a NASA Research Grant (22-009-005). One author (B.D.A.) was supported in part by a National Institute of Health Training Grant (No. GM-0523). This work was supported in part by the Research Fund of the S.R. Serbia (Yugoslavia).

ИЗВОД

КАРБОНСКЕ КИСЕЛИНЕ ИЗОЛОВАНЕ ИЗ ВОДЕНИХ ЕКСТРАКТА
АЛЕКСИНАЧКОГ ШКРИЉЦА

ЛИДИЈА Ј. ЈОВАНОВИЋ, МИЛИЦА В. ЂУРИЧИЋ И ДРАГОМИР К. ВИТОРОВИЋ

Универзитет у Београду, Београд

И

БРАЈАН Б. АНДРЕСЕН И КЛАУС БИМАН

*Хемијско одељење Масачусетског института за технологију,
Кембриџ, Масачусетс, САД*

Проучавани су водени екстракти сировог алексиначког шкриљца и алексиначко шкриљца из којег је битумен претходно одвојен. Нађено је да оба екстракта садрже алифатичне дикарбонске киселине нормалног низа, бензол моно-, ди- и трикарбонске киселине као и њихове хидрокси- и метил-супституисане деривате. У оба узорка су нађене и нафталин-трикарбонске киселине. Киселине из водених екстракта алексиначког шкриљца упоређене су са киселинама које су идентификоване у битумену истог шкриљца и са киселинама добиеним оксидативном деградацијом керогена алексиначког шкриљца. Резултати указују на то да би се испитивањем воденог екстракта могле добити такоређи исте информације о „структури“ одговарајућег керогена као и на основу оксидативне деградације керогена која захтева много више времена.

(Примљено 8. новембра 1979)

REFERENCES

1. D.K. Vitorović, M.V. Đuričić, and L.J. Jovanović, *An. Acad. Brazil. Cienc.*, **46**, 57 (1974)
2. R.A. Hites and K. Biemann, *Anal. Chem.*, **40**, 1217 (1968)
3. H.S. Hertz, R.A. Hites and K. Biemann, *Ibid.*, **43**, 681 (1971)
4. R.A. Hites and K. Biemann, *Ibid.*, **42**, 855 (1970)
5. H.S. Hertz, B.D. Andresen, M.V. Đuričić, K. Biemann, M.M. Šaban and D.K. Vitorović, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1687 (1973)
6. M.V. Đuričić, D.K. Vitorović, B.D. Andresen, H.S. Hertz, R.C. Murphy, G. Preti and K. Biemann, „*Advances in Organic Geochemistry 1971*“, edited by H.R.v. Gaertner and H. Wehner, Pergamon Press, Oxford, p. 305
7. W.A. Bone, L.G.B. Parson, R.H. Sapiro and C.M. Grocock, *Proc. Roy. Soc.*, **A148**, 492 (1953)
8. A.I. Vogel, „*Quantitative Inorganic Analysis*“, III Ed., London 1961, p. 711.

FLAVONOLS FROM *ARTEMISIA ANNUA* L.

DRAGOSLAV JEREMIĆ, MILUTIN STEFANOVIĆ, DEJAN ĐOKOVIĆ,
and SLOBODAN MILOSAVLJEVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550,
YU-11001 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

(Received 4 September 1979)

The identification of two isomeric *tetra*-O-methylquercetagetins (*i.e.* 3, 6, 7, 3'-*tetra*-O-methyl-5, 4' -dihydroxyflavone and 3, 6, 7, 4' -*tetra*-O-methyl-5, 3' -dihydroxyflavone) isolated from domestic *Artemisia annua* L. is reported.

As a continuation of our study¹ concerning constituents of domestic *Artemisia annua* L., a chloroform extract of the powdered plant² was chromatographed on a silica gel column, eluting with benzene and chloroform. Yellow crystalline compounds *1* and *2* were isolated as consecutive fractions from the chloroform eluate and recrystallized from methanol.

Compounds *1* and *2* exhibited identical molecular formulas (C₁₉H₁₈O₈) and very similar spectra, typical for flavonol derivatives (see Table). Four methoxy singlets and two one-proton signals originating from phenolic hydroxyls in the ¹H NMR spectra of *1* and *2* indicated isomeric *tetra*-O-methyl-dihydroxyflavone structures. At the same time, the occurrence of ¹H NMR signals (ABX pattern) characteristic for three protons of a 1,2,4-trisubstituted benzene ring was in accordance with a 3',4'-disubstitution pattern for both isomers. Moreover, the presence of two UV bands in the region 240-280 nm (the so-called Bands IIa and IIb)³ afforded an additional evidence for the 3',4' — disubstitution. The remaining ¹H NMR signal, *i.e.* the one-proton singlet, occurring at the same chemical shift (6.52 δ) in the spectra of *1* and *2*, assigned to an isolated H-8,⁴ revealed a 3,5,6,7-substitution pattern (identical for the isomers). This, together with the evidence quoted so far, enabled the assumption of *tetra*-O-methylquercetagetin structures (*i.e.* 3,5,6,7,3',4'-substitution pattern) for the flavonols *1* and *2*.

A low-field hydroxyl NMR signal (at 12.60 and 12.65 δ in *1* and *2* respectively), readily assigned as 5-OH, and the observed bathochromic shift of the longer-wavelength UV band (the so-called Band I)³ which appeared upon addition of AlCl₃ (Δ = 32 and 30 nm in *1* and *2* respectively), enabled a 5-substituent to be unambiguously assigned as the hydroxyl group.

In order to check whether the remaining hydroxyl group was attached to C-3 (as it was claimed previously for the related quercetagetin analogue isolated from the same plant)¹⁰, the reagent ZrOCl₂, known to cause much bigger bathochromic shifts of Band I in the UV spectra of 3,5-dihydroxy- (Δ ≈ 100 nm) in comparison to those of 3-O-alkyl-5-hydroxyflavones (Δ ≈ 50 nm)^{5,6}, was applied. Measured ZrOCl₂ shifts of 36 and 34 nm in *1* and *2* respectively, fitted to the 3-O-methyl-5-hydroxy-substitution pattern.

At the same time, a large bathochromic shift ($\Delta = 53$ nm) of Band I, without a decrease in intensity, in the UV spectrum of *1*, after the addition of the methanolic NaOMe solution, was in accordance with the second hydroxyl being attached

TABLE

	1 n.p. 182-4 ^o , 61.19% C, 5.03% H	2 n.p. 186-8 ^o , 61.18% C, 4.79% H
UV: λ_{\max} [nm] (log ϵ)	MeOH : 256(4.20), 272(4.17), 348(4.30) +AlCl ₃ : 380($\Delta=32$) [*] +AlCl ₃ /HCl : 366($\Delta=18$) [*] +ZrOCl ₂ : 384($\Delta=36$) [*] +ZrOCl ₂ / citric ac. : 365($\Delta=17$) [*] +NaOMe : 274(4.31), 401(4.36), ($\Delta=53$) [*] +NaOAc : 416($\Delta=68$) [*]	254(4.29), 273(4.24), 345(4.35) 375($\Delta=30$) [*] 365($\Delta=20$) [*] 379($\Delta=34$) [*] 363($\Delta=18$) [*] 274(4.45), 380(4.09), ($\Delta=35$) [*] 345($\Delta=0$) [*]
IR(KBr): ν_{\max} [cm ⁻¹]	3390, 1665, 1101, 1069, 1033, 1008, 988	3440, 1665, 1098, 1068, 1028, 1002, 978
MS: m/e(X)	374(M ⁺ ,100), 359(60), 331(13)	374(M ⁺ ,100), 359(53), 331(11)
¹ H 90 MHz NMR(CDCl ₃): [δ]	3.87(3H,s), 3.96(3H,s) } 4xOMe 3.98(3H,s), 4.01(3H,s) } ~ 6.00(1H, exc.D ₂ O) 4'-OH 12.60(1H, exc.D ₂ O) 5-OH 6.52(1H,s) 8-H 7.07(1H,dxd,J ₁ ² 8 Hz, J ₂ ² 0.5 Hz) 5'-H 7.70(1H,dxd,J ₁ ² 8 Hz, J ₂ ² 2.3 Hz) 6'-H 7.73(1H)** 2'-H	3.89(3H,s), 3.94(3H,s) } 4xOMe 3.96(3H,s), 4.00(3H,s) } ~ 5.50(1H, exc.D ₂ O) 3'-OH 12.65(1H, exc.D ₂ O) 5-OH 6.52(1H,s) 8-H 6.91(1H,dxd,J ₁ ² 8 Hz, J ₂ ² 0.5 Hz) 5'-H 7.75(1H,dxd,J ₁ ² 8 Hz, J ₂ ² 2.3 Hz) 6'-H 7.70(1H)** 2'-H
¹ H 60 MHz NMR: δ_{OMe}	(C ₆ D ₆ /CDCl ₃ =4/1) 3.42, 3.44, 3.73, 3.90	(C ₆ D ₆ /CDCl ₃ =3/1) 3.45, 3.51, 3.77, 3.89

* Bathochromic shift of Band I

** Superimposed with the 6'-H signal

to C-3', thus leading to the structure of 3,6,7,3'-tetra-O-methyl-5,4'-dihydroxyflavone (known as *chryso splenetin*, 182-3^o)⁷. The presence of a 4'-OH group in *1* was also confirmed by a large bathochromic shift ($\Delta = 68$ nm) of the same band after addition of NaOAc.

However, the NaOMe-induced bathochromic shift of Band I ($\Delta = 35$ nm) followed by a pronounced decrease in the intensity, and the absence of any NaOAc-induced shift in the UV spectrum of 2, excluded a possibility of 7-OH (and also 4'- and 3-OH) substitution. A large upfield shift of two methoxy singlets (to 3.45 and 3.57 δ) in the presence of benzene (compared to those in the CDCl_3 spectrum), measured in the ^1H NMR spectrum of the isomer 2, was entirely consistent with the presence of 4'- and 7-methoxy groups⁸, i.e. 3,6,7,4'-tetra-O-methyl-5,3'-dihydroxyflavone structure (known as *casticin*, 186-7°)⁹. This is based on the fact⁸ that the methoxy groups in the flavonoid derivatives (especially those attached to 5-, 7-, 2'-, and 4'-positions) exhibit large positive shifts [$\Delta = \delta(\text{CDCl}_3) - \delta(\text{C}_6\text{D}_6) \approx 0.5$ to 0.8 ppm] in the absence of OMe and OH substituents *ortho* to these groups. In contrast, OMe groups C-3, or those flanked by two *ortho*-OMe functions (or one *ortho*-OH and one *ortho*-OMe) show small positive or negative shifts.

It should also be noted that the benzene-induced upfield shifts (to 3.42 and 3.44 δ) were observed for 3'- and 7-OMe groups of the compound 1.

The comparison of the spectral data of 1 and 2 to those (although not obtained under the same conditions) concerning *chryso-splenetin*⁷ and *casticin*⁹, and also their 7-glucosido-analogues (*jacein* and *centaurein* respectively)¹⁰ afforded an additional confirmation of the proposed structures.

EXPERIMENTAL

^1H NMR spectra: Varian spectrometers A-60A (60 MHz) and EM-390 (90 MHz), Mass spectra: A Varian-Atlas MAT CH-5 spectrometer, IR spectra: A Perkin-Elmer Grating Spectrophotometer, Model 337, UV spectra: A Varian SuperScan 3, UV-VIS Spectrophotometer. The UV samples were dissolved in methanol (for UV spectroscopy, Fluka). Sodium methoxide and aluminium chloride (anh. reagent grade) were used as methanolic solutions, prepared using the standard procedure³. Zirconium oxychloride ($\text{ZrOCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, *p. a.* for chromatography) and sodium acetate (anh. reagent grade) were used as solids.

Isolation of 3,6,7,3'-tetra-O-methyl-5,4'-dihydroxyflavone (1) and 3,6,7,4'-tetra-O-methyl-5,3'-dihydroxyflavone (2). - The chloroform extract of the powdered *Artemisia annua* L. (2 kg of inflorescentiae), worked up in the usual manner², was chromatographed on a silica gel column, starting elution with benzene chloroform (containing ca. 0.1% of methanol) (95/5) and gradually increasing the percentage of chloroform. Yellow crystalline compounds 1 and 2 (45 and 40 mg respectively) were isolated as consecutive fractions from the chloroform eluate. The spectral data, melting points and percentages of C and H, concerning the analytical specimens of 1 and 2 (obtained by recrystallization from methanol) are listed in the Table.

Acknowledgement. The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support.

ИЗВОД

ФЛАВОНОЛИ ИЗ БИЉНЕ ВРСТЕ *ARTEMISIA ANNUA* L.

ДРАГОСЛАВ ЈЕРЕМИЋ, МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ, ДЕЈАН ЂОКОВИЋ и
СЛОБОДАН МИЛОСАВЉЕВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду
и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Описани су изоловање и идентификација два изомерна флавонола из домаће биљке *Artemisia annua* L. На основу ултраљубичастих, инфрацрвених, ^1H NMR и масених спектара издвојена једињења су окарактерисана као: 3,6,7,3'-тетра-О-метил-5,4'-дихидроксифлавонол и 3,6,7,4'-тетра-О-метил-5,3'-дихидроксифлавонол.

(Примљено 4. септембра 1979)

REFERENCES

1. a) D. Jeremić, A. Jokić, A. Behbud, M. Stefanović, *Tetrahedron Letters*, **32**, 3039 (1973); b) D. Jeremić, A. Jokić, A. Behbud, M. Stefanović, presented at the 8th. *Int. Symp. on Chemistry of Natural Products*, New Delhi, 222 (1972); c) M. Đermanović, A. Jokić, S. Mladenović, M. Stefanović, *Phytochemistry*, **14**, 1873 (1975)
2. M. Stefanović, A. Jokić, A. Behbud, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **37**, 463 (1972)
3. T. J. Mabry, K. R. Markham and B. Thomas, „*The Systematic Identification of Flavonoids*“ Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1970, pp. 35-61
4. *Ibid.*, pp. 253-273
5. E. P. Kemertalidze, V. P. Georgievski, „*Fiziko-khimicheskie Metody Analiza Nekotorykh Biologicheskii Aktivnykh Veshchestv Rastitel'nogo Proiskhozhdeniya*“, izdatelstvo „Metsniereba“ Tbilisi 1976, pp. 119-121
6. M. N. Zaprometov, „*Osnovy Biokhimii Fenolnykh Soedineni*“, „Vysshaya shkola“, Moskva 1974, pp. 83-89
7. a) K. Fukui, T. Matsumoto, S. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1398 (1969); b) M. Hensch, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta*, **55**, 1610 (1972)
8. R. G. Wilson, J. H. Bowie, D. H. Williams, *Tetrahedron*, **24**, 1407 (1968)
9. I. Bilić, J. Bergant-Dolnar, R. A. Morton, *J. Chem. Soc.*, 2523 (1961)
10. *Ref. 3*, pp. 88-89.

TRITERPENE ALCOHOLS IN SOME VEGETABLE OILS

MILAN BASTIĆ, LJUBICA BASTIĆ, and JOVAN A. JOVANOVIĆ*

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University,
Belgrade, and Yugoslav Institute of Meat Technology, Belgrade*

(Received 10 October 1979)

The unsaponifiables from vegetable oils were divided into a triterpene alcohol fraction and 4 other fractions by thin-layer chromatography^{1,2}. Sunflower, rapeseed, pumpkin seed, olive, and soybean oils were analysed by gas-liquid chromatography and combined gas-liquid chromatography - mass spectrometry. Among the known triterpene alcohols 4 components have been found which were hitherto unidentified in triterpene alcohol fractions of vegetable oils: 8-lanosten-3- β -ol (in rapeseed oil), lanosterol (in olive oil), parkeol, and 24-methyl-9(11), 24(28)-lanostadiene-3 β -ol (in pumpkin seed oil).

The unsaponifiables from vegetable oils were divided into five fractions: 1. hydrocarbons and weakly polar unsaponifiables, 2. tocopherols, 3. triterpene alcohols, 4. 4-methylsterols, and 5. sterols. In our previous studies the compositions of fractions 1 and 5 were determined^{1-3,15}. The present paper deals with the composition of the fraction of triterpene alcohols (4,4'-dimethylsterols). Recently the structure of some triterpene alcohols has been determined in various vegetable oils⁴⁻¹³.

Identification of the following components was accomplished by comparison with standards and GC and GC-MS-C evidences: cycloartanol, β -amyrine, α -amyrine, butyrospermol, cycloartenol, 24-methylenecycloartanol and lanosterol.

Numerous components of the fraction of triterpene alcohols still remained unidentified.

The following terms used in this work have the meaning as follows: Cycloartenol = 9,19-cyclo-5 α -lanost-24-en-3 β -ol, Cycloartanol = 9,19-cyclo-5 α -lanostan-3 β -ol; 24-methylenecycloartanol = 24-methylene-9,19-cyclo-5 α -lanostan-3 β -ol, Butyrospermol = 5 α -eupha-7,24-dinene-3 β -ol, Lupeol = 5 α -lup-20(29)-en-3 β -ol, Parkeol = 5 α -lanosta-9(11),24-diene-3 β -ol; β -amyrine = 5 α -olean-12-en-3 β -ol; α -amyrine = 5 α -ursan-12-en-3 β -ol; Lanosterol = 5 α -lanosta-8,24-diene-3 β -ol.

EXPERIMENTAL

Materials and experimental procedure (saponification, thin-layer chromatography, gas-liquid chromatography and combined gas-liquid chromatography-mass spectrometry-computer) were identical to those described in the previous papers^{14,16}.

In sunflower, rapeseed, olive, and pumpkin seed oils the triterpene alcohol fraction was separated from the 4-methylsterol fraction. With the soybean oil both groups of compounds

* Address for correspondence: Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

were analysed together. In the case of rapeseed and olive oils the gas chromatography and the combined GC-MS-C were done on TMS-derivatives of the triterpene alcohol fraction because a better separation was necessary for interpretation.

Authentic specimens of butyrospermol, cycloartenol, lupeol, cycloartanol, 24-methylenecycloartanol, α -amyrine, β -amyrine were supplied by prof. T. Matsumoto (College of Science and Technology, Nihon University, Japan).

RESULTS AND DISCUSSION

Triterpene alcohols of rapeseed oil

Figure 1 shows the gas chromatogram of TMS-derivatives of a TLC fraction obtained on the capillary column SE-30 (30 m). Previous works showed in rapeseed oil following alcohols: cycloartanol¹⁰, cycloartenol^{5,7,10}, 24-methylenecycloartanol^{5,10,16}, α -amyrine^{5,16}, β -amyrine^{5,10,16}, butyrospermol^{7,16}, and lupeol¹⁶.

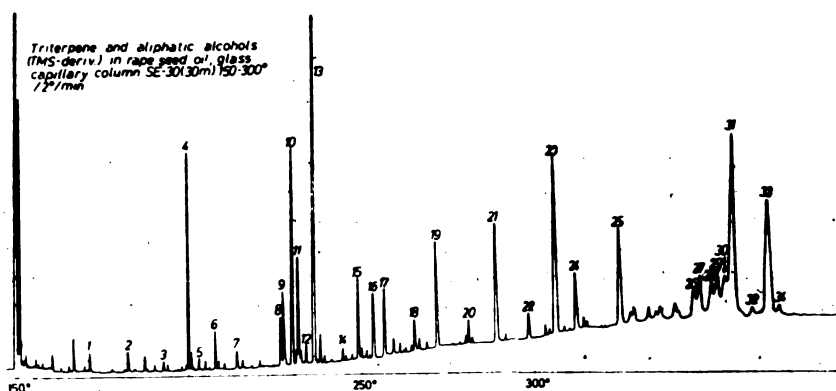


Fig. 1. Gas chromatogram of triterpene and aliphatic alcohols (TMS derivativ.) in rapeseed oil. 1. prim.- n - $C_{12}H_{25}OH$; 2. prim.- n - $C_{13}H_{27}OH$; 3. prim.- n - $C_{14}H_{29}OH$; 4. Hexahydrofarnesylacetone; 5. prim.- n - $C_{15}H_{31}OH$; 6. Unidentified; 7. prim.- n - $C_{16}H_{33}OH$; 8. Unidentified; 9. Unidentified; 10. Unidentified; 11. Unidentified; 12. prim.- n - $C_{18}H_{37}OH$; 13. Phytol; 14. prim.- n - $C_{19}H_{39}OH$; 15. Unidentified; 16. prim.- n - $C_{20}H_{41}OH$; 17. Unidentified; 18. Unidentified; 19. prim.- n - $C_{22}H_{45}OH$; 20. prim.- n - $C_{23}H_{47}OH$; 21. prim.- n - $C_{24}H_{49}OH$; 22. prim.- n - $C_{25}H_{51}OH$; 23. prim.- n - $C_{26}H_{53}OH$; 24. prim.- n - $C_{27}H_{55}OH$; 25. prim.- n - $C_{28}H_{57}OH$; 26. 8-Lanosten-3 β -ol; 27. Butyrospermol; 28. β -Amyrine; 29. prim.- n - $C_{30}H_{61}OH$; 30. α -Amyrine; 31. Cycloartenol; 32. Unidentified; 33. 24-methylenecycloartanol; 34. Lupeol.

Peaks 27, 28, 30, 31, 33 and 34 were identified on the basis of their mass spectra and same GC-indices with authentic samples as butyrospermol, β -amyrine, α -amyrine, cycloartenol, 24-methylenecycloartanol and lupeol. A possible reason that cycloartanol could not be found is the great quantity of cycloartenol.

Component 26 showed the following mass spectrum considering m/e values above 140 (all fragments above m/e 300 are given; in the range between m/e 140 and 300 all fragments with an intensity greater than 10% are given): m/e (%) — 428 (18, M^+), 413 (100), 395 (70), 378 (5), 327 (5), 299 (10), 273 (21), 259 (15), 241 (18), 229 (17), 215 (21), 201 (20), 187 (23), 173 (25), 161 (26), 147 (10).

Basically the same mass spectrum was given for 8-lanosten-3 β -ol found in a kind of fungi¹⁷. This compound has not been found in the triterpene alcohol fraction of rapeseed oil until now.

Triterpene alcohols of sunflower oil

Fedeli *et al.*⁵ identified in this fraction cycloartenol and 24-methylenecycloartanol. Cyclobranol was identified in sunflower, soybean and saffron oils^{10,11}. Gas chromatogram of TLC fraction obtained on the capillary column SE-30 (40 m) is shown in Fig. 2. Analysis with the GC-MS-C combination, using the glass capillary column SE-30 (40 m), gave good mass spectra for components 1-5, 7-18, 20, and 21.

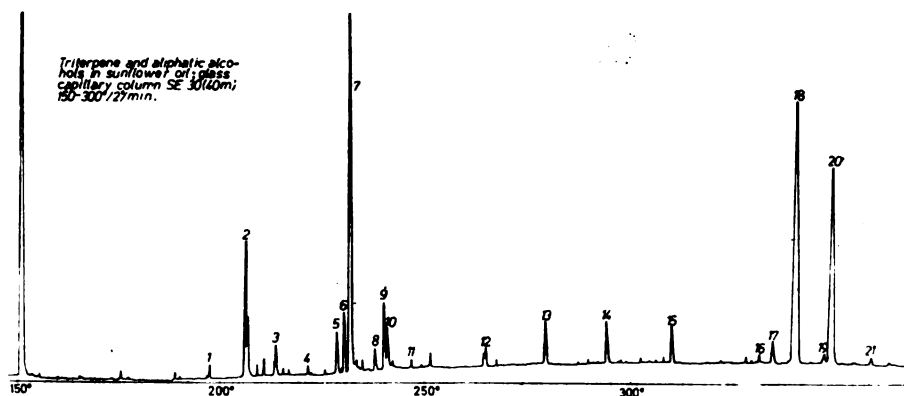


Fig. 2. Gas chromatogram of triterpene and aliphatic alcohols in sunflower oil: 1. prim.-*n*-C₁₄H₂₉OH; 2. Hexahydrofarnesylacetone; 3. prim.-*n*-C₁₆H₃₃OH; 4. prim.-*n*-C₁₇H₃₅OH; 5. prim.-*n*-C₁₈H₃₇OH; 6. Unidentified; 7. Phytol; 8. „Geranyl-geraniol“; 9. 16-hydroxydihydrokaurene; 10. Unidentified diterpene; 11. prim.-*n*-C₂₀H₄₁OH; 12. prim.-*n*-C₂₂H₄₃OH; 13. prim.-*n*-C₂₄H₄₅OH; 14. prim.-*n*-C₂₆H₅₃OH; 15. prim.-*n*-C₂₈H₅₇OH; 16. Cycloartanol; 17. β -Amyrine; 18. Cycloartenol; 19. Unidentified; 20. 24-methylenecycloartanol; 21. Cyclobranol.

The mass spectra of components 6 and 19 were of poor quality and therefore unsuitable for interpretation.

Components 2, 7, 8, and 9 were identified as hexahydrofarnesylacetone, fitol, „geranyl-geraniol“, and 16-hydroxy-dihydrokauren³. On the basis of same GC-indices and identical mass spectra with reference substances both as alcohol or TMS-derivatives, as well as on the basis of good agreement of mass fragmentations with the literature data, components 16, 17, 18, 20, and 21 were identified as cycloartanol, β -amyrine, cycloartenol, 24-methylenecycloartanol, and cyclobranol.

Triterpene alcohols of olive oil

Fedeli *et al.*⁵ found in this fraction six components, the following of them being identified: β -amyrine, butyrospermol, α -amyrine, cycloartenol and 24-methylenecycloartanol.

Butyrospermol was originally found in tea oil and then in olive oil¹⁸. Itoh *et al.*¹⁰ showed the presence of ten components in the triterpene alcohol fraction of olive oil, five of them being identified as: cycloartanol, β -amyrine, cycloartenol, 24-methylenecycloartanol and cyclobranol. Among other components Jacini¹³ identified the following components: α -amyrine, butyrospermol, β -amyrine, cycloartenol and 24-methylenecycloartanol.

Gas chromatogram of TLC fraction of triterpene alcohols as TMS derivatives obtained on the capillary column (25 m) is given on Fig. 3. Components 13, 14, 16, 17, and 19 were identified by comparison of GC-indices and mass spectra with reference substances as cycloartanol, β -amyrine, cycloartenol, 24-methylenecycloartanol and cyclobranol.

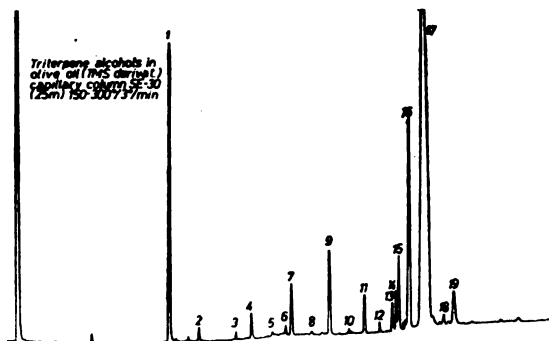


Fig. 3. Gas chromatogram of triterpene and aliphatic alcohols in olive oil: 1. Phytol; 2. Unidentified; 3. prim.-*n*-C₂₁H₄₃OH; 4. prim.-*n*-C₂₃H₄₅OH; 5. prim.-*n*-C₂₅H₄₇OH; 6. Unidentified; 7. prim.-*n*-C₂₄H₄₉OH; 8. prim.-*n*-C₂₆H₅₁OH; 9. prim.-*n*-C₂₈H₅₃OH; 10. prim.-*n*-C₂₇H₅₅OH; 11. prim.-*n*-C₂₉H₅₇OH; 12. prim.-*n*-C₂₉H₅₉OH; 13. Cycloartanol; 14. β -Amyrine; 15. Lanosterol; 16. Cycloartenol; 17. 24-methylenecycloartanol; 18. Unidentified; 19. Cyclobranol.

The mass spectrum of component 15 as free alcohol agrees with the published mass spectrum of lanosterol¹⁹ as well as with the mass spectrum of lanosterol used as reference substance.

Triterpene alcohols of pumpkin seed oil

Figure 4 shows the gas chromatogram of the TLC fraction obtained on the capillary column (40 m). On the basis of the same GC-indices and mass spectra as of reference samples as well as on the basis of a good agreement of the mass spectra with the literature data, components 17, 21, 22, and 24 were identified as butyrospermol, β -amyrine, cycloartenol and lupeol.

The component 20 shows the molecular ion M^+ 426 (10%) and characteristic fragments *m/e*: 411 (41) $M-CH_3$, 393 (22), $M-CH_3-H_2O$, 313 (28), 297 (5), 273 (9), 259 (12) and 255 (6). The base peak is *m/e* 69. Basically the same fragmentation, with differences in the intensity of peaks up to 10%, is given for parkeol found in Shea fat (fat from the seed of an African plant¹¹). On the basis of this as well as the GC-indices, the component 20 was identified as parkeol.

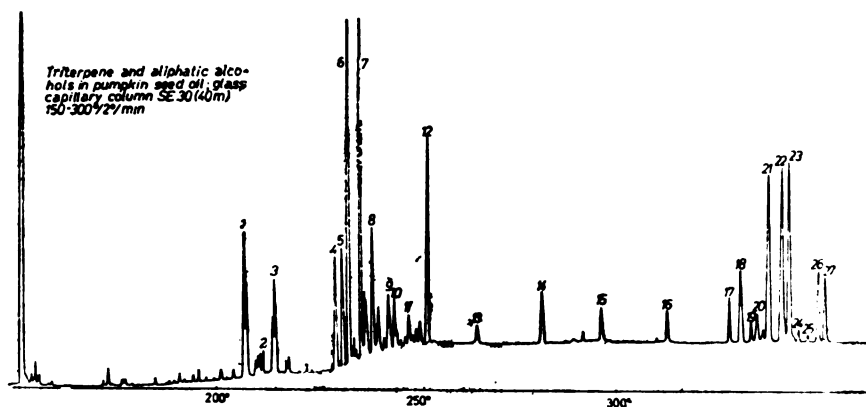


Fig. 4. Gas chromatogram of triterpene and aliphatic alcohols in pumpkin seed oil: 1. Unidentified; 2. Alcohol?; 3. Alcohol; 4. prim.- n - $C_{18}H_{37}OH$; 5. Unidentified; 6. Phytol; 7. Unidentified; 8. Unidentified; 9. Unidentified; 10. Unidentified; 11. prim.- n - $C_{20}H_{41}OH$; 12. Lactone; 13. prim.- n - $C_{22}H_{43}OH$; 14. prim.- n - $C_{24}H_{49}OH$; 15. prim.- n - $C_{26}H_{53}OH$; 16. prim.- n - $C_{28}H_{57}OH$; 17. Butyrospermol; 18. Obtusifolios; 19. Unidentified; 20. Parkeol; 21. β -Amyrine; 22. Cycloartenol; 23. Unidentified; 24. Lupeol; 25. Unidentified; 26. 24-methyl-9(11), 24 (28)-lanostadiene-3 β -ol; 27. Unidentified.

The mass spectrum of component 26 and its TMS-derivative are given in Figs 5 and 6. They are identical with the mass spectrum of 24-methyl-9(11), (28)-lanostadiene-3 β -ol which was found in a kind of fungi¹⁷. Consequently peak 26 represents 24-methyl-9(11),24(28)-lanostadiene-3 β -ol, which has not been found in vegetable oils up to now.

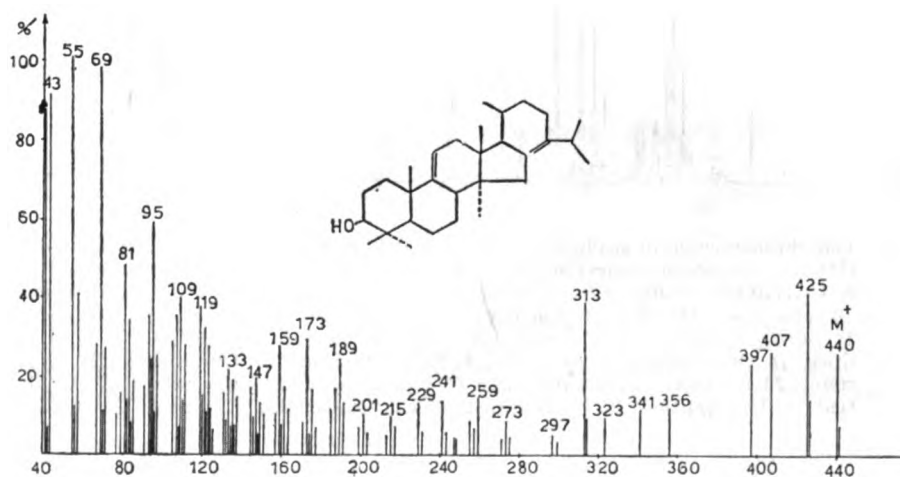


Fig. 5. Mass spectrum of 24-methyl-9(11),24(28)-lanostadiene-3 β -ol

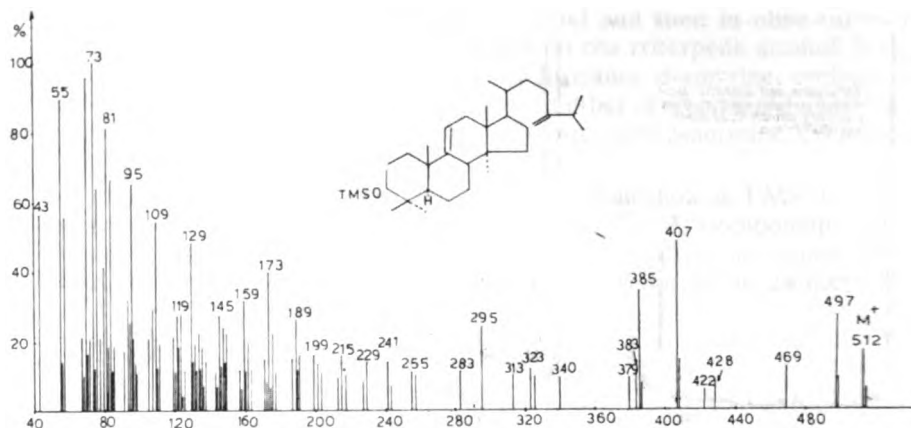


Fig. 6. Mass spectrum (TMS derivative) of 24-methyl-9(11), 24(28)-lanostadiene-3 β -ol

Triterpene alcohols of soybean oil

In the case of soybean oil the triterpene alcohol fraction and the 4-methylsterol fraction were not separated. Figure 7 shows their gas chromatogram obtained on the capillary column (40 m). The identification of components was done by comparison of GC-indices and mass spectra with references and literature data

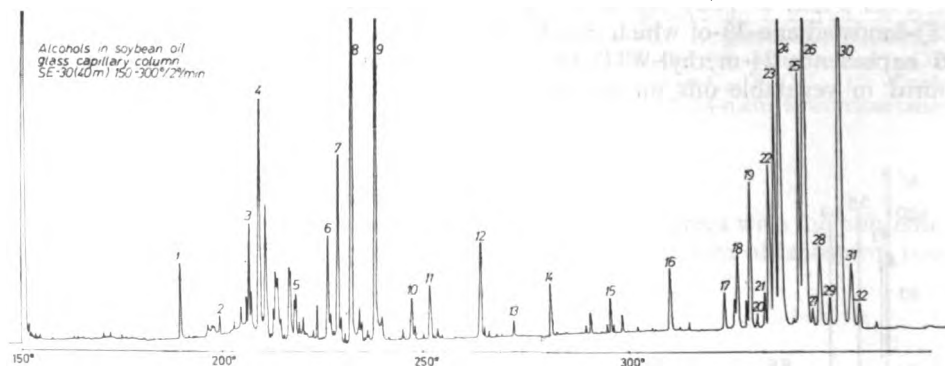


Fig. 7. Gas chromatogram of alcohols in soybean oil: 1. prim.- n -C₁₄H₃₁OH; 2. prim.- n -C₁₅H₃₁OH; 3. Hexahydrofarnesylacetone; 4. prim.- n -C₁₆H₃₃OH; 5. prim.- n -C₁₇H₃₅OH; 6. C₁₈H₃₅OH (unsaturated); 7. prim.- n -C₁₈H₃₇OH; 8. Phytol; 9. „Geranyl-geraniol“; 10. prim.- n -C₂₀H₄₁OH; 11. Lactone; 12. prim.- n -C₂₂H₄₅OH; 13. prim.- n -C₂₃H₄₇OH; 14. prim.- n -C₂₄H₄₉OH; 15. prim.- n -C₂₆H₅₃OH; 16. prim.- n -C₂₈H₅₇OH; 17. Unidentified; 18. Obtusifoliol; 19. Unidentified; 20. Unidentified; 21. Unidentified; 22. Grammitsterol; 24. β -Amyrine; 25. α -Amyrine; 26. Cycloartenol; 27. Unidentified; 28. Unidentified; 29. Unidentified; 30. Citrostadienol; 31. Lupeol; 32. Unidentified

Itoh *et al.*²⁰ have identified in soybean oil β -amyrine, cycloartenol, 24-methylenecycloartanol, and cyclobranol. The last two compounds could not be identified in our work probably because of the large quantity of citrostadienol. This shows

that the separation of the triterpene alcohol fraction from the 4-methylsterol fraction is unavoidable for more detailed analysis. Peak 25 is α -amyrine which has not been identified by Itoh *et al.*²⁰.

DISCUSSION

Cycloartenol represents one of the main components of the triterpene alcohol fraction of rapeseed, sunflower, olive, pumpkin seed, and soybean oils. β -Amyrine is also found in these oils but it is among the main triterpene alcohol components only in pumpkin seed and soybean oils. 24-Methylenecycloartanol represents one of the main triterpene alcohols in rapeseed, sunflower, and olive oils. It was not found in soybean and pumpkin seed oils.

The obtained results show that the composition of the triterpene alcohol fraction could be used for identification of vegetable oils. In the case of olive oil, this fraction consists practically of 24-methylenecycloartanol. Lanosterol was identified only in this oil. The triterpene alcohol fraction of sunflower oil, whose composition was similar to olive oil, consisted practically of cycloartenol and 24-methylenecycloartanol. Main triterpene alcohols of the pumpkin seed oil were cycloartenol and β -amyrine. Only in this oil 24(28)-lanostadiene- 3β -ol and parkeol were found. The triterpene alcohol fraction of rapeseed oil consisted practically of cycloartenol and 24-methylenecycloartanol but it differs from sunflower oil in containing 8-lanosten- 3β -ol and α -amyrine.

The characteristic of the soybean oil was that its triterpene alcohol fraction consisted practically of similar amounts of α -amyrine, β -amyrine and cycloartenol.

Acknowledgement. This work was supported by the Republican Association of Science of SR Serbia.

ИЗВОД

ТРИТЕРПЕНСКИ АЛКОХОЛИ НЕКИХ БИЉНИХ УЉА

МИЛАН БАСТИЋ, ЉУБИЦА БАСТИЋ и ЈОВАН А. ЈОВАНОВИЋ

Технолошко-мешалуршки факултет универзитета у Београду и Југословенски институт за технологију меса, Београд

Неосапуњиви део биљних уља подељен је на фракцију тритерпенских алкохола и 4 друге фракције хроматографијом на танком слоју^{1,2}. Уља сунцокрета, репице, бундевске коштице, маслине и соје анализиране су гасном хроматографијом и комбинацијом гасна хроматографија — масена спектрометрија. Поред већ познатих тритерпенских алкохола нађене су 4 компоненте које до сада нису биле идентификоване у фракцији тритерпенских алкохола биљних уља: 8-ланостен- 3β -ол (у уљу репице), ланостерол (у уљу маслине), паркеол и 24-метил-9(11),24(28)-ланостаден- 3β -ол (у уљу бундевске коштице).

(Примљено 10. октобра 1979)

REFERENCES

1. M. Bastić, Lj. Bastić, J. A. Jovanović, G. Spitteller, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **54**, 525 (1977)
2. M. Bastić, Lj. Bastić, J. A. Jovanović, G. Spitteller, *Ibid.*, **55**, 886(1978)
3. M. Bastić, Lj. Bastić, J. A. Jovanović to be published in *Bull. Soc. Chim. Beograd*
4. G. Jacini, P. Capella, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **39**, 620 (1962)
5. E. Fedeli, A. Lanzani, P. Capella, G. Jacini, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **43** 254 (1966)
6. J. P. Wolff, *Rev. Franc. Corps Gras*, **14**, 171 (1968)
7. A. Karleskind, *Ibid.*, **15**, 379 (1968)
8. F. Fedeli, *Ibid.*, **15**, 281 (1968)
9. J. Budzynska, A. Rutkowski, *Ibid.*, **16**, 695 (1969)
10. T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **50**, 300 (1973)
11. T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Lipids*, **9**, 173 (1974)
12. T. M. Jeong, M. S. Yang, T. Matsumoto, *J. Korean Chem. Soc.*, **21**, 193 (1977)
13. G. Jacini, E. Fedeli, *Fette Seifen Anstrichmittel*, **77**, 1 (1975)
14. M. Bastić, J. A. Jovanović, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **44**, 257 (1979)
15. J. A. Jovanović, M. Bastić, *Ibid*, **44**, 313 (1979)
16. J. Sawicki, *Rev. Franc. Corps Gras*, **18**, 87 (1971)
17. F. J. Hammerschmidt, *Ph. D. Thesis*, Göttingen 1974
18. P. Capella, E. Fedeli, M. Cirimele, G. Jacini, *Riv Ital. Sostanze Grasse*, **6**, 296 (1963)
19. T. A. Miettinen, T. Lunkainen, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 2603 (1968)
20. T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **50**, 122 (1973)

ON THE DEPENDENCE OF π -ELECTRON CHARGE
 DISTRIBUTION ON MOLECULAR TOPOLOGY

IVAN GUTMAN

*Faculty of Science, University of Kragujevac, P. O. Box 60,
 YU-34001 Kragujevac*

(Received 3 September 1979)

The Coulson — Longuet-Higgins formula for the π -electron charge q_r of the atom r of a conjugated hydrocarbon is decomposed into various terms, showing the dependence of q_r on different topological factors. The dominant contribution to q_r comes from the effect of odd-membered cycles. Seven rules about q_r are formulated.

The first important result about the dependence of π -electron charge distribution on molecular topology is the famous discovery of Coulson and Rushbrooke¹ that in alternant conjugated hydrocarbons the charge distribution is uniform (i.e. $q_r = 0$ for all r). Coulson and Longuet-Higgins² derived the integral expression

$$q_r = \langle P(G_r, ix) / P(G, ix) \rangle \quad (1)$$

which relates the π -electron charge q_r of the atom r with the characteristic polynomials of the molecular graph G and its subgraph G_r . Although eq. (1) provided a basis for the topological analysis of the charge distribution in non-alternant hydrocarbons, only a few partial results have been obtained so far along these lines^{3,4}. In the present paper we offer an expansion technique, which will enable the decomposition of the right-hand side of eq. (1) into a number of relatively simple topological functions. Thus we will get a certain insight into the rather complicated relations between q_r and molecular structure and be able to formulate some general topological rules.

The notation and terminology in the present paper is the same as in ref. 5 and therefore will not be introduced here once again. In addition, G_r will denote the subgraph obtained by deletion of the vertex r from G . We shall use the following abbreviated notation for a frequently occurring type of integrals

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx \equiv \langle f(x) \rangle \equiv \langle f \rangle.$$

THE EXPANSION TECHNIQUE

Let us first define a polynomial $\mu(G, t)$ as

$$\begin{aligned} \mu(G, t) = & \mu(G, t, x) = \alpha(G) - 2t \sum_a \alpha(G - C_a) + \\ & + 4t^2 \sum_{a < b} \alpha(G - C_a - C_b) - 8t^3 \sum_{a < b < c} \alpha(G - C_a - C_b - C_c) + \dots \end{aligned}$$

where the parameter t is a real number. The above formula should be compared with eq. (3) of ref. 5. It is easily seen that $\mu(G, 0) = \alpha(G)$ and $\mu(G, 1) = P(G)$. The polynomial $\mu(G, t)$ has numerous interesting properties; these are discussed elsewhere⁶.

We now introduce an auxiliary "charge-like" quantity $q_r(t)$ as

$$q_r(t) = \langle \mu(G_r, t, ix) / \mu(G, t, ix) \rangle.$$

It is evident that $q_r(1) = q_r$.

The function $q_r(t)$ can be expanded in a Maclaurin series which is convergent for $|t| \leq 1$. An elementary but tedious calculation yields then

$$\begin{aligned} q_r(t) = & q_r(0) + t \sum_a T_1(a) + t^2 \sum_a T_2(a) + \\ & + t^3 \sum_{a < b} T_3(a, b) + \text{higher powers of } t \end{aligned} \quad (2 a)$$

i.e.

$$q_r = q_r(0) + \sum_a T_1(a) + \sum_a T_2(a) + \sum_{a < b} T_3(a, b) + \text{higher order terms} \quad (2 b)$$

where $i = \sqrt{-1}$ and $q_r(0) = -i \langle [G_r] / [G] \rangle$

$$T_1(a) = 2 i^{-1} c_a^{-1} \left\langle \frac{[G_r][G - C_a] - [G][G_r - C_a]}{[G]^2} \right\rangle$$

$$T_2(a) = 4 i^{-2} c_a^{-1} \left\langle \frac{[G - C_a]}{[G]} \cdot \frac{[G_r][G - C_a] - [G][G_r - C_a]}{[G]^2} \right\rangle$$

and

$$\begin{aligned} T_3(a, b) = & -4 i^{-1} c_a^{-1} c_b^{-1} \left\{ \left\langle \frac{[G_r][G - C_a - C_b] - [G][G_r - C_a - C_b]}{[G]^2} \right\rangle - \right. \\ & \left. - 2 \left\langle \frac{[G - C_a]}{[G]} \cdot \frac{[G_r][G - C_b] - [G][G_r - C_b]}{[G]^2} \right\rangle \right\}. \end{aligned}$$

From the expansion (2) it follows that:

- $q_r(0)$ is the effect of acyclic structural factors on q_r ;
- $T_1(a)$ is the first order effect of the cycle C_a ;
- $T_2(a)$ is the second order effect of C_a ;
- $T_3(a, b)$ is the first order effect of the pair of cycles C_a and C_b .

The higher order terms include the higher order effects of a single cycle and of pairs of cycles as well as the effects of triplets, quartets, etc. of cycles. The corresponding mathematical expressions are rather complicated, but can be deduced without difficulty.

SELECTION RULES

Many of the integrals needed in the expansion (2) are equal to zero. This follows from the fact that $\langle f(x) \rangle = 0$ whenever $f(x)$ is an odd function (i.e. $f(-x) = -f(x)$). According to the definition given in ref. 5, $[G]$ is an even (odd) function if the number of the vertices of the graph G is even (odd). This immediately yields the following "selection rules".

Rule 1. $q_r(0) = 0$. Acyclic structural details in the conjugated molecule have no effect on q_r .

Rule 2. $T_1(a) = 0$ whenever $|C_a|$ is even. Even membered cycles have no first order effect on q_r .

Rule 3. $T_2(a) = 0$. The second order effect of any cycle on q_r is zero.

Rule 4. $T_3(a, b) = 0$ whenever C_a and C_b are cycles of equal parity.

Therefore, eq. (2 b) is now considerably simplified:

$$q_r = \sum_a^{\text{odd}} T_1(a) + \sum_{a < b}^{\text{opposite}} T_3(a, b) + \text{higher order terms} \quad (3)$$

EFFECT OF CYCLES ON q_r

According to eq. (3), the main contributions to q_r come from the first order terms T_1 . Therefore we have the approximate topological formula for π -electron charge distribution

$$q_r \doteq \sum_a^{\text{odd}} \{T_{11}(a) - T_{12}(a)\} \quad (4)$$

with

$$T_{11} = 2 i^{-|C|-1} \langle [G_r][G-C] / [G]^2 \rangle$$

and

$$T_{12} = 2 i^{-|C|-1} \langle [G_r - C] / [G] \rangle.$$

For C being an odd-membered cycle, the functions $[G_r - C]/[G]$ and $[G_r][G - C]/[G]^2$ are non-negative for all real values of the variable x . Hence, $i^{|C|+1} T_{11} \geq 0$ and $i^{|C|+1} T_{12} > 0$.

Rule 5. The (first order) effect of an odd-membered cycle on q_r can be decomposed into two parts with opposite signs: T_{11} and T_{12} . Either T_{11} increases and T_{12} decreases the π -electron charge or vice versa.

Rule 6. (a) If $|C| \equiv 1 \pmod{4}$, then T_{11} decreases and T_{12} increases the π -electron charge on the atom r .

(b) If $|C| \equiv 3 \pmod{4}$, then T_{11} increases and T_{12} decreases the π -electron charge on the atom r .

If the vertex r belongs to the cycle C , then $[G_r - C] = 0$ and consequently $T_{12} = 0$. Thus we obtain an important special case of Rule 6.

Rule 7. Let the atom r belong to the cycle C .

(a) If $|C| \equiv 1 \pmod{4}$, then the cycle C induces a negative charge on the atom r .

(b) If $|C| \equiv 3 \pmod{4}$, then the cycle C induces a positive charge on the atom r .

Using eq. (4) it is possible to quantitatively determine the effect of every cycle of a conjugated molecule on the π -electron charge distribution. Numerical investigations in this direction are in progress.

ИЗВОД

О ЗАВИСНОСТИ РАСПОДЕЛЕ π -ЕЛЕКТРОНСКОГ НАБОЈА ОД МОЛЕКУЛСКЕ ТОПОЛОГИЈЕ

ИВАН ГУТМАН

Природно-математички факултет Универзитета у Крагујевцу

Coulson—Longuet-Higgins-ова формула за π -електронски набој q_r атома r у једном конјугованом угљоводонику разложена је на изразе који показују како q_r зависи од различних тополошких фактора. Доминантни допринос набоју потиче од утицаја непарних прстенова. Формулисано је седам правила о q_r .

(Примљено 3. септембра 1979)

REFERENCES

1. C. A. Coulson, G. S. Rushbrooke, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **36**, 193 (1940)
2. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 191**, 39 (1947)
3. I. Gutman, N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta*, **48**, 19 (1976)
4. I. Gutman, *Chem. Phys. Letters*, **58**, 137 (1978)
5. I. Gutman, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **44**, 173 (1979)
6. I. Gutman, *Chem. Phys. Letters*, **66**, 595 (1979).

SPLITTING OF DISULFIDE BONDS IN POLYSULFIDE
POLYMERS OBTAINED WITH BIS-2-CHLOROETHYL ACETAL

SLOBODAN D. RADOSAVLJEVIĆ, LJUBIŠA STAŠIĆ, VLADIMIR J. REKALIĆ,
and MIRJANA E. TENC-POPOVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494,
YU-11001 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology, and Metallurgy, Belgrade*

(Received 10 September 1979)

By condensing bis-2-chloroethyl acetal and sodium tetrasulfide, or sodium polysulfide with a nominal sulfur-content of 2.5, polysulfide polymers of high molecular weight are obtained. The desulfurized tetrasulfide polymer or polysulfide polymer with a nominal sulfur-content 2.5 can be depolymerized by sodium hydro-sulfide in the presence of sodium sulfite or sodium dithionite in an alkali medium. The products are liquid polymers with terminal thiol groups. Polymers of molecular weights of 1000 to 2500 are obtained when 0.5—0.15 mol of NaHS and 1.0 mol of Na₂SO₃ per segment of polymer and 2.6 mol of sodium hydroxide per mole of dithionite, polymers with terminal thiol groups of 1000—2000 molecular weight are produced. The optimum amounts of sodium hydroxide are between 1.8 and 3.0 mol per mole of dithionite.

The method of obtaining polysulfide polymer of high molecular weight with bis-2-chloroethyl acetal has been described in three patents^{1,2}. In analogy with the synthesis of other polysulfide polymers, acetal was added to a solution of sodium tetrasulfide in the presence of magnesium hydroxide as dispersing agent. The author states that heating at the boiling temperature in the presence of an antioxidant (e.g. phenyl-2-naphthylamine) for thirty hours was required. The mechanical properties of the rubber obtained by vulcanization of the polymer according to the author's direction showed good elastic qualities and was resistant to mineral oils and organic solvents.

During the investigation of the depolymerization of polysulfide polymers by sodium hydrosulfide and sodium sulfite^{3,5} or sodium dithionite in the presence of sodium hydroxide^{4,5} we have found how the degree of depolymerization depends on the concentration of the above nucleophilic substances, on the basicity of the medium, on the temperature, and on the reaction time. All these investigations were carried out with polymers obtained with bis-2-chloroethyl formal or ether.

The object of this study was to investigate the possibility of depolymerization of polysulfide polymers of high molecular weight obtained with bis-2-chloroethyl acetal. The experiments were aimed at establishing the correlation between the action of the above nucleophilic reagents on two structurally analogous polysulfide polymers, one obtained with formal and the other from acetal.

EXPERIMENTAL

Synthesis of bis-2-chloroethyl acetal

Bis-2-chloroethyl acetal was obtained from acetaldehyde and 2-chloroethanol⁶ in the presence of calcium chloride as the catalyst. In a 500 ml four-necked round-bottomed flask equipped with a dropping funnel, a reflux condenser, a thermometer and a stirrer were placed 133.7 ml

(2 mol) 2-chloroethanol and 22.4 g (0.2 mol) anhydrous calcium chloride. Then 55.8 ml (1 mol) acetaldehyde was added drop by drop, with vigorous stirring. The reaction is exothermic and the temperature rises to 50°. When all acetaldehyde has been added the contents were allowed to stand in the round-bottomed flask for 24 hours. During this time two layers separated. The upper layer was distilled in a vacuum. The fraction distilled under pressure of 2.26 kPa at 106–108° was bis-2-chloroethyl acetal. The yield was 61%.

Preparation of sodium polysulfide solutions

Sodium polysulfide solutions were obtained by heating sulfur with a 50% solution of sodium hydroxide. For preparing one litre of 2M solution of Na_2S_4 320 g of sulfur is needed. For preparing one litre of a 2M solution of $\text{Na}_2\text{S}_{1.5}$ 224 g of sulfur is necessary. The solution was prepared in a round-bottomed flask equipped with a reflux condenser. The fixed amount of pulverized sulfur was poured into a 480 g portion of a 50% carbonate-free solution of sodium hydroxide and thoroughly mixed. When the reaction was initiated, the contents of the flask were heated to the boiling point and kept at this temperature for one hour. The solution was then filtered and diluted with water up to 1000 ml.

Synthesis of disulfide polymers

The disulfide polymer was obtained by desulfurization of the tetrasulfide polymer with a 50% solution of sodium hydroxide. The synthesis was carried out as follows: A 150 ml portion of a freshly prepared 2M solution of sodium tetrasulfide. (0.25×1.1 mol) was poured into a round-bottomed flask with four necks, of 500 ml capacity, equipped with a mixer, a reflux condenser, a dropping funnel and a thermometer. To this solution two drops of sulfonated ricinoleic acid and 0.80 g (0.25×0.08 mol) of sodium hydroxide, previously dissolved in about 5 ml of water, were added. A solution containing 2.00 g of magnesium chloride (0.25×0.04 mol of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in about 5 ml of water was slowly dropped through the dropping funnel and mixed into the contents of the flask with simultaneous heating. During this time, magnesium hydroxide, a dispersion agent was formed. When the contents of the round-bottomed flask were heated to 75°, a mixture composed of 45.83 g (0.25×0.98 mol) of bis-2-chloroethyl acetal and 0.74 g (0.25×0.02 mol) of 1,2,3-trichloropropane was poured into the dropping funnel and the distillation taking about 30 minutes started. The reaction is exothermic so that heating has to be ceased during the process of distillation. When the adding was complete, the reaction system was kept one hour at 98–100° with vigorous stirring. During the reaction, a tetrasulfide polymer of a high molecular weight was formed as a dispersion. When this dispersion had settled, the mother liquor was poured off and the dispersion was washed in warm water several times in order to remove the inorganic salts.

The disulfide polymer was obtained by the process of desulfurization. This was performed with the same equipment as the synthesis of the tetrasulfide polymer. The washed polymer dispersion (about 150 ml) was heated to 75° with constant stirring, and a 25 g portion of a 50% solution of carbonate-free sodium hydroxide (0.25×1.2 mol) was added. To complete the reaction, the reaction system was kept at 90–95° for one hour, with vigorous stirring. The so obtained polymer contained 35.1% of sulfur, which corresponds to a disulfide polymer with a theoretical sulfur-content of 35.6% S.

A polysulfide polymer containing 2.5 atoms of sulfur per segment of polymer was obtained in the same way as the tetrasulfide polymer, but in the synthesis $\text{Na}_2\text{S}_{2.5}$ was substituted for sodium tetrasulfide. The polymer was then depolymerized without previous desulfurization. The sulfur content of the so obtained polymer was 39.8%, while the theoretical sulfur content is 40.8%.

Depolymerization of polysulfide polymers

The washed polymer dispersion (about 150 ml) was poured into a round-bottomed flask with four necks, of 500 ml capacity, equipped with a mixer, a reflux condenser, a dropping funnel and a thermometer. The dispersion was heated to 70° with vigorous stirring. The heating of the dispersion was then interrupted and the selected amounts of the agents for the cleavage of the -S-S- bond were added. If sodium hydrosulfide was used for this purpose its solution was first prepared by saturating the solution of 40 g sodium hydroxide in 100 ml water with hydrogen sulfide. After adding the needed amount of this solution, the chosen amount of solid sodium sulfite was added to the dispersion. If depolymerization was performed with sodium dithionite

the chosen amount of sodium hydroxide was dissolved in 20 ml of water and this solution was added to the suspension of the disulfide polymer. Then the chosen amount of solid sodium dithionite was added to the suspension. The temperature was then maintained at 80–85° for one hour.

When the depolymerization was complete, the polymer was coagulated. For this purpose, a 20% solution of hydrochloric acid was gradually added until a pH of about 4 was reached. The separated polymer was washed and dried under vacuum (2.5 to 4.0 kPa), with simultaneous heating on a water bath. The molecular weights of the polymers were determined by iodometric titration of the terminal thiol groups⁷ of the polymer solution in toluene. The sulfur-content was determined by Wurzschnitt's semimicro method, through oxidation with sodium peroxide and by determining sulfate as barium sulfate⁸.

RESULTS AND DISCUSSION

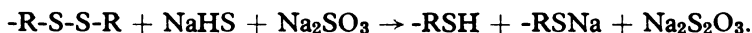
Depolymerization of disulfide polymers by sodium hydrosulfide in the presence of sodium sulfite

Investigating the reaction of disulfide polymers obtained with bis-2-chloroethyl acetal and sodium hydrosulfide, we found that it was possible to obtain, in the presence of sodium sulfite, liquid polymers with terminal thiol groups. These polymers had defined average molecular weights decreasing with the increase in the amount of sodium hydrosulfide used per segment of polymer (Table I, experiments 1 to 4 and 5 to 8).

TABLE I. *Dependence of average molecular weight of depolymerized disulfide polymer (-R-S₂-R-) on the amount of sodium hydrosulfide used at 85°, for 1 hr.*

No.	Na ₂ SO ₃ Mole/ segment polymer	NaHS Mole/ segment polymer	Na ₂ SO ₃ : NaHS	Average Molecular Weight Sample	
				I	II
1	1.0	0.15	1.0 : 0.15	2680	2550
2	1.0	0.25	1.0 : 0.25	1760	1600
3	1.0	0.475	1.0 : 0.475	1020	1040
4	1.0	0.50	1.0 : 0.50	1290	1110
5	0.50	0.05	1.0 : 0.10	5450	4850
6	0.50	0.15	1.0 : 0.30	4340	3640
7	0.50	125	1.0 : 0.50	1760	2000
8	0.50	0.50	1.0 : 1.00	1420	1300

The splitting of the -S-S- bond by sodium hydrosulfide was produced by the following reaction:



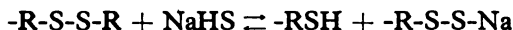
In accordance with this equation, the depolymerization of disulfide polymers requires one mole of sodium sulfite per mole of the sodium hydrosulfide used. If smaller amounts of sodium sulfite, e.g. 0.15 mol per segment of polymers is taken (Table II, exper. 1) the products, after the addition of acid, are not liquid polymers but rubbers.

TABLE II. *Dependence of average molecular weight of depolymerized disulfide polymer (-R-S₂-R-) on the amount of sodium sulfite used, at 85°, for 1 hr*

No.	Na ₂ SO ₃ Mole/ segment polymer	NaHS Mole/ segment polymer	Na ₂ SO ₃ : NaHS	Average Molecular Weight	
				I	II
1	0.15	0.50	1.0 : 3.33	R u b b e r	
2	0.25	0.50	1.0 : 2.00	7230	7660
3	0.50	0.50	1.0 : 1.00	1420	1300
4	1.00	0.50	1.0 : 0.50	1290	1110

This occurs even if 0.50 mol of NaHS per segment of polymer has been used, although such quantity produces in the presence of 1.00 mol of Na₂SO₃, polymers of molecular weights of 1110 and 1290 (Table II, exp. 4).

This indicates that by addition of acid, the equilibrium



is shifted to the left in consequence of the insufficient amount of sulfite, i.e. polymerization takes place again. The effect of decreased amounts of sodium sulfite is diminished if larger amounts of sodium hydrosulfide are used. Thus, for example, the degree of depolymerization is approximately the same when depolymerization is carried out by 0.50 mol of NaHS per segment of polymer in the presence of 1.0 or 0.5 mol of Na₂SO₃ (Table II, exp's 3 and 4). Conversely, if a small amount of sodium hydrosulfide (e.g. 0.15 mol per segment of polymer) is used, polymers of molecular weight of 2680 or 2550 are obtained with 1 mol of Na₂SO₃ per segment of polymer, while with 0.50 mol of Na₂SO₃ polymers of considerably higher molecular weight (4345 or 3640) are produced. In this case the reproduction of the synthesis is poor.

In these experiments it has been investigated whether — with the same amount of sodium hydrosulfide and sodium sulfite — the same degree of depolymerization was reached with disulfide polymers obtained with bis-2-chloroethyl formal and with bis-2-chloroethyl acetal.

With 0.5 mol of NaHS and 1.0 mol of Na₂SO₃ per segment of disulfide polymer, prepared from bis-2-chloroethyl formal, a polymer of molecular weight of 927 was obtained³. This value is of the same order of magnitude (about 1000) as the molecular weight of polymers obtained, under the same conditions, from disulfide polymers, prepared with bis-2-chloroethyl acetal (Table I, exp. 4).

Depolymerization of polymer with a nominal sulfur content of 2.5 by sodium hydrosulfide in the presence of sodium sulfite

From Table III it will be seen that polymer containing 2.5 atoms of sulfur per segment of polymer can be depolymerized so that polymers of low molecular weight with terminal thiol groups are produced. In this case desulfurization and depolymerization are performed simultaneously.

The sulfur content of polymers obtained with 1.0 mol of Na₂SO₃ and 0.75 mol of NaHS per segment (Table III, exp. 3) amounted to 38.7%. With polymers obtained by using 0.50 mol of Na₂SO₃ and 0.50 mol of NaHS (exp. 5) it was 40.10%.

TABLE III. *Dependence of average molecular weight of depolymerized polysulfide polymer (-R-S_{2.5}-R-) on the amount of sodium hydrosulfide and sodium sulfite used, at 85°, for 1 hr*

No.	Na ₂ SO ₃ Mole/ segment polymer	NaHS Mole/ segment polymer	Na ₂ SO ₃ : NaHS	Average Molecular Weight Sample	
				I	II
1	1.0	0.25	1.0 : 0.25	2480	2580
2	1.0	0.50	1.0 : 0.50	2190	2060
3	1.0	0.75	1.0 : 0.75	1410	1450
4	0.25	0.50	1.0 : 2.0	6730	6990
5	0.50	0.50	1.0 : 1.0	5550	5890
6	1.0	0.50	1.0 : 0.5	2190	2060

From the fact that the theoretical sulfur content in disulfide polymer is 35.6% while it is higher in polymers with a nominal sulfur content of 2.5 (it amounts to 40.1%) it follows that in the first case partial desulfurization occurred, while in the second case the desulfurization was very poor.

In these experiments it was again observed that the molecular weight of the depolymerized product decreases if larger amounts of sodium hydrosulfide (Table III, exp's 1 to 3) or sodium sulfite (exp's 4 to 6) are used. When polymers with 2.5 atoms of sulfur per segment are depolymerized, polymers of higher molecular weight are obtained than that yielded by the depolymerization of disulfide polymers with the same amounts of sodium hydrosulfide and sodium sulfite. For example, when 0.5 mol of sodium hydrosulfide and 1.0 mol of sodium sulfite are used, polymers containing 2.5 atoms of sulfur per segment give a product of molecular weight of about 2000. The molecular weight of the product obtained from a disulfide polymer is about 1200.

Depolymerization by sodium dithionite in the presence of sodium hydroxide

Depolymerization by sodium dithionite is probably more complex than shown by the following equation:



In accordance with this reaction the chief factors that influence the depolymerization are the quantities of dithionite and sodium hydroxide used.

In the first series of experiments the amount of sodium dithionite used per segment of polymer was altered. The amount of sodium hydroxide taken per mole of sodium dithionite was constant. The results in Table IV show that depolymerization comes about under such conditions and polymers with terminal thiol groups are produced. Their molecular weights decrease when the amount of sodium dithionite per segment of polymer is increased. When the values of the molecular weights of such polymers are compared with the molecular weights of disulfide polymers obtained, under the same conditions, from bis-2-chloroethyl formal (4, Table III), the former appear to be higher; e. g. with 0.310 mol of Na₂S₂O₄

TABLE IV. *Effect of sodium dithionite on depolymerization efficiency of polysulfide polymers, at 85°, for 1 hr*

No.	Na ₂ S ₂ O ₄ Mole/ segment polymer	NaOH Mole/ mole Na ₂ S ₂ O ₄	Average Molecular Weight Sample			
			I	II		
	Type of Polymer	-R-S ₂ -R-	R u b b e r			
1	0.155	2.6				
2	0.233	2.6			5250	5550
3	0.310	2.6			2640	2780
4	0.388	2.6			1435	1520
5	0.540	2.6	1120	1090		
	Type of Polymer	-R-S _{2.5} -R-	R u b b e r			
6	0.310	2.6			3250	3225
7	0.380	2.6			2540	2600

per segment of polymer, the molecular weight of about 2700 is obtained for acetal polymers (Table IV, exp. 3) and about 1000 for formal polymers.

As regards the effect of sodium hydroxide (Table V), the amounts of sodium hydroxide between 1.8 and 3.0 mol per mole of dithionite were found to be the optimum ones. With a quantity lower than 1.8 mol, a portion of the obtained polymer was insoluble in toluene owing to the high value of its molecular weight.

TABLE V. *Effect of sodium hydroxide on depolymerization efficiency of disulfide polymer (-R-S₂-R-) with sodium dithionite, at 85°, for 1 hr*

No.	Na ₂ S ₂ O ₄ Mole/ segment polymer	NaOH Mole/ mole Na ₂ S ₂ O ₄	Average Molecular Weight Sample	
			I	II
1	0.310	1.0	R u b b e r	
2	0.310	1.5	2220	3030
3	0.310	1.8	2210	2130
4	0.310	2.0	1550	1550
5	0.310	2.6	2640	2780
6	0.310	3.5	2540	3250
7	0.310	4.0	R u b b e r	

Hence, for the molecular weights no reproductive results were obtained. This also occurred when a higher ratio than 3.0 mol of sodium hydroxide per mole of dithionite was used. With 1.0 or 4.0 mol of sodium hydroxide per mole of dithionite, rubbers were produced. The same results were reached with formal disulfide polymers (4, Table IV).

The depolymerization by sodium dithionite of polymers containing 2.5 atoms of sulfur per segment, yielded polymers of higher molecular weights (Table IV, exp's 6, 7) than the depolymerization of disulfide polymers (Table IV, exp's 3, 4) performed under the same conditions.

The yield of polymers of average molecular weight 1200-1400, obtained by both methods of depolymerization amounts to 66%. The yield of polymers of higher molecular weight is higher, for example, for $M_n \approx 2700$ is about 73%. This increase of yield can be explained by the fact that such polymers contain few water-soluble polymers (monomer, dimer and trimer).

The liquid polysulfide polymers consisting of segments of ethyl-2-dithioethyl acetal are similar in consistency, color and odor, to the corresponding polysulfide polymers obtained from bis-2-chloroethyl formal. With epoxy resins, condensation products are obtained in a similar way as with formal disulfide polymers. During a storage period of three months, there is no change in the molecular weight of the polymers.

ИЗВОД

РАСКИДАЊЕ ДИСУЛФИДНИХ ВЕЗА У ПОЛИСУЛФИДНИМ ПОЛИМЕРИМА ДОБИЈЕНИМ СА БИС-2-ХЛОРЕТИЛ АЦЕТАЛОМ

СЛОБОДАН Д. РАДОСАВЉЕВИЋ, ЉУБИША СТАШИЋ, ВЛАДИМИР Ј. РЕКАЛИЋ
и МИРЈАНА Е. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ

*Технолошко-материјалски факултет Универзитета у Београду и Институт за хемију,
технологију и материјалу, Београд*

Кондензовањем бис-2-хлоретил ацетала и натријум-тетрасулфида или натријум-полисулфида са номиналним садржајем сумпора 2,5 добијају се полисулфидни полимери велике молекулске тежине. Овако добијен тетрасулфидни полимер може се десулфурацијом помоћу 50%-ног натријум-хидроксида претворити у дисулфидни. Тако припремљен дисулфидни полимер или полисулфидни полимер са номиналним садржајем сумпора 2,5 могу се деполимеризовати натријум-хидроген-сулфидом у присуству натријум-сулфита или натријум-дитионитом у алкалној средини. Као производи реакције добијају се течни полимери који садрже тиолне групе на крајевима молекула. Полимери молекулске тежине 1000–2500 добијају се при деполимеризацији са 0,5–0,15 мола NaHS и 1,0 мола Na_2SO_3 по сегменту полимера. При употреби 0,540–0,233 мола натријум-дитионита по сегменту полимера и 2,6 мола натријум-хидроксида по молу дитионита добијају се полимери молекулске тежине 1000–2000. Оптимална количина натријум-хидроксида износи 1,8 до 3,0 мола по молу дитионита.

(Примљено 10. септембра 1979).

REFERENCES

1. U.S.Pat. 2, 166, 507 (1934)
2. Brit. Pat. 661, 326 (1951); Fr. Pat. 986, 908 (1951)
3. S. D. Radosavljević, M. E. Tenc-Popović, V. J. Rekalic, *Bull. Soc. Chim., Beograd*, 35, 397 (1970)
4. V. J. Rekalic, S. D. Radosavljević, M. E. Tenc-Popović, *J. Polym. Sci. A-1*, 8, 3259 (1970)
5. S. D. Radosavljević, M. D. Rabrenović, V. J. Rekalic, M. E. Tenc-Popović, *Bull. Soc. Chim., Beograd*, 43, 105 (1978)
6. Beilsteins, „*Handbuch der Organischen Chemie, II und III Ergänzungswerk*“, Syst. Nr. 78. Springer Verlag, Berlin 1941, 1958
7. J. W. Kimball, R. L. Kramer, E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 1199 (1921)
8. Houben-Weyl, „*Methoden der Organischen Chemie*“, Band II: „Analytische Methoden“, 41, 55, G. Thieme 1953.

АДИЦИОНА ЈЕДИЊЕЊА АЛУМИНИЈУМ-ХЛОРИДА СА ТРИМЕТИЛ- И ТРИФЕНИЛ-ФОСФИН-ОКСИДОМ

СЛОБОДАН Д. РАДОСАВЉЕВИЋ и ДЕЈАН Д. ПОЛЕТИ

*Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, њ.бр. 494,
11001 Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

(Примљено 11. октобра 1979)

У циљу проучавање једињења са Al-O-P скелетом синтетизована су нека нова адидиона једињења $AlCl_3$ са $(CH_3)_3PO$ и $(C_6H_5)_3PO$: $Cl_3Al \cdot OP(CH_3)_3$, $(CH_3)_3PO \cdot AlCl_3 \cdot O(C_6H_5)_3$, $Cl_3Al \cdot 6OP(CH_3)_3$, $Cl_3Al \cdot 2OP(C_6H_5)_3$. Испитивана је могућност синтезе у различитим органским растварачима. ИЦ спектри адуката детаљно су дискутовани.

У нашем претходном раду¹ дати су основни подаци о киселим особинама (у Луисовом смислу) алуминијум-хлорида и базним особинама терцијарних фосфин-оксида.

Наш интерес за једињења чији је скелет састављен од наизменично повезаних атома Al, O и P навео нас је да покушамо синтезу адидионих једињења опште формуле $R_3POAlCl_3$. Једино до сада описано једињење овог типа је $(C_6H_5)_3POAlCl_3^{2-4}$. Различите тачке топљења овог једињења, на које се налазе код неких аутора, захтевале су да се понови и његова синтеза.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Због хигроскопности реактанта и продуката све операције су извођена у атмосфери сувог азота.

Алуминијум-хлорид је пречишћаван сублимацијом у стакленој апаратури описаној у литератури⁵. Комерцијални триметил-фосфин-оксид (Riedel de Haën) пречишћаван је вакуум сублимацијом (т.т. 139°). Трифенил-фосфин-оксид (Fluka) сушен је пре употребе неколико часова на $120-130^\circ$ (т.т. 156°). ИЦ спектри фосфин-оксида слажу се са спектрима из литературе⁶.

Сви растварачи брижљиво су осушени стајањем изнад најефикаснијих средстава за сушење⁷.

Синтеза $Cl_3Al \cdot OP(C_6H_5)_3$. Покушај синтезе овог једињења методом Van der Veer-a и Jellinek-a⁴ (у $PSCl_3$ као растварачу) нису дали очекиване резултате. Стога је једињење синтетизовано на следећи начин:

Смеша $AlCl_3$ и $(C_6H_5)_3PO$ (у стехиометријском односу) загрејана је до 100° . После клађења добијена је аморфна, стакласта маса, код које је на основу ИЦ спектра утврђено формирање Al-O-P везе. Сирови продукт је третиран угљен-дисулфидом, (30 ml на 3,55 g једињења), уз интензивно мешање и благо загревање у току 2 h. После филтрирања кроз стаклени филтар (64) и испирања са CS_2 добијено је 2,55 g белих кристала (принос 72%), т.т. $167-169^\circ$ (према литератури $167-169^\circ$ ³, 157° ^{2,4}).

Синтеза $Cl_3Al \cdot 2OP(C_6H_5)_3$. Помешани су етарски раствори $AlCl_3$ и $(C_6H_5)_3PO$ уз ако мешање (0,17 g $AlCl_3$ у 10 ml етра; 0,71 g $(C_6H_5)_3PO$ у 50 ml етра; молски однос 1:2). Настали талог је профилтриран кроз стаклени филтар и добијено је 0,55 g белих кристала (принос 62%), т.т. $176-178^\circ$.

На сличан начин једињење је добијено из бензола. Раствор $(C_6H_5)_3PO$ у бензолу (2,30 g у 20 ml) лагано је докапаван у суспензију $AlCl_3$ у бензолу (0,55 g $AlCl_3$ у 50 ml). Реакциона смеша је интензивно мешана (1/2 h) и рефлуксована (1 h) да би се реакција зазршила. После филтрирања добијено је 2,36 g (83 %) белих кристала, т.т. $177-179^\circ$.

Ово једињење се добро раствара у THF, (могућа је и синтеза у овом растварачу, али е онда т.т. развучена), из кога се талози додатком петролетра.

Синтеза $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$. Загревањем ($95-100^\circ$) смеше AlCl_3 и $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ у стехиометријском односу, добија се једињење т.т. $159-162^\circ$. Примењено је да у неким случајевима реакција започиње ако се меша трља стакленим штапићем.

Ово једињење могуће је добити и мешањем бензолског раствора $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ и суспензије AlCl_3 у истом растварачу. У току додавања долази до растварања AlCl_3 , јер је $(\text{CH}_3)_3\text{PO} \cdot \text{AlCl}_3$ растворан у бензолу. Не сме се додати већа количина $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ од стехиометријске. Остатак после уклањања растварача вакуум дестилацијом мање је чист (нижа т.т.) од једињења добијеног на претходни начин. Додатком петролетра у бензолски раствор $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$ настаје бели талог формуле $(\text{Cl})_m \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$, где је $m < 1$.

Синтеза $(\text{CH}_3)_3\text{PO} \cdot \text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Синтезом у етру ($1,24 \text{ g } (\text{CH}_3)_3\text{PO}$ у 200 ml етра и $1,00 \text{ g } \text{AlCl}_3$ у 80 ml етра; вишак $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$) настаје бели талог који је профилиран и испран са мало етра. Добијено је $1,91 \text{ g}$ једињења (принос 85%), које је стабилно до око 150° . На вишим температурама се топи отпуштајући етар и прелазећи у $\text{Cl}_3\text{AlOP}(\text{CH}_3)_3$.

Синтеза $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot 6 \text{OP}(\text{CH}_3)_3$. Додатком раствора $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ у бензолу у суспензију AlCl_3 у бензолу ($0,10 \text{ g } \text{AlCl}_3$ у $20 \text{ ml } \text{C}_6\text{H}_6$; $0,52 \text{ g } (\text{CH}_3)_3\text{PO}$ у $80 \text{ ml } \text{C}_6\text{H}_6$; молски однос $1:7,5$) добија се бели талог. Да би се реакција завршила меша је јако мешана (1 h) и рефлукована ($1,5 \text{ h}$). Тачка топљења овог једињења виша је од 265° .

Анализа. За анализу једињења су растварана (суспендована) у бензолу и додаван је метанол до настанка бистрог раствора. Затим је извршена хидролиза водом и концентрованом HCl (или $1 \text{ M } \text{NaOH}$), а органски растварачи су уклоњени кувањем.

Алуминијум је одређиван комплексометријски по Schwarzenbach-у, а хлор је одређиван по Volhard-у.

ИЦ спектри снимани су у нузолу (NaCl плочице) на инструменту Perkin-Elmer 457.

Резултати квантитативне анализе дати су у табели I. Схема синтезе адicione једињења AlCl_3 и $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ приказана је на слици 1.

ТАБЕЛА I TABLE. Адicione једињења AlCl_3 са $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$
Addition compounds of AlCl_3 with $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ and $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$

Једињење Compound	Начин синтезе Method of synthesis	Садржај Al Al content (%)	Садржај Cl Cl content (%)	Тачка топљења Melting point ($^\circ\text{C}$)
$\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	директно + CS_2 direct + CS_2	6,69* 6,55	26,4* 25,8	167–169
$\text{Cl}_3\text{Al} \cdot 2 \text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	из етра from ether из бензола from benzene	3,91* 3,84 3,70	15,4* 16,0 14,8	176–178 177–179
$\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$	директно direct из from ($\text{CH}_3)_3\text{PO} \cdot \text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	12,0* 12,2 11,9	47,2* 45,9 45,8**	159–162 160
$(\text{CH}_3)_3\text{PO} \cdot \text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	из етра from ether	9,01* 8,85	35,2* 35,5	150–155 разлаг. decomp.
$\text{Cl}_3\text{Al} \cdot 6 \text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	из бензола from benzene	3,93* 4,21	15,5* 16,1	> 265

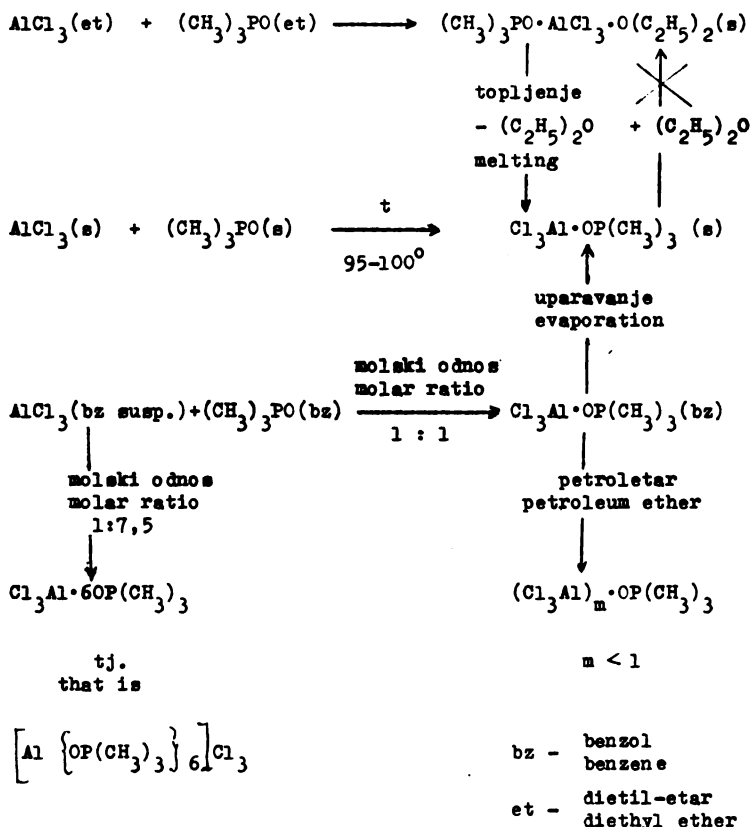
* Теоријске вредности. Theoretical values.

** Садржај Cl нижи је због хидролизе у току манипулације.

The lower Cl content could be due to a partial hydrolysis on manipulation.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Сва синтетизована једињења су беле боје и разлажу се у контакту са водом. Једињења која садрже $(C_6H_5)_3PO$ су мање хигроскопна од једињења која садрже $(CH_3)_3PO$.

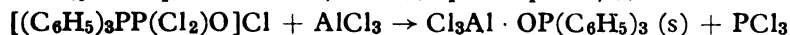


Слика 1 Figure

Схема синтезе адитивних једињења $AlCl_3$ и $(CH_3)_3PO$
 Synthesis of the addition compounds of $AlCl_3$ and $(CH_3)_3PO$

Тачка топљења адукта $Cl_3Al \cdot OP(C_6H_5)_3$ слаже се са тачком топљења одређеном у раду Van der Veer-а и Jellinek-а³, (иако због недовољног броја података нисмо успели да поновимо њихове резултате) и за десетак степени је виша него у радовима других аутора^{2,4}.

Lindner и сарадници⁴ синтетизовали су адукт $Cl_3Al \cdot OP(C_6H_5)_3$ мешањем етарских раствора дихлор-фосфорил-трифенилфосфонијум-хлорида и алуминијум-хлорида. Реакција се одиграва према једначини:



Настали сирови продукт пречишћаван је растварањем у THF и поновним таложењем петролетром. Једињење $[(C_6H_5)_3PP(Cl_2)O]Cl$ требало би да се у реакцијама са Луисовим киселинама понаша исто као и $(C_6H_5)_3PO$. Међутим, радећи на исти начин као и Lindner и сар. ми смо добили 1:2 адукт. Ова чињеница може се објаснити једино различитом активношћу ова два једињења.

Алуминијум-хлорид је јако солватизован у старском раствору, што је потврђено постојањем адисионог једињења $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ⁸. Додатком $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ у овакав раствор молекула $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ не истискује стар из координационе сфере Al . Под istim условима већи молекула $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ прво истискује молекула етра да би затим настао талог $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot 2 \text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Реакција између терцијарног фосфин-оксида и AlCl_3 вероватно се може представити низом равнотежних реакција, при чему је фактор који одређује које ће једињење настати растворљивост једињења у одређеном растварачу.

Мислимо да је исправно да се једињење $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot 6 \text{OP}(\text{CH}_3)_3$ формулише као комплекс: $[\text{Al}\{\text{OP}(\text{CH}_3)_3\}_6]\text{Cl}_3$. У прилог овакве формуле иде и чињеница да је тачка топљења овог једињења необично висока ($> 265^\circ$). Већ је познато једињење $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot 6\text{OPCl}_3$ ⁹. Сличност ковалентних радијуса хлора и метил-групе подржава предложене формуле, тј. искључује могућност постојања стерних сметњи.

Снимљени су ИЦ спектри свих синтетизованих једињења у области $4000-600 \text{ cm}^{-1}$. Ови се у принципу мало разликују од ИЦ спектра полазних фосфин-оксида. У ИЦ спектрима адисионих једињења од нарочитог интереса је пик који одговара асиметричној вибрацији $\text{P}-\text{O}$ везе, $\nu_{\text{as}}(\text{PO})$. При формирању координативне $\text{O}-\text{Al}$ везе долази до снижења реда $\text{P}-\text{O}$ везе што проузрокује померање пика ка нижим фреквенцијама. Ову појаву већ су раније запазили и објаснили други аутори^{2-4,10}. Наши резултати приказани су у табели II.

ТАБЕЛА II TABLE. Вибрациона фреквенција фосфорил групе
The phosphoryl group stretching frequency

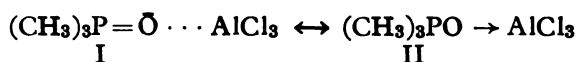
Једињење Compound	$\nu_{\text{as}}(\text{PO})$ (cm^{-1})	$-\Delta\nu$ (cm^{-1})
1. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	1196	—
2. $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1157	39
3. $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot 2 \text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1150 ³ , 1155 ² , 1156 ⁴	
4. $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	1162	34
5. $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$	1174	
6. $(\text{CH}_3)_3\text{PO} \cdot \text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1165	9
7. $[\text{Al}\{\text{OP}(\text{CH}_3)_3\}_6]\text{Cl}_3$	1160	14
	1120—1160 максимум на maximum at	1140 34

Треба очекивати да ће померање фреквенције фосфорил групе, због повећања електронске густине на атому Al , бити мање у случају 1:2 адуката него у случају 1:1 адуката. Такво понашање заиста смо нашли и код наших једињења (упоређи једињење 2 и 3).

Међутим, искуства других аутора^{10a,11} говоре да то није опште правило. Заједничко је, ипак, да су померања $\nu_{\text{as}}(\text{PO})$ у 1:4, 1:2 и 1:1 адуктима веома блиска.

Спрезање двају или више $\text{P}-\text{O}$ вибрација преко атома Al проузрокује постојање више начина вибирања што изазива ширење пикова. Ово је нарочито изражено код једињења $[\text{Al}\{\text{OP}(\text{CH}_3)_3\}_6]\text{Cl}_3$ где одговарајући пик заузима област од читавих 40 cm^{-1} .

Изнанађује мало померање вибрационе фреквенције фосфорил групе у адуктима триметил-фосфин-оксида. Два фактора могу имати одлучујући утицај на овакво понашање: а) способност метил групе да путем индуктивног ефекта делује као донор електрона и тако смањи утицај формирања координативне везе $O \rightarrow Al$ на везу $P - O$ и б) вероватноћа да се између O и Al не успоставља права координативна веза (као што и претпостављају Lindner и сарадници⁴) и да се структура ових комплекса може представити резонантним формулама:



са доминирањем формуле I.

Интересантно је да у ИЦ спектру $(CH_3)_3PO \cdot AlCl_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ нису могли бити запажени пикови на око 1000 и на око 770 cm^{-1} који потичу од симетричних и асиметричних СОС вибрација координисаног етра¹² (нпр. у $Cl_3Al \cdot O(C_2H_5)_2$).

Да би се могло објаснити овакво понашање потребне су додатни информације које може дати рендгенска кристалографија. Ова истраживања су у току.

S U M M A R Y

ADDITION COMPOUNDS OF ALUMINIUM CHLORIDE WITH TRIMETHYL AND TRIPHENYL PHOSPHINE OXIDES

SLOBODAN D. RADOSAVLJEVIĆ and DEJAN D. POLETI

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology, and Metallurgy, Belgrade

In order to investigate the compounds containing the Al-O-P skeleton some new $AlCl_3$ addition compounds with $(CH_3)_3PO$ and $(C_6H_5)_3PO$ have been synthesized: $Cl_3Al \cdot OP(CH_3)_3$, $(CH_3)_3PO \cdot AlCl_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, $Cl_3Al \cdot 6OP(CH_3)_3$, and $Cl_3Al \cdot 2OP(C_6H_5)_3$. The synthetic possibilities in various organic solvents have been studied. The IR spectra of the adducts are discussed in some detail.

(Received 11 October 1979)

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Д. Радосављевић, Д. Д. Полети, *Гласник Хем. друштва Београд*, **44**, 311 (1979)
2. M.J. Frazer, W. Gerrard, R. Twaist, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 637 (1963).
3. W. Van Der Veer, F. Jellinek, *Rec. Trav. Chim.*, **85**, 842 (1966)
4. E. Lindner, R. Lehner, H. Scheer, *Chem. Ber.*, **100**, 1331 (1967)
5. С. Д. Радосављевић, С. М. Радосављевић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **41**, 237 (1976)
6. L. W. Daash, D. C. Smith, *Anal. Chem.* **23**, 853 (1951)
7. D. D. Perrin, L. F. Armarego and D. R. Perrin, „*Purification of Laboratory Chemicals*“, Pergamon Press, Oxford 1966
8. P. Hagenmüller, J. Rouxel, *Compt. Rend.*, **247**, 1623 (1958)

9. W. L. Groenveld, A. P. Zuur, *Rec. Trav. Chim.*, **76**, 1005 (1957)
10. (a) J. C. Sheldan, S. Y. Tyrre, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4775 (1958); (b) F. A. Cotton, R. D. Barnes, E. Banister, *J. Chem. Soc.*, 2199 (1960); (c) P. Gaus, B. C. Smith, *Ibid.*, 4172 (1964); (d) E. W. Wartenberg, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **329**, 269 (1964)
11. L. Maier, *Ibid.*, **345**, 29 (1966)
12. E. G. Hoffmann, *Z. Electrochem.*, **64**, 616 (1960); H. Weiser, P. J. Krueger, *Spectrochim. Acta*, **26 A**, 1349 (1970); J. Deronault, et al., *J. Chim. Phys.*, **65**, 248 (1968).

PHASE COMPOSITION OF A THREE-COMPONENT MODEL SYSTEM
OF LOW-TEMPERATURE CARBON MONOXIDE
CONVERSION CATALYSTS THERMALLY TREATED IN AIR

PAULA PUTANOV and GIZELA LOMIĆ

Faculty of Technology, University of Novi Sad, YU-21000 Novi Sad

(Received 28 September 1979)

IR-spectroscopy, X-ray diffraction, and thermal analysis of a three-component CuO-ZnO-Al₂O₃ model system of low-temperature carbon monoxide conversion catalyst obtained by alkaline precipitation of ions and submitted to thermal treatment in air up to 700° pointed to the following: Under the given conditions only copper(II), zinc, and aluminium oxides appear. Neither of the applied methods indicated any interaction of these oxides. Phase transformations take place only in alumina: boehmite and pseudoboehmite present in the system at the temperature lower than 300°, at higher temperatures undergo a polymorphous transformation to η-alumina. Temperature increase enables the arrangement of its poorly arranged initial structure. Copper(II) and zinc oxides appear with well arranged crystal lattices which undergo further improvement at higher temperatures.

According to the broadly accepted interpretation of the mechanism of the low-temperature carbon monoxide conversion, given by Boreškov⁴, the active component of the CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst is represented by elemental copper in a highly dispersed state, obtained by the reduction of copper(II) oxide. In the most active samples of this catalyst, X-ray diffraction analysis performed by many authors^{2,5,9,10,15} proved the presence of well formed crystal lattices of copper(II) oxide and zinc oxide, as well as highly dispersed elemental copper.

On the contrary, French authors¹⁴ have ascribed the greatest influence to the activity and stability of this catalyst to copper in its spinel form with some of the following metals: aluminium, chromium, manganese, iron, and cobalt, while Mukherjee *et al.*⁷ emphasized the influence of semiconductive properties due to p-type defective centres in the crystal lattice of copper(II) oxide.

Zinc oxide in this catalyst has been generally considered as a structural promoter, as well as alumina, which prevents the growth of zinc oxide crystals by forming aluminates¹⁷.

Experimental data concerning the catalyst components transformation which occur in the course of activation and ageing of the catalyst, are still not sufficient to explain their mechanism. According to Blasiak and Kotowski³ there is no interaction between the three main components of the catalyst; in the course of activation, copper(II) oxide is reduced to copper(I) oxide and elemental copper, while the other components remain unchanged. Other authors however have noticed the presence of zinc aluminate¹⁷.

The divergent results obtained by investigations of this catalyst can be explained by the complexity of the system, in which a great number of changes are possible in the conditions of laboratory investigations and industrial work which also

include local overheatings of the catalyst and various disturbances of the process. The phase composition of this catalyst is also dependent on the preparation procedures. The nature of contacts between the components of the catalyst differs in samples obtained by mixing the powders or by impregnation, or by coprecipitation. It was shown that the effect of adding of different promoters to the catalyst was highly influenced by the preparation procedure^{9,10}.

In order to explain the role in activation and ageing processes of several forms of catalyst components, as well as to establish the conditions of their transformations, systematic studies of the model system $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ prepared by coprecipitation have been undertaken. This work represents the behaviour of this system to thermal treatment in air, at $100-700^\circ$, which corresponds to the catalyst before activation.

EXPERIMENTAL

The synthesis of the three-component model system was carried out by the method of coprecipitation of basic components in the atomic ratio of $\text{Cu:Zn:Al} = 60:30:10$ from nitrate solutions, with 20% sodium hydroxide, at $80-85^\circ$, along with continuous mixing at a pH value of 8.5. The precipitate was washed up to the negative reaction on nitrate ions and then dried at 110° for 48 hours. Crushing was carried out in a rotational mixer for 10 hours.

Thermal treatment was carried out in a horizontal furnace produced by Heraeus, in air atmosphere, at temperature intervals of $100-700^\circ$, for 6 hours.

IR spectroscopic analyses were performed by a IR spectrophotometer „Unicam SP 1200“ at room temperature in the interval of $400-4000\text{ cm}^{-1}$. Samples were pressed into KBr pellets with a pressure of 10 t/cm^2 .

Analyses with X-ray diffraction were carried out on „Röntgendiffraktometer PW 1051“ with a copper anticathode and nickel filter, at 45 kV and 25 mA.

Differential thermal analyses were carried out on a „Derivatograph MOM“ with automatic thermo-regulation and α -alumina as reference substance under air atmosphere, from room temperature up to 900° .

RESULTS AND DISCUSSION

The comparison of IR diagrams of pure oxides with the diagrams of the model system, presented in Fig. 1, shows that in the samples obtained by coprecipitation and heated to 700° in air, only copper(II) oxide, zinc oxide, and alumina appear; there is no interaction between them. Phase transformations occur only in alumina.

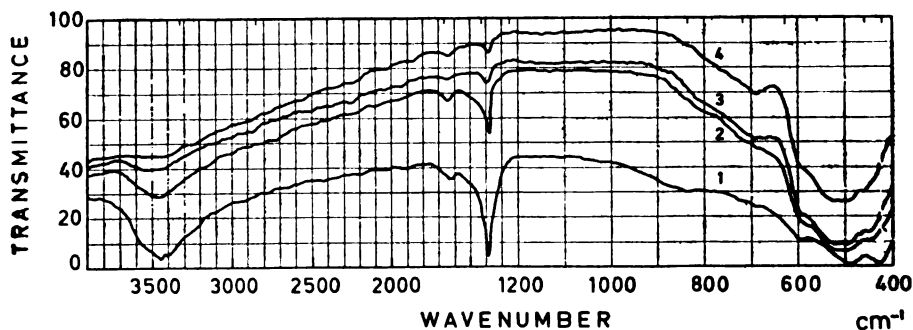


Figure 1. IR spectra of the systems treated under air atmosphere at 110° (curve 1), 400° (2), 600° (3), and 700° (4)

In the samples dried at 110° and treated at 150, 200, 250, and 300°, according to the bands at 1040 and 720 cm^{-1} , alumina appears in the form of pseudoboehmite. In the samples treated at 400-700° pseudoboehmite gradually disappears at a simultaneous appearance of η -alumina, as it was indicated by absorption bands at 650-880 cm^{-1} (Fig. 1).

By X-ray diffraction analysis the boehmite and pseudoboehmite phase was identified in the samples treated at 150, 200, 250, and 300°; in the samples treated at temperatures higher than 300° the formation of η -alumina was proved. The phase transformation of alumina has been also confirmed by thermal analysis. The endothermic effect with a maximum at about 480° can be observed in all DTA curves presented in Fig. 2.

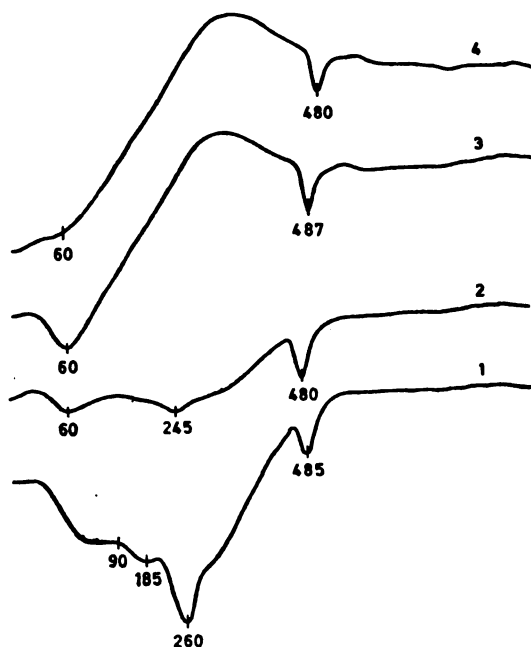


Figure 2. DTA curves of the model system treated under air atmosphere at 200°(curve 1), 400°(2), 500°(3), and 700°(4)

The structures of boehmite and pseudoboehmite, in the samples treated at lower temperatures, as well as η -alumina formed at higher temperatures, are poorly arranged. From X-ray diagrams it is evident that the increase of temperature of thermal treatment affects the arrangement of the crystal lattice of η -alumina, as well as those of zinc and copper(II) oxides.

The data concerning the dehydration of the system obtained by IR diagrams and by total weight loss measurements, are presented in Fig. 1 and in Table I.

TABLE I

Temperature of the heat treatment of model system (°C)	110	150	200	250	300	400	500	600	700
Total weight loss up to 900°	15.00	13.40	10.40	8.75	6.05	3.10	2.00	1.33	1.12

In the IR diagrams the decrease of intensity of absorption bands at 1385, 1630, and 3440 cm^{-1} with increasing temperature of thermal treatment corresponds to a stepwise dehydration of hydrated oxides and hydroxides, the loss of bonded water, and the loss of free water respectively.

According to the total weight loss data, obtained from the thermogravimetric curve, in the samples heated to 500°, the liberation of both surface-bonded and crystal water takes place in two steps. The appearance of two endothermic effects followed by weight loss, supports this assumption. In the samples treated at temperatures higher than 500° the weight loss takes place in a single step; the course of the thermogravimetric curve confirmed that dehydration is successive and is not complete even in samples treated at 700°.

CONCLUSION

According to the obtained results in the samples prepared by coprecipitation, heated to 700° in air, only copper(II) oxide, zinc oxide, and alumina appear. Under these conditions there is no interaction between them. The increase of temperature of thermal treatment leads only to a better arrangement of the crystal lattice of all components. Phase transformation occurs only in alumina in the sense of boehmite and pseudoboehmite transformations separately into η -alumina.

ИЗВОД

ФАЗНИ САСТАВ ТРОКОМПОНЕНТНОГ МОДЕЛНОГ СИСТЕМА КАТАЛИЗАТОРА ЗА НИСКОТЕМПЕРАТУРНУ КОНВЕРЗИЈУ УГЉЕНМОНОКСИДА ВОДЕНОМ ПАРОМ

ПАУЛА ПУТАНОВ и ГИЗЕЛА ЛОМИЋ

Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду, 21000 Нови Сад

ИЦ спектроскопска, рендгеноструктурна и дериватографска анализа трокомпонентног $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ моделног система катализатора за нискотемпературну конверзију угљенмонооксида воденом паром, добијеног алкалним таложењем јона и изложеног дејству повишене температуре до 700° у атмосфери ваздуха, показују да се под датим условима јављају само оксиди бакра(II), цинка и алуминијума. Ни једном од поменутих метода није утврђена интеракција између ових оксида. До фазних трансформација долази само код алуминијум-оксида: бемит и псеудобемит присутни у систему на температурама нижим од 300°, на вишим температурама трансформишу се у η -алуминијумоксид. Повишењем температуре долази до уређења кристалне структуре алуминијумоксида. Оксиди бакра(II) и цинка јављају се са добро уређеном кристалном решетком која се на вишим температурама даље уређује.

(Примљено 28. септембра 1979)

REFERENCES

1. A. Andreev, D. Schischkov, *Z. Chem.*, **15**, 200 (1975)
2. E. Angelov, *Khim. i Ind. (Sofia)*, **2**, 78 (1970)
3. E. Blásiak, W. Kotowski, *Przemysl Chem.*, **43**, 657 (1964)
4. G. K. Boreskov, *Kinetika i Kataliz*, **11**, 374 (1970)
5. I. Hartwig, J. Bathory, *Magy. Ásványolaj Földgáz Kisérl. Int. Közlem.*, **10**, 103 (1969)
6. S. Kupiec, *Przemysl Chem.*, **46**, 265 (1967)
7. P. N. Mukherjee, P. K. Basu, S. K. Roy, S. K. Chatterjee, *Indian J. Technol.*, **14**, 138 (1976)
8. E. D. Pierron, J. A. Rashkin, J. F. Roth, *J. Catal.*, **9**, 38 (1967)
9. P. Putanov, Ž. Jovanović, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **35**, 279 (1970)
10. P. Putanov, Ž. Jovanović, R. Herak, *Rev. Roumaine Chim., Acad. Rep. Populaire Roumaine*, **18**, 569 (1973)
11. R. E. Reitmeier, H. W. Fleming, US 3,388,972 (Cl. 23-213), 18. Jun. 1968, Appl., 19. Oct. 1965. — 14. Dec. 1966.
12. T. Romotowski, S. Magdziarz, *Przemysl Chem.*, **51**, 646 (1972)
13. T. V. Tarasova, V. V. Kostrov, I. P. Kirillov, *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol.*, **16**, 156 (1973)
14. A. Sugier, Ger. Offen., 2,036,059 (Cl. B 01 j. C 01 b), 08. Apr. 1971., Appl., 26. Jul. 1969.
15. H. Uchida, N. Isogai, M. Oba, T. Hasegawa, *J. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1981 (1967)
16. H. Uchida, M. Oba, N. Isogai, T. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 479 (1968)
17. P. W. Young, C. B. Clark, *Chem. Eng. Progr.*, **69**, 69 (1973).

COULOMETRIC TITRATIONS OF THIOLS WITH
ELECTROGENERATED LEAD(IV) AND MANGANESE(III)
IN ACETIC ACID

TIBOR J PASTOR*, VILIM J. VAJGAND, and VOJKA V. ANTONIJEVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade

(Received 26 October 1979)

The conditions for coulometric titrations of thiols with electrochemically generated lead(IV) and manganese(III) in acetic were studied. Good results were obtained by a direct coulometric method at room temperature in the determination of ethyl thioglycolate and thiosalicylic acid with lead(IV) acetate and in determination of thiomalic acid with manganese(III) acetate. Thioglycolic acid and thiosalicylic acid can successfully be determined with manganese(III) acetate by a coulometric back-titration method at room temperature, while *n*-heptyl mercaptan and ethyl thioglycolate need higher temperatures. Formal redox potentials of the Pb(IV)/Pb(II) and Mn(III)/Mn(II) systems in a 0.9 M solution of potassium acetate in acetic acid were also determined.

The solubility of thiols in different solvents has made it possible to investigate the conditions for their determination in mixtures of solvents¹⁻⁶. Satisfactory results were also obtained in redox titrations of mercaptans in some nonaqueous solvents: alcohols and hydrocarbons⁷, dimethylformamide^{8,9}, pyridine⁸ and in glacial acetic acid^{10,11}. After finding out the conditions for quantitative electrochemical generation of lead(IV) acetate at lead dioxide electrode¹², Agasyan and Sirakanyan¹³ have also done coulometric determinations of a small number of mercaptans in acetic acid.

On the basis of our previous investigations concerning the development of coulometric redox titration methods in glacial acetic acid^{14,15}, this work was aimed at finding conditions for determination of some thiols by electrochemically generated lead(IV) and manganese(III) at a platinum electrode in glacial acetic acid.

EXPERIMENTAL

The apparatus used for coulometric titrations with biamperometric end-point detection has already been described¹⁴. The platinum indicator electrodes are polarized by a potential difference of 300 to 600 mV. For potentiometric end-point detection and for measuring the redox potentials of the investigated systems a Radiometer PHM 26 voltmeter was used in conjunction with a platinum indicator electrode and mercury-mercury (I) acetate reference electrode. The current-potential curves of the anode were recorded by the bridge method for solutions of suitable compositions¹⁴.

* Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

All the chemicals used were of analytical-reagent grade. The procedures for the removal of water from them have been described previously¹⁴.

The composition of the used catholytes and anolytes has been defined in the work dealing with coulometric titrations of hydrazines in acetic acid¹⁵. The accurate lead (II) concentration in the anolyte was determined electrogravimetrically, and that of manganese (II) by a titration with a standard solution of EDTA.

Approximately 10^{-2} M solutions of thiols were prepared by dissolving the corresponding amounts of solutes in acetic acid, and the concentrations were checked by a iodate in the presence of iodide².

A solution of lead (IV) acetate was prepared by dissolving the solute (recrystallized from acetic acid) in the solution of 0.9 M potassium acetate. The concentration was checked by a iodometric method¹⁶.

Procedures

Titration were performed by direct coulometry (I) and a coulometric back-titration method (II).

Ia) A definite volume of the solution to be analysed is measured into the anode compartment of the titration vessel before the generation of the oxidizing agent starts.

Ib) A solution of the substance to be analysed is added to the anolyte after 50 – 90% of the necessary amounts of the reagent had been generated.

IIa) Coulometric back-titration at room temperature.

IIb) Coulometric back-titration at an elevated temperature.

All the procedures mentioned above have already been described in detail¹⁵.

The formal redox potentials of the Pb^{4+}/Pb^{2+} and Mn^{3+}/Mn^{2+} systems in 0.9 M solutions of potassium acetate in acetic acid were measured using the following procedures:

a) A definite volume of the anolyte containing a known concentration of the reduced component of the system under investigation is poured into a wider compartment of the titration vessel and after the immersion of the electrodes into corresponding compartments, the catholyte is poured into the narrower compartment up to the same level. The oxidized form was generated in different known amounts. The potential of the platinum electrode in solution was measured at several definite concentration ratios of the components of the redox pair investigated.

b) A definite volume of the standard solution of the reduced component of the redox pair under investigation is measured and a solution of the oxidized component of a known concentration is added to it. After each addition the potential of the platinum electrode is measured.

c) Definite volumes of the standard solutions of the reduced and oxidized components are mixed and the potential of the platinum electrode in so obtained solutions is recorded.

The obtained values of the redox potentials are presented graphically as a function of the logarithm of the concentration ratios of the redox pair. The intercept of this line with ordinate at $\log [Ox]/[Red] = 0$ gives the formal redox potential¹⁷.

DISCUSSION AND RESULTS

Current-potential curves of the anode

The current-potential curves of the anode in the solutions of suitable compositions were recorded. It was shown that all the investigated substances (Table I) are oxidized at the platinum electrode at a much more negative potential than manganese(II), lead(II) or the acetate ions of the supporting electrolyte (Fig. 1).

The results obtained in this way have justified the investigations performed in order to find out the conditions for developing the coulometric method for determination of mercaptans in acetic acid with electrogenerated lead(IV) and manganese(III) acetate at platinum electrode.

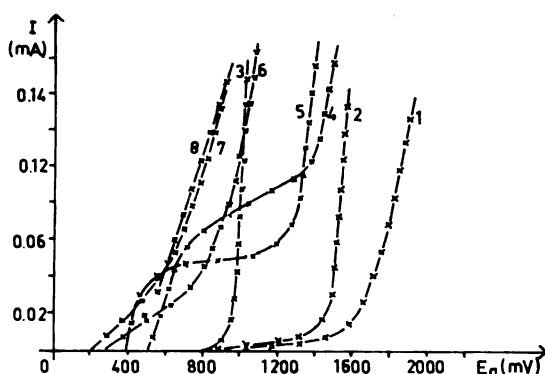
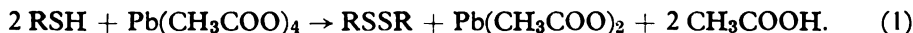


Fig. 1. The anode current-potential curves for 0.9 M solution of potassium acetate in acetic acid (curve 1); and for 0.5 M lead (II) acetate (curve 2), saturated manganese (II) acetate (curve 3), 0.01 M thiomalic acid (curve 4), 0.01 M thiosalicylic acid (curve 5), 0.01 M ethyl thioglycolate (curve 6), 0.01 M thioglycolic acid (curve 7) and 0.01 M *n*-heptyl mercaptan (curve 8) in the same electrolyte.

Coulometric titrations with lead(IV) acetate

Coulometric titrations of thiols with electrochemically generated lead(IV) acetate in acetic have shown that, of the substances tested, only thiosalicylic acid and ethyl thioglycolate could be successfully determined. These substances undergo a fast and quantitative oxidation with titrant used in a molar ratio of 2:1



In the titration of ethyl thioglycolate with potentiometric detection of the end-point, the changes of the platinum electrode potential are very much pronounced. This fact makes it possible to determine much smaller quantities of this compound than of the thiosalicylic acid (Table I). The results on other investigated compounds were about 20% higher than expected. This may be explained by further oxidation of the formed disulphides with an excess of the reagent.

Coulometric titrations with manganese(III) acetate

In this work we have concentrated our attention towards finding out the conditions for coulometric titrations of thiols with electrogenerated manganese(III) acetate since manganese(III) has not been used before for the determination of mercaptans in non-aqueous solutions. It was soon found that only thiomalic acid undergoes a fast and quantitative oxidation to a disulphide by the titrant used. This fact has made the determination of thiomalic acid possible by procedure (1a) with a potentiometric end-point detection. The results obtained are given in Table I.

Direct coulometric titrations of thioglycolic and thiosalicylic acids have shown that the results are by 4 and 25% respectively lower than the theoretical ones. How-

TABLE I. Results of Coulometric Titrations of Thiols in Acetic Acid With:

a) Electrogenerated Lead(IV) Acetate

Substance titrated	Taken mg	No. of titns.	Found %	Procedure
Ethyl thioglycolate	1.473	5	101.3±0.5	Ia
	0.737	4	101.0±0.5	Ia
	0.295	5	100.4±0.5	Ia
	0.147	5	100.9±0.8	Ia
Thiosalicylic acid	1.518	6	101.6±0.4	Ia

b) Electrogenerated Manganese(III) Acetate

Thiomalic acid	2.580	5	99.6±0.3	Ia
	0.776	5	98.6±1.3	Ia
	1.560	5	99.4±0.4	IIa
	0.648	5	98.3±0.9	IIa
Thioglycolic acid	1.810	3	99.2±1.3	IIa
	0.864	5	98.6±1.3	IIa
	0.358	5	99.2±0.6	IIa
Thiosalicylic acid	2.788	5	99.2±0.3	IIa
	1.792	4	99.0±1.0	IIa
	0.864	5	99.1±1.1	IIa
<i>n</i> -Heptyl mercaptan	1.258	5	100.0±1.6	IIb
	0.213	6	101.0±1.6	IIb
Ethyl thioglycolate	0.128	6	101.4±1.2	IIb

ever, it was found that in the presence of a small excess of the reagent it takes only a few minutes for a complete oxidation to a disulphide. Therefore it was possible to determine thioglycolic and thiosalicylic acids by the coulometric back-titration method at room temperature (procedure IIa). The results obtained are given in Table I.

Contrary to the already mentioned compounds, *n*-heptyl mercaptan and ethyl thioglycolate undergo a very slow and incomplete oxidation by manganese-(III) acetate at room temperature. Therefore, the conditions for their determination by a coulometric back-titration method at an elevated temperature (procedure IIb) were studied. There were found the conditions for successful determination of *n*-heptyl mercaptan on the basis of both one- and six-electron reactions, and ethyl thioglycolate on the basis of the six-electron reaction (Table I).

*Determination of the formal redox potential of the
Pb(IV)/Pb(II) and Mn(III)/Mn(II) systems*

The formal redox potential of the Pb(IV)/Pb(II) system was determined first. A linear dependence of the measured potentials and the logarithm of the concentration ratios of the components of the redox pair was obtained by the procedures (b) and (c). The values obtained in this way are 1120 — 1130 mV. These values are approximately by 115 mV higher than those obtained by procedure (a), but we consider them to be more accurate because electrochemical generation of lead(IV) acetate in acetic acid is a difficult task.

Due to the lack of solid manganese(III) salts, the formal redox potential of the second system was determined only by procedure (a). Generation of manganese (III) acetate was performed in the interval where the current efficiency is 100% and the so obtained values are shown in Fig. 2. By extrapolation it was found that

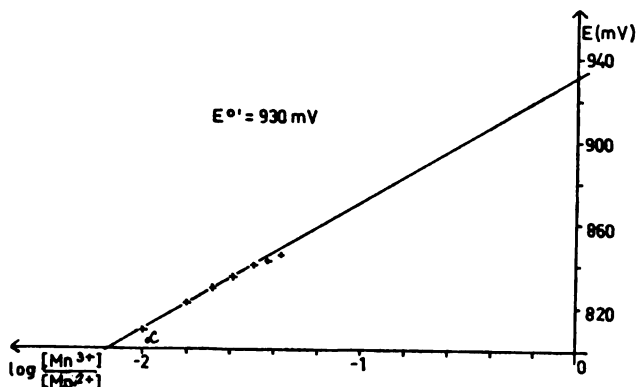


Fig. 2. The dependence of the redox potential of the Mn (III)/Mn (II) system on the logarithm of the concentration ratios of manganese (III) and manganese (II) in a 0.9 M potassium acetate in acetic acid.

the line intercepts the ordinate at 930 mV, which is the value of the formal redox potential. The slope of the line is 61 mV, which corresponds to an one-electron process at the electrode.

Acknowledgement. The authors acknowledge the financial support of the Research Fund of SR of Serbia.

ИЗВОД

КУЛОМЕТРИЈСКЕ ТИТРАЦИЈЕ ТИО-ЈЕДИЊЕЊА ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ГЕНЕРИСАНИМ ОЛОВО(IV)-АЦЕТАТОМ И МАНГАН(III)-АЦЕТАТОМ У СИРЉЕТНОЈ КИСЕЛИНИ

ТИБОР Ј. ПАСТОР, ВИЛИМ Ј. ВАЈГАНД и ВОЈКА В. АНТОНИЈЕВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета, Београд

Испитани су услови за кулометријске титрације тию-једињења електрохемијски генерисаним олово(IV)-ацетатом и манган(III)-ацетатом у сирљетној киселини. Директном кулометријском методом на собној температури добри су резултати добивени при одређивању етилестра тиогликолне киселине и тиосалицилне киселине олово(IV)-ацетатом, као и тию-јабучне киселине манган(III)-ацетатом. Тиогликолна и тиосалицилна киселина могу се успешно одредити манган(III)-ацетатом кулометријском ретитрационом методом на собној температури, а *n*-хепантиол и етилестар тиогликолне киселине на повишеној температури. Нађени су и формални редокс потенцијали система Pb(IV)/Pb(II) и Mn(III)/Mn(II) у 0,9 M раствору калијум-ацетата у сирљетној киселини.

(Примљено 26. октобра 1979)

REFERENCES

1. S. Siggia, „*Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*“, John Wiley and Sons, Inc., New York 1963, p. 563
2. N. D. Cheronis and T. S. Ma, „*Organic Functional Group Analysis by Micro and Semimicro Methods*“, Interscience Publishers, New York 1964, p. 320
3. K. G. Haeusler, R. Geyer, S. Rennhak, *Z. Chem.*, **14**, 198 (1974) [*Chem. Abstr.*, **81**, 72326 (1974)]
4. R. C. Paul, R. C. Aggarwal, N. Kumar, R. Parkash, *Indian J. Chem.*, **12**, 986 (1974) [*Chem. Abstr.*, **82**, 51134x (1975)]
5. K. G. Haeusler, R. Geyer, S. Rennhak, *Z. Chem.*, **12**, 339 (1972); [*Chem. Abstr.*, **78**, 52409 (1973)]
6. K. K. Verma, J. Ahmed, M. P. Sahasrabuddey, S. Bose, *Z. Anal. Chem.*, **285**, 263 (1977)
7. E. Turk, E. E. Reid, *Anal. Chem.*, **17**, 713 (1945)
8. Z. Hladky, *Z. Chem.*, **5**, 424 (1965) [*Chem. Abstr.*, **64**, 8914c (1966)]
9. Z. Hladky, *Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chim. "Carl Schorlemmer"*, *Leuna — Merseburg*, **9**, 5 (1967) [*Chem. Abstr.*, **68**, 65493m (1967)]
10. L. Suchomelová, J. Zyka, *J. Electroanal. Chem.*, **5**, 57 (1963)
11. K. K. Verma, S. Bose, *Anal. Chim. Acta*, **65**, 236 (1973)
12. P. K. Agasyan, M. A. Sirakanyan, *Zh. Analit. Khim.*, **26**, 992 (1971)
13. P. K. Agasyan, M. A. Sirakanyan, *Ibid.*, **26**, 1404 (1971)
14. T. J. Pastor, V. J. Vajgand, Z. Kićović, *Mikrochim. Acta*, 525 (1976)
15. T. J. Pastor, V. V. Vajgand, V. V. Antonijević, *Ibid.*, 131 (1978)
16. A. Berka, J. Janata, J. Zýka, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **29**, 2242 (1964)
17. T. J. Pastor, V. J. Vajgand, V. V. Antonijević, Z. Veličković, *Anal. Chim. Acta*, **106**, 347 (1979).

COMMUNICATION PRELIMINAIRE — ПРЕТХОДНО САОПШТЕЊЕ

ESR BEHAVIOUR AS A POSSIBLE GEOTHERMAL
INDICATOR FOR ANCIENT SEDIMENTS

PAVLE I. PREMOVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Philosophy, University of Niš, YU-18000 Niš

(Received 17 August 1979)

ESR measurements at X-band (9.5 GHz) frequency, before and after laboratory pyrolysis, have been carried out on a selection of ancient sedimentary rocks (the Gunflint chert, the Nonesuch, the Zvonce, the Antrim, the Irati and the Green River shales) in an attempt to establish the maximum paleotemperatures to which the deposits have been exposed during their geochemical histories. The changes in ESR behaviour on heating suggest mild thermal histories of the sediments in question, except of the Gunflint chert.

Knowledge of geothermal histories of ancient rocks is of geological, paleontological and geochemical importance since this is closely linked with our concept related to the climates, physical and chemical features of prehistoric continents and oceans. In the work here reported, ESR measurements, before and after laboratory pyrolysis, of six ancient sedimentary rocks have been carried out in an attempt to establish the maximum paleotemperature reached by these deposits. As far as we are aware, this is the first time that such an ESR investigation has been published for sediments of this type.

ESR measurements were performed on finely ground powders which were transferred

to ESR quartz tubes. Spectra were recorded at ambient temperature on a Varian Associates E-115 spectrometer, employing 100 kHz modulation and a nominal frequency of 9.5 GHz. The g -values and line widths (Table I) were determined relative to a peroxyamine disulphonate standard, having a g -value of 2.0055 ± 0.0001 . The spin concentrations (Table I) were determined by the sample interchange method; polycrystalline DPPH diluted with KBr was employed as the intensity standard. The error in the values for the concentration of spins in the ESR lines of the sediments, shown in chronologic sequence in Table I, was estimated to be 50%. Samples (0.1 - 0.2 g) were also pyrolysed to the desired temperature for 48 hours. The ESR spectra of the rocks studied were run both in air and *in vacuo* but because there was no difference in the spectra, all the data presented here were obtained from spectra run in the presence of air.

ESR spectra of unheated sedimentary specimens examined were similar to the spectrum of the Zvonce shale shown in Fig. 1. In general, the spectra consist of a single, relatively symmetrical line devoid of any fine structure. The g -values and spectral line widths of the sediments studied are

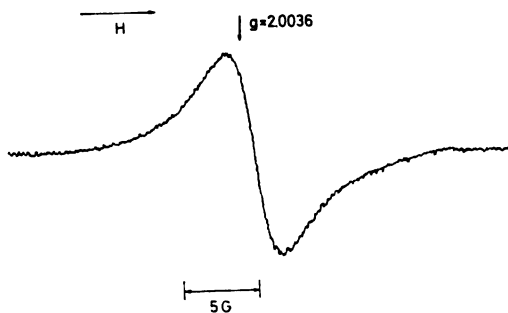


Fig. 1. ESR spectrum of the Zvonce shale.

closely similar to those reported for petroleum asphaltenes (2.0027-2.0036, $\Delta H_{pp} = 3-9$ G)¹. Petroleum like organic matter is known to be present in the rocks examined² and it seems, likely, that the ESR spectra recorded originate from the free radicals same as those found in petroleum asphaltenes which are believed to be condensed, aromatic ring structures¹. Geological and geochemical considerations strongly suggest that the organic materials were hardly thermally altered prior to lithification, at the time of original sedimentation³⁻⁵ indicating that these free radicals were presumably mostly produced by some low temperature mechanism during the relatively short period of active metamorphism (or earlier?). It is worth noting in passing that it was not possible to obtain a detectable signal for corresponding organic free radicals (i. e. $< 10^{11}$ spins per gramme was present) on direct ESR examination of samples of the Soudan shale (North East Minnesota, 2700 million years old) and the Fig Tree shale (East South Africa, 3200 million years old), though trapped electrons in silicic environment were observed.

The ESR signals of the Green River and Irati shales become narrower on heating at

temperatures above $\sim 200^\circ$. Pyrolysis of the Antrim shale at temperatures above $\sim 70^\circ$ causes a complete disappearance of the ESR signal and a new, narrower one (2.0012, $\Delta H_{pp} = 0.8$ G) appears instead. In both the Zvonce and Nonesuch shales the ESR signals decrease in intensity on carbonization at temperatures above $\sim 300^\circ$. The Gunflint chert shows no change in ESR characteristics on laboratory pyrolysis at temperatures up to 600° .

It is worthy of note that the narrowing of ESR line widths simultaneous with the decrease of g -values were observed in the earlier studies on kerogen in natural environments⁶. It has been proposed that these ESR changes are related to various paleotemperatures of the sediments studied.

Our estimation of maximum paleotemperatures, given in Table I, for the sediments studied is based on the assumption that if an ancient rock contains stable free radicals at, say, the temperature of T during its geological history, then one would not expect, for certain, changes in ESR behaviour until laboratory pyrolysis temperatures of $2T$ to $3T$ are reached.

TABLE I. ESR parameters and maximum paleotemperatures of ancient sediments

Lithology and rock unit	Region	Geologic era	Approximate age in 10^6 years	g -value ± 0.0003	Line width ± 0.1 G	Concentration of spins per gramme	Maximum paleotemperatures in $^\circ\text{C}$
Green River shale	Colorado, USA	Eocene	50	2.0036	6.5	1×10^{18}	70-100
Irati shale	Sao Paulo, Brasil	Permian	260	2.0030	5.0	3×10^{16}	70-100
Antrim shale	Michigan, USA	Devonian	340	2.0028	3.4	1×10^{19}	25-35
Zvonce shale	Serbia, Yugoslavia	Silurian	420	2.0029	4.0	4×10^{19}	100-150
Nonesuch shale	Michigan, USA	Late Precambrian	1000	2.0030	6.3	2×10^{16}	100-150
Gunflint chert	Ontario, Canada	Middle Precambrian	1900	2.0026	2.9	3×10^{16}	> 200

The paleochemistry of the Gunflint chert presents evidence for the presence of relatively complex organic molecules directly associated with structurally preserved organic remains⁶. Although paleontological studies suggest that this chert has experienced a mild thermal history (brown-to-amber colour of the preserved organic matter, presumably, reflects such a history), the ESR behaviour provides a reasonable basis for believing that a part of organic material had been exposed to an elevated temperature and charred before incorporation in the sediment. It is now difficult to establish whether these carbonized organic constituents are syngenetic with the original sedimentation, and therefore of the same age as the sediment. The fact that the ESR spectral line width of the Gunflint chert is the lowest of all samples investigated would indicate the highest degree of ordering and aromatization of free radical structures in this deposit than those in the other rocks. On the contrary, the decrease of line widths of both the Green River and Irati shales, on laboratory pyrolysis described above, would suggest that such structural transformations of free radical species present in these sediments did not take place during their geologic history. In all three cases, structural rearrangements emerge in the ESR behaviour as the exchange and delocalization narrowing⁷.

Treibs⁹ first demonstrated that porphyrins exist in bituminous strata and recognized that the preservation of porphyrins is dependent upon mild geothermal conditions. Calculations based on the activation energy required for degradation of porphyrins indicate that these chemical fossils could not have persisted longer than about 100 years in a lithologic environment to temperatures of 250⁹ and, therefore, their occurrence in an ancient sediment sets an upper temperature limit to the environment during its previous history. The presence of porphyrins in the Nonesuch shale¹⁰, the Zvonice shale¹¹, the Antrim shale¹¹, the Irati shale¹² and the

Green River shale¹³ lends credence to the concept of low temperature origins of these deposits³⁻⁵. The maximum paleotemperatures estimated from the ESR measurements as above, add certainly support to this concept which offers, on the other hand, some confirmation of the validity of the method of estimation.

The range of maximum paleotemperatures for the Antrim shale would indicate a rather mild thermal history for this bituminous sediment that is not to be expected in view of the age, unless the sediment had been protected from diagenesis in some special fashion. As far as we are aware, the present geological and geochemical evidences neither refute nor confirm such an estimation. In any case, it is apparent from the ESR changes observed that the free radicals in the unheated sample of the Antrim shale have an unexpectedly low thermal activation energy for removal of the unpaired electrons and that the new free radical centres, originating from laboratory pyrolysis described, seem to be scavengers for these electrons. This question will be considered in detail elsewhere.

Various other ESR signals were also detected in certain sediments studied, some of which are characteristic of transition metal ions such as Mn(II), Fe(III), and VO(IV) and some of which were assigned to trapped electrons in the silicic matrix. It is hoped that further ESR studies of such paramagnetic centres in these and other sedimentary rocks would supply valuable informations related to the chemical environment during the depositional stage of sediments in question.

Acknowledgements. The author is grateful to Prof. Melvin Calvin, Prof. Dragomir Vitorović and Dr. Luka Pešić for kindly providing the samples of ancient sediments. Thank are due to Prof. Russell F. Howe for the use of his ESR equipment at UWM. The work at Milwaukee is supported by grants from the Republic Association of Science of Serbia and the University of Niš.

ИЗВОД

ESR ПОНАШАЊЕ КАО МОГУЋИ ГЕОТЕРМАЛНИ ИНДИКАТОР ЗА СТАРЕ СЕДИМЕНТЕ

ПАВЛЕ И. ПРЕМОВИЋ

*Одељење за хемiju, Филозофски факултет, Универзитет у Нишу,
18000 Ниш*

ESR мерења на X-траци (9.5 GHz) учестаности, пре и после лабораторијске пиролизе, обављена су на одабраним древним седиментима (Ганфлинт рожнаца, Нансач шкриљца Звоначком шкриљцу, Антрим шкриљцу, Ирати шкриљцу и Грин Ривер шкриљцу) у покушају да се установе максималне палеотемпературе до којих су наведени депозити били изложени у току своје геохемијске историје. Промене у ESR понашању приликом загревања

посматране су код свих седимената, изузев Ганфлинт рожнаца, и то у области температура од 75 до 450°. Ови резултати указују на благе термалне историје тих седимената. Ганфлинт рожнац се разликовао од других седимената у томе да се ESR карактеристике нису мењале приликом пиролизе на температурама до 600°. Закључено је да је део органске материје у овом депозиту био изложен повишеним температурама (> 200°) и при том угљенисан пре увођења у седимент.

(Примљено 17. августа 1979)

REFERENCES

1. T. F. Yen, J. G. Erdman, A. J. Saraceno, *Anal. Chem.*, **34**, 694 (1962)
2. (a) G. Eglinton and M. Calvin, „*Organic Chemistry of Life*“, Freeman, San Francisco 1973, p. 344. (b) K. V. Petković and N. Milojević „*Die geologische Beschaffenheit und Tektonik in der Umgebung von Zvončaka Banja mit besonderer Rücksicht auf die Erscheinung der Thermalquellen*“, Naučna knjiga, Beograd 1956, p. 13
3. (a) T. C. Hoering, „*Researches in Geochemistry*“, Wiley, New York 1967, p. 87. (b) T. Belsky, R. B. Johns, E. D. McCarthy, A. L. Burlingame, W. Richter, M. Calvin, *Nature*, **206**, 446 (1965). (c) A. L. Burlingame, P. Haug, T. Belsky, M. Cavi, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* **54**, 1406 (1965)
4. P. I. Premović, Unpublished results related to the extractable organic matter in the Zvončaka shale.
5. V. T. Padula, *Brazil. Bull. Am. Assoc. Pet.*, **42**, 591 (1969)
6. S. A. Tyler, E. S. Barghoorn, *Science*, **119**, 606 (1954)
7. A. Carrington, D. A. McLachlan, „*Introduction to Magnetic Resonance*“, Harper & Row, London 1967, p. 132
8. P. T. R. Hwang and W. C. Pusey, United States Patent 3,740,641 (1973)
9. A. Treibs, *Ann. Chem.*, **510**, 42 (1934); **517**, 172 (1935)
10. P.H. Abelson, „*Researches in Geochemistry*“, Wiley, New York 1967, p. 79
11. E. S. Barghoorn, G. W. Meinschein, W. J. Schopf, *Science*, **148**, 461 (1965)
12. P. I. Premović, unpublished results. Porphyrins isolated from the Zvončaka shale, the Antrim shale, and the Irati shale have well-defined peaks at about 520 nm and 560 nm and they exhibit the Soret absorption band near 400 nm.
13. J. R. Morandi, H. B. Jensen, *Chem. Eng. Data*, **11**, 81 (1966).

NOTE - БЕЛЕЖИКА

CRITERION FOR LINE SHAPE ESTIMATION IN MOTIONALLY
 NARROWED NMR SPECTRA

SLOBODAN I. MACURA and DUŠAN R. VUČELIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade and Institute of General and Physical Chemistry — ICTM, Studentski trg 16, YU — 11000 Belgrade

(Received 24 September 1979)

Abstract. It is shown that the dependence of the line width on the second moment is a favourable criterion for determining the line shape especially in the motional narrowing region.

In the motional narrowing region, when $\nu_0\tau_c \approx 1$ (ν_0 resonant frequency, τ_c correlation time) different line shapes appear which are described by functions based on strict theories or derived in a phenomenological way¹⁻⁵. A characteristic of each of these is that in extreme cases they give either a Lorentzian ($\nu_0\tau_c \ll 1$) or a Gaussian ($\nu_0\tau_c \gg 1$) line. However, in the region $\nu_0\tau_c \approx 1$ the line is neither Lorentzian nor Gaussian, hence the problem arises of choosing the shape of the spectral line, since the key parameters of the spectrum depend on it.

Usually the ratio M_4/M_2 (M_4 is the fourth moment, M_2 is the second moment) is used, which allows one to determine whether the line shape is closer to a Lorentzian or to a Gaussian line. However, besides the intrinsic difficulties in determining the moments of a Lorentzian line, the ratio of the moments does not yield closer data on line shapes.

For this purpose other criteria, which would overcome these difficulties, have been considered. As will be shown in this note the dependence of line width, W , on the second moment, M_2 , could be a very useful criterion, especially in the motional narrowing region, in multiphase systems.

The analyses of the dependence of line width on the second moment was carried out on the basis of theoretical and published results for four essential cases:

- a linear combination of a Lorentzian and a Gaussian line shape
- a Kubo-Tomita line shape²
- the line shape proposed by Harper and Barnes³ (a similar function for free induction decay was proposed by Kaufman and Bunger⁵)
- a Voigt line shape⁴.

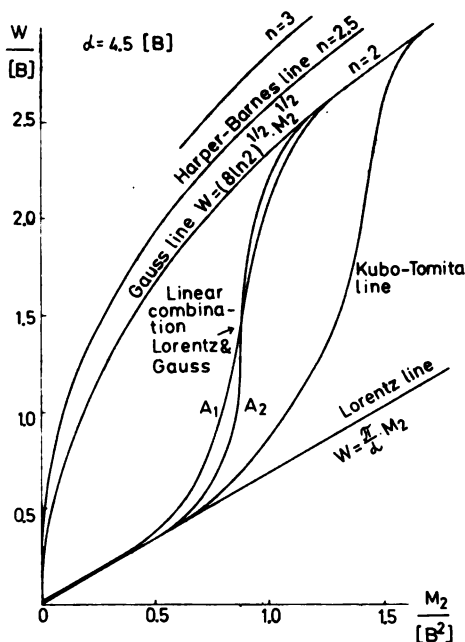


Fig. 1. Dependence of W on M_2 for different spectral shapes.

The results of calculation are shown in Figs. 1 and 2 for all four cases.

In Fig. 1 curves A_1 and A_2 show the results of calculation under the assumption that in the motional narrowing region the line shape may be described by the equation:

$$g(\nu)_{L+G} = \frac{A_L}{1 + (\nu/\eta)^2} + A_G \exp\left(-\frac{\nu^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1)$$

where ν is the deviation from the resonant frequency ν_0 , A_L and A_G are the amplitudes

of the Lorentzian and Gaussian lines at the resonant frequency ν_0 ($\nu = 0$) respectively, η is the half width at half height of the Lorentzian component, and σ is the width parameter of the Gaussian line. Such a form of the function, in the time domain, was used by McCall *et al.*¹ in an analysis of relaxation times T_2 in polytetrafluoroethylene, where the Lorentzian and Gaussian components were attributed to the amorphous and crystalline parts of the system respectively.

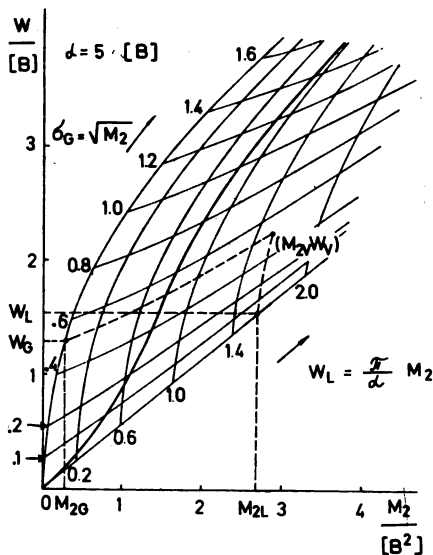


Fig. 2. Voigt line shape. The basic network is constructed according to data from ref. 4. The solid line represents a possible dependence of W on M_2 for a real case.

A difference in trend of the function $W = f(M_2)$ for different spectral shapes is evident, so that an insight into the shape of the spectral line is obtained directly from the diagram. When W decreases, in the extreme case, the line is Lorentzian and then $W = \pi M_2/\alpha$, Fig. 1, (α is the truncation parameter $\alpha \gg W$) while when W increases and the line becomes Gaussian, $W = (8 \cdot \ln 2 \cdot M_2)^{1/2}$.

For a linear combination of a Lorentzian and a Gaussian line, Eq. (1), depending on the rate of change of A_L/A_G and η/σ , one may obtain similar shapes at different positions, Fig. 1 curves A_1, A_2 . Since the components of a multiphase system, between which there is no spin exchange, are represented by a

Lorentzian and a Gaussian line, the temperature dependence of A_L/A_G and η/σ may be described by the usual equation for thermally activated processes of the type: $\exp(-E/kT)$. The curves A_1, A_2 were obtained using this dependence with different $A_L/A_G, \eta/\sigma$ and E values.

For a Kubo-Tomita line² one obtains a unique form of the function $W = f(M_2)$, shown in Fig. 1. This line, in transition from a Gaussian to a Lorentzian line, has a maximum second moment for the given width, hence on the basis of this it can be distinguished from other shapes. The data on M_2 and W from which the values were calculated was taken from calculations of Andrew and Lipkofsky⁷.

For the line shape proposed by Harper and Barnes³:

$$g(\nu) = A_{HB} \exp(-b|\nu|^n) \quad (2)$$

where A_{HB} is the line amplitude at resonant frequency ($\nu=0$), and b and n ($n = 1.5-4$) are the parameters of the width and shape of the line respectively, the dependence of W on M_2 is:

$$W = 2(1n2)^{1/n} [M_2 \Gamma(1/n) \Gamma(3/n)]^{1/2} \equiv k(n) M_2^{1/3} \quad (3)$$

where Γ is the gamma function. This dependence for different values of n is shown in Fig. 1. For $n > 2$, $k(n) > (8 \cdot \ln 2)^{1/2}$, hence spectral shapes more rectangular than the Gaussian line shape ($M_2/M_2^3 > 3$) have the function $W = f(M_2)$ above the Gaussian.

The dependence of $W = f(M_2)$ for the convolution of a Lorentzian and Gaussian line (the Voigt line shape) is interesting also because from the $W-M_2$ diagram one can easily determine the widths and moments of the Lorentzian and Gaussian components. The basic network in Fig. 2 was calculated from the Farach and Teitelbaum⁴ data for $\alpha = 5$, with the difference that here the line width is given at the half height and not at inflection points. The network for an arbitrary α may be constructed by simulating spectra for given σ and η by a procedure similar to that proposed by Ramani *et al.*⁸ for the analysis of Voigt lines. The moments were calculated according to the convolution theorem: $M_{2V} = M_{2L} + M_{2G}$.

The almost horizontal lines in the network of Fig. 2 represent the dependence of W on M_2 at a constant Gaussian component, while vertical ones represent the dependence at a constant Lorentzian component. For a real Voigt line, when both components change monotonously, the dependence of W on M_2 has a form similar to that shown in Fig. 2 by a solid line. The function must not increase more ra-

pidly than the closest Voigt function for a constant Lorentzian component, since in that case, together with a simultaneous increase in the width of the Voigt line of its Gaussian component, a decrease would occur in the width of the Lorentzian component.

The determination of M_2 and W for the components of a Voigt line is carried out in such a way that on the map, from the point (M_{2v}, W_v) , parallel lines are drawn to the closest lines for which the width of the Gaussian or

Lorentzian component is constant up to the intersection with the function $W = f(M_2)$ for pure components. The coordinates of the intersection give corresponding parameters for each component (M_{2G}, W_G) and (M_{2L}, W_L) .

The proposed criterion for the estimation of line shapes on the basis of the dependence of W on M_2 is very practical for multiphase systems (inclusion complexes, glasses, polymers, biological systems etc.) when different spectral shapes and their combinations appear.

ИЗВОД

КРИТЕРИЈУМ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ ОБЛИКА ЛИНИЈЕ У NMR СПЕКТРИМА У ПОДРУЧЈУ СУЖЕЊА ЛИНИЈЕ УСЛЕД КРЕТАЊА

СЛОБОДАН И. МАЦУРА и ДУШАН Р. ВУЧЕЛИЋ

*Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Београд и
Институт за општу и физичку хемију — ИХТМ, Београд, Студентски брз 16*

Зависност ширине линије од њеног другог момента показала се врло погодном за одређивање облика линије нарочито у области сужења линије услед кретања. Овај критеријум посебно је погодан за одређивање облика линије у вишефазним системима где са променом температуре долази до знатне промене и облика линије.

(Примљено 24. септембра 1979)

REFERENCES

1. D. W. McCall, D. C. Douglass, D. R. Falcone, *J. Phys. Chem.*, **71**, 998 (1967)
2. R. Kubo, K. Tomita, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 888 (1954)
3. W. C. Harper, R. G. Barnes, *J. Magn. Resonance*, **21**, 507 (1976)
4. H. A. Farach, H. Teitebaum, *Canadian J. Phys.*, **45**, 2913 (1967)
5. S. Kaufmann, D. J. Bunker, *J. Magn. Resonance*, **3**, 218 (1970)
6. A. Abragam, „*The Principles of Nuclear Magnetism*“, Oxford University Press, London 1961
7. E. R. Andrew, J. Lipkofsky, *J. Magn. Resonance*, **8**, 217 (1972)
8. K. Ramani, S. Ganapathy, R. Srinivasan, *Ibid.*, **24**, 231 (1976)
9. R. Bracewell, „*The Fourier Transform and Its Applications*“, McGraw-Hill, New York 1965.

NOTE — БЕЛЈИШКА

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ZIRCONIUM WITH
ARSENAZO III IN PERCHLORIC ACID MEDIA

AURORA A. MUK

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, B. O. Box 522, YU-11001 Belgrade

and

IRINA D. POKIDYSHEVA

The Moscow Mendeleev Institute of Chemistry and Technology, Moscow A-47, USSR

(Received 8 October 1979)

Abstract. A procedure for spectrophotometric determination of zirconium microquantities with arsenazo III in 6N and 2N HClO₄ media is presented. The method in 6N HClO₄ is one of high sensitivity, molar absorptivity at 665 nm is $1.34 \times 10^4 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$, and enables the determination, of up to 1 μg of zirconium in an aliquot or up to 0.02% Zr in copper. Nitric acid and nitrogen oxides decompose the reagent and the complex.

The complexing reaction of zirconium with arsenazo III in acid media is used for spectrophotometric determination of zirconium microquantities¹. It is a highly sensitive reaction (molar absorptivity of the order of $10^4 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$) but the complexing process and stability of the formed colour depend on a series of factors: zirconium ionic form, acidity of the medium, reagent concentration, the order of addition of reactants etc.²⁻⁴

For the above mentioned reasons it was necessary to describe in detail the procedure for spectrophotometric determination of zirconium in 6N and 2N HClO₄ media in order to enable easy reproduction of this sensitive method. The details of the of the procedure which, according to our experience, affect the reproducibility and sensitivity of the method will be particularly pointed out¹⁻⁴.

Zirconium standard solution (10 mg Zr/ml in 4N HClO₄). ZrOCl₂·8H₂O is dissolved in a small amount of water and then transformed into perchlorate by repeated evaporation with concentrated HClO₄ to white fumes. A determined amount of concentrated HClO₄ is then added, to adjust the final acidity to about 4N HClO₄, and the solution transferred with

water into a 100 ml volumetric flask. The zirconium concentration is determined gravimetrically as ZrO₂ and the solution acidity titrimetrically with NaOH. By dissolving this standard solution care should be taken to keep the acid concentration above 2-3N HClO₄, in order to achieve the Zr⁴⁺ ionic form of zirconium².

Arsenazo III aqueous solution, 0.1%.

Cu-perchlorate solutions 4 mg/ml. Metallic copper is dissolved in HNO₃ (1:1) and transformed into perchlorate solution by repeated evaporation with concentrated HClO₄.

Spectrophotometers. Beckman Model B and Unicam SP 500 were used.

In the perchloric acid medium zirconium forms with arsenazo III two complexes of different absorptivities²: a complex of high molar absorptivity in 6N HClO₄ and one of lower absorptivity in 2N HClO₄. We have used both 6N and 2N media for determination of zirconium microquantities.

Beer's law in 6N HClO₄. Procedure: water and 12.5 ml 70% HClO₄ (a total volume of about 20 ml) is poured into a 25 ml volumetric flask and cooled to room temperature. One ml of arsenazo III solution is added. After 30 min. an aliquot of zirconium solution is added (1-12 μg), filled with water up to the mark and measured at 665 nm. Cells 1.00 cm. The reference solution is prepared in the same way as a sample, without Zr-solution. The colour is stable for about 20 min.

The slope of the plot absorbance vs. Zr-concentration ($\mu\text{g}/25 \text{ ml}$) is 0.0674 ± 0.0005 . The molar absorptivity of the complex at 665 nm is $(1.34 \pm 0.01) \times 10^4 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$.

The effect of copper was tested by adding an aliquot of 4 mg Cu immediately before adding the zirconium aliquot. The slope of the curve is 0.0591 ± 0.0008 . The slope i.e. the molar absorptivity is relatively lower in presence of copper so that the slope shift should be determined for any other content of copper.

The zirconium content of copper from 0.02% to 0.3% can be determined with 4 mg of copper in the sample, in a 6N HClO₄ medium. For higher contents of zirconium in copper, up to 1%, a procedure in 2N HClO₄ with 10 mg of copper has been developed.

Beer's law in 2N HClO₄ with 10 mg Cu is tested for Zr contents up to 100 µg. The procedure is the same as that in 6N HClO₄ medium, except for the addition of 4.3 ml 70% HClO₄, zirconium aliquot up to 100µg copper aliquot. The results are analysed as in the previous case. The slope is 0.00964 ± 0.00013 . The molar absorptivity at 665 nm is $(2.22 \pm 0.003) \times 10^3 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$.

It should be noted that the results obtained by both procedures depend on the change of sample acidity. The allowed acidity of the sample for the procedure in 6N HClO₄ is $(6 \pm 0.2)\text{N}$ while for the procedure in 2N HClO₄ it is $(2 \pm 0.2)\text{N}$.

The method in 6N HClO₄ was applied for the analysis of the content of zirconium in copper metal and zirconium traces in nitric acid solutions from the zirconium extraction process.

Analysis of copper. A copper sample was first dissolved in HNO₃ (1 : 1) and transformed into perchlorate by repeated evaporation with HClO₄ conc. The sample solution was at least 2 - 3N HClO₄. Nitric acid and nitric oxides affect the stability of the arsenazo III reagent and its Zr-complexes.

Procedure: Into a 25 ml volumetric flask H₂O and 12.5 ml 70% HClO₄ are added (to about 20 ml). The solution was cooled to room temperature and 1 ml of arsenazo III solution was added. A copper sample aliquot of 4 mg Cu was added after 30 min. The

measurement was performed at 665 nm. To the reference solution, instead of the sample aliquot, a pure copper solution, containing 4 mg, was added.

TABLE I. Determination of zirconium in copper. Procedure in 6N HClO₄

Sample No.	Aliquot	
	A_{665}	Zr, µg
1.	0.470 ± 0.010	7.9
2.	0.345 ± 0.005	5.8

Table I presents the results for at least five measurement for two copper samples.

Analysis of nitric acid aqueous solutions. The nitric acid aqueous phase was transformed into perchlorate by repeated evaporation with HClO₄. The sample was then diluted with water to achieve at least 2 - 3N HClO₄.

The same procedure as that for copper analysis in 6N HClO₄ was applied.

Table II presents the results of zirconium determination in the aqueous phase after extraction. In Table II nitric acid concentrations of the aqueous phase are given and the Zr-concentration calculated for at least five determinations.

TABLE II. Determination of zirconium in nitric acid solutions. Procedure in 6N HClO₄

Sample	Acidity of aliquot	Aliquot	
		A_{665}	Zr, µg
A	3N HNO ₃	0.597 ± 0.020	8.9
B	3N HNO ₃	0.665 ± 0.001	9.9
C	10N HNO ₃	0.119 ± 0.005	1.8
D	10N HNO ₃	0.399 ± 0.004	5.9
E	7N HNO ₃	0.851 ± 0.004	12.6

ИЗВОД

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ ЦИРКОНИЈУМА СА
АРСЕНАЗО III У РАСТВОРИМА ПЕРХЛОРНЕ КИСЕЛИНЕ

АУРОРА А. МУК

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, 11001 Београд

и

ИРИНА Д. ПОКИДИШЕВА

*Московски хемијско-технолошки институт „Д. И. Менделјејев“,
Москва А-47, СССР*

Описан је поступак за спектрофотометријско одређивање микро-количина цирконијума са арсеназо III у 6N и 2N HClO_4 . Метода је високе осетљивости, моларна апсорптивност на 665 nm је $1.34 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ и може се одредити до 1 μg Zr у аликвоту или до 0.02% Zr у бакру. Азотна киселина и азотни оксиди разарају реагенс и комплекс.

REFERENCES

1. S. B. Savvin, „*Organicheskie reagenty gruppy arsenazo III*“, Atomizdat, Moscow 1971
2. A. Muk, S. B. Savvin, *Zh. Analit. Khim.*, **26**, 98 (1971)
3. E. Cerrai, G. Ghersini, *Anal. Chim. Acta*, **37**, 295 (1967)
4. A. N. Boganova, A. A. Nemodruk, *Zh. Analit. Khim.*, **32**, 2169 (1977)

(Примљено 8. октобра 1979)

ВЈЕШКА — NOTE

НОВА ЈЕДНОСТАВНА МЕТОДА ЗА СИНТЕЗУ ФОСФА-АЛУМОКСАНА

СЛОВОДАН Д. РАДОСАВЉЕВИЋ и ДЕЈАН Д. ПОЛЕТИ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду и Институт за металургију, технологију и металургију, Београд

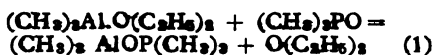
(Примљено 11. октобра 1979)

Извод. Описана је нова метода за синтезу фосфа-алумоксана (ФАО) реакцијом између триметил-алуминијум-стерата и терцијарних фосфин-оксида без присуства растварача. Као пример синтетизована су два једињења: хексаметил-фосфа-алумоксан (МФАО) и А1-триметил-Р-трифенил-фосфа-алумоксан (МФФАО).

*

Већ је раније укаzano на сличност једињења опште формуле $R_3AlOPR'_3$ — фосфа-алумоксана са одговарајућим силоксанима^{1,2}. Изоелектронска грађа ових једињења разлог је за очекивање сличног хемичког понашања ове две класе једињења.

У литератури има мало података о синтезама ФАО. Једињења са метил и/или етил радикалима добијена су мешањем бензолских раствора реактанта. Реакција се одиграва врема једначини³:



После уклањања бензола ФАО су пречишћавани вакуум дестилацијом. На исти начин синтетизовано је и једињење $(CH_3)_3AlOP(C_6H_5)_3$ — МЕФАО³, али у чланку нема података о физичким константама једињења (т.т. и т.к.). Осим тога вредности које се односе на садржај активних метил-група (реф. 3, табела I) су погрешне, па се резултати приказани у овом раду не могу сматрати поузданим.

Други начин синтезе ФАО је дејство *Schwarz*-ових једињења на хексахлор-фосфа-алумоксан, према једначини реакције:



Описана је синтеза хексаметил-фосфа-алумоксана¹.

Размишљајући о поједностављивању синтезе ФАО дошли смо на идеју да покушамо директну синтезу без присуства растварача. Пошто је $(CH_3)_3AlO(C_2H_5)_3$ на собној температури у течном стању може преузети и улогу растварача.

Испитане су две могућности синтезе ФАО. У оба случаја реакција се може представити једначином 1.

(а) Дејством $(CH_3)_3AlO(C_2H_5)_3$, у малом вишку, на R_3PO и уклањањем вишка добија се сирови продукт, кога је могуће пречистити вакуум дестилацијом или сублимацијом. На овај начин синтетизовано је једињење МФАО.

(б) Дејством веће количине $(CH_3)_3AlO(C_2H_5)_3$ на R_3PO добија се сирови продукт кога је могуће прекристализовати из самог $(CH_3)_3AlO(C_2H_5)_3$. Једињење добијено на овај начин је потпуно чисто. Као илустрација ове могућности синтетизован је МФФАО.

Реакције су егзотермне, али нису сувишне бурне, тако да се могу контролисати. Принос се крећу око 85% и метода је веома погодна, чак и за синтезу великих количина ФАО.

Очекујемо да је на овај начин могуће синтетизовати и друге ФАО, са различитим органским радикалима. Наиме и друга триалкил-алуминијумова једињења (односно одговарајући стерати) су течна на собној температури, те вероватно са успехом могу заменити $(CH_3)_3AlO(C_2H_5)_3$.

Опис експеримента. Све синтезе вршене су у атмосфери пречишћеног азота. Триметил-алуминијум-стерат синтетизован је методом *Krause*-а и *Wendt*-а⁴ (т.к. 80°/20 mmHg, према литератури 65°/10 mmHg). $(CH_3)_3PO$ и $(C_6H_5)_3PO$ су комерцијални производи, који су пре употребе пречишћавани сублимацијом [$(CH_3)_3PO$], или само сушени [$(C_6H_5)_3PO$]. После разарања једињења Al је одређиван комплексометријски по *Schwarzzenbach*-у, метил групе одређиване су на

уобичајени начин, мерењем запремине истиснутог метана, а молекуларна тежина је одређивана криоскопски у бензолу.

ИЦ спектри реактаната и ФАО снимани су у нуцолу на инструменту Perkin-Elmer 457.

Синтеза МФАО. На 1,02 g $(\text{CH}_3)_2\text{PO}$ лагано је докапано 1,70 g $(\text{CH}_3)_2\text{Al}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (вишак 5%). Реакција је завршена грејањем на 100°. Етар и вишак реактанта су уклоњени помоћу уљане вакуум пумпе. Сирови производ је пречишћен вакуум дестилацијом ($p = 0,5$ mmHg, т. уљаног купатила 140°). Добијено је 1,54 g једињења (принос 84%), т.т. 90° (према литератури² 89°). ИЦ спектар и квантитативна анализа потврђују да се ради о очекиваном једињењу.

Синтеза МФФАО. На 1,46 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}$ додато је 6,05 g $(\text{CH}_3)_2\text{Al}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (велики вишак). Реакциона смеша је загрејана на 90°, при чему се сав $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}$ растворио. Спорим клађењем до 0° настају кристали МФФАО у облику белих плочича, које су одвојене филтрирањем кроз стаклени филтар. Добијено је 1,60 g једињења (принос 87%), т.т. 139–141°.

Анализа. Нађено: Al 7,94%; активне метил групе 13,9%; M_r 379. Израчунато: Al 7,70%; активне метил групе 13,7%; M_r 350,4. ИЦ спектар (1200–600 cm^{-1})^{*,§,§-?}: 1188j δ , $(\text{AlCH}_3)_2$, 1173 R $\nu_{\text{as}}(\text{PO})$, 1126 j $\nu(\text{PC}_2\text{H}_5)_2$, 1103 ν , 1035 ν , 1007 ν , 860 ν , 760 j $\pi(\text{CH})$, 734 j $\pi(\text{CH})$, 695 j δ $\pi(\text{CH}) + \rho(\text{AlCH}_3)_2$, 620 j $\rho(\text{AlCH}_3)_2$.

ИЦ спектар овог једињења није публикован, али се померање фреквенције вибрације P—O везе, $\nu_{\text{as}}(\text{PO})$, које износи 23 cm^{-1} , подудара са наведеним у литератури².

Особине једињења. Оба једињења су бели кристали, добро растворни у бензолу, слабије у циклохексану. МФАО је нерастворан у етру и THF, док је МФФАО добро растворан у етру. На повишеним температурама (изнад 150°) полимеризују прелазећи у варанцасто-црвене уласте тачности непознатог састава. МФФАО је мање хироксипан од МФАО, али се оба једињења морају чувати у инертној атмосфери.

* Врсте вибрација обележене су како је то уобичајено у литератури. Интензитети пикова обележени су на следећи начин: j — јак, ν — средњи, δ — широк, R — раме.

SUMMARY

NEW SIMPLE METHOD FOR SYNTHESIS OF PHOSPHA-ALUMOXANES

SLOBODAN D. RADOSAVLJEVIĆ and DEJAN D. POLETI

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

The phospho-alumoxanes, compounds with an Al—O—P skeleton, are currently of interest because of their similarity with siloxanes. A new method is reported for the synthesis of phospho-alumoxanes by a direct addition of reactants (without any solvent). Liquid $(\text{CH}_3)_2\text{Al}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ was used as solvent. The compound $(\text{CH}_3)_2\text{AlOP}(\text{CH}_3)_3$ was synthesized by a slow addition of $(\text{CH}_3)_2\text{Al}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ into $(\text{CH}_3)_2\text{PO}$. After removing the liberated ether and excess of $(\text{CH}_3)_2\text{Al}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, the product was purified by vacuum distillation. The compound $(\text{CH}_3)_2\text{AlOP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ was synthesized in a similar way. In this case the adduct was recrystallized from $(\text{CH}_3)_2\text{Al}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (which was in a large excess). This method might also be suitable for syntheses of other trialkylaluminium — tertiary phosphine oxide adducts.

(Received 11 October 1979)

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Д. Радосављевић, С. М. Радосављевић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **41**, 231 (1976)
2. F. Schindler, H. Schmidbaur, G. Jonas, *Chem. Ber.*, **98**, 3345 (1965)
3. K. M. Nykerk, D. P. Byman, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **4**, 253 (1968)
4. E. Krause, B. Wendt, *Chem. Ber.*, **56**, 466 (1923)
5. E. G. Hoffman, *Z. Elektrochem.*, **64**, 616 (1960)
6. T. Ogawa, *Spectrochim. Acta*, **24**, 15 (1968)
7. C. J. Pouchet, „The Aldrich Library of Infrared Spectra“, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, 1975, p. 1038C.

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

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

L'abonnement annuel à la revue est 50.00 \$ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga“, B. p. 36, YU-11001 Belgrade, Yougoslavie.

The Bulletin de la Société chimique Beograd publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian, and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 50.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga“. P. O. Box 36, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемиског друштва Београд“ публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 50 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Югословенска книга“, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, YU-11001 Belgrade

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, V. MIĆOVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV,
S. RADOSAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ,
D. ŠUNKO, P. TRPINAC, D. VITOŠOVIĆ et V. VUKANOVIĆ

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, S. KONČAR-
ĐURĐEVIĆ, L.J. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M. MUŠKATIHOVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ,
M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENG-POPOVIĆ, A. TOLIĆ,
V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

Éditeur: Société chimique de Serbie 4, rue Carnegie B. p. 462, YU-11001 Belgrade

САДРЖАЈ

*М. Љ. Михаиловић, Н. Орбовић, Д. Маринковић и С. Константиновић: Стварање цикличних етера из олефинских алкохола. V. Кисело-катализоване реакције затварања прстена код неких незасићених алкохола отвореног низа . . .	597
*Л. Ј. Јовановић, М. В. Буричић, Д. К. Вишоровић, Б. Б. Андресен и К. Биман: Карбонске киселине из водених екстракта алексиначког шкриљца . .	605
*Д. Јеремић, М. Стефановић, Д. Ђоковић и С. Милосављевић: Флавоноли из биљне врсте <i>Artemisia annua</i> L.	615
*М. Басић, Љ. Басић и Ј. А. Јовановић: Тритерпенски алкохоли неких биљних уља	619
*И. Гуйман: О зависности расподеле π -електронског набоја од молекулске топологије	627
*С. Д. Радосављевић, Љ. Стајић, В. Ј. Рекалић и М. Тенц-Појовић: Раскидање дисулфидних веза у полисулфидним молимерима добијеним са бис-2-хлоретил ацеталом	631
С. Д. Радосављевић и Д. Д. Полеји: Адациона једињења алуминијум-хлорида са триметил- и трифенил-фосфин-оксидам	639
*П. Пушанов и Г. Ломић: Фазни састав трокомпонентног моделног система катализатора за нискотемпературну конверзију угљенмоноксида воденом паром	645
*Т. Ј. Пасџор, В. Ј. Вајганд и В. В. Антонијевић: Кулометријске титрације тиво-једињења електрохемијски генерисаним олово(IV)-ацетатом и манган(III)-ацетатом у сирћетној киселини	651
*П. И. Премовић: ESR понашање као могући геотермални индикатор за старе седименте (претходно саопштење)	657
*С. И. Маџура и Д. Р. Вучелић: Критеријум за одређивање облика линије у NMR спектрима у подручју сужења линије услед кретања (белешка)	661
*А. А. Мук и И. Д. Покидишева: Спектрофотометријско одређивање цирконијума са арсеназо III растворима перхлорне киселине (белешка)	666
С. Д. Радосављевић и Д. Д. Полеји: Нова једноставна метода за синтезу фосфа-алумоксана (белешка)	669

* На страном језику.

CONTENTS

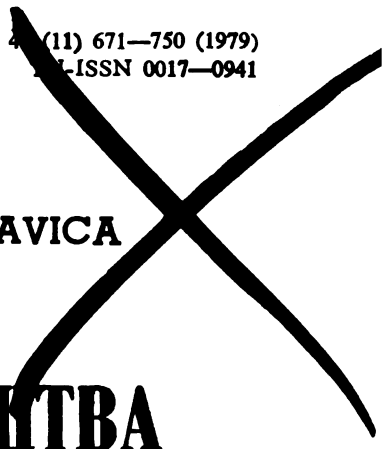
M. Lj. Mihailović, N. Orbović, D. Marinković, and S. Konstantinović: Formation of cyclic ethers from olefinic alcohols. V. Acid-catalyzes ring closure reactions of some open-chain unsaturated alcohols	597
L. J. Jovanović, M. V. Đuričić, D. K. Vitorović, B. D. Andresen, and K. Biemann: Carboxylic acids isolated from aqueous extracts of Aleksinac oil shale	605
D. Jeremić, M. Stefanović, D. Đoković, and S. Milosavljević: Flavonols from <i>Artemisia annua</i> L.	615
M. Bastić, Lj. Bastić, and J. A. Jovanović: Triterpene alcohols in some vegetable oils	619
I. Gutman: On the dependence of π -electron charge distribution on molecular topology	627
S. D. Radosavljević, Lj. Stašić, V. J. Rekalić, and M. Tenc-Popović: Splitting of disulfide bonds in polysulfide obtained with bis-2-chloroethyl acetal	631
*S. D. Radosavljević and D. Poleti: Addition compounds of aluminium chloride with trimethyl- and triphenyl phosphine oxides	639
P. Putanov and G. Lomić: Phase composition of a three-component model system of low temperature carbon monoxide conversion catalysts thermally treated in air	645
T. J. Pastor, V. J. Vajgand, and V. V. Antonijević: Coulometric titrations of thiols with electrogenerated lead (IV) and manganese (III) in acetic acid	651
P. I. Premović: ESR behaviour as a possible geothermal indicator for ancient sediments (Preliminary communication)	657
S. I. Macura and D. R. Vučelić: Criterion for line shape estimation in motionally narrowed NMR spectra (Note)	661
A. A. Muk and I. D. Pokidysheva: Spectrophotometric determination of zirconium with Arsenazo III in perchloric acid media (Note)	666
*S. D. Radosavljević and D. D. Poleti: New simple method for synthesis of phosphalumoxanes (Note)	669

* In Serbo-Croatian with English abstract

Phys. Sci.
QD
1
S'77

Српско.

GHDBAX 4 (11) 671-750 (1979)
ISSN 0017-0941



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN

БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 44 VOLUME

СВЕСКА 11 NO

PHYSICAL SCIENCE

JUN 4 1980

LIBRARY



1979

Гласник Хемиској друштва Београд је гласило 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 широкова штампања часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемиског друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 80,00 дина.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 600,00 дина. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

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

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, 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. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОШИЋ, М. ЂЕЛАП и В. ШЕЉАНОВИЋ

Издавач: Српско хемиско друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11001 Београд

OXIDATION OF STEROIDS WITH OXYGEN IN THE PRESENCE OF
 DIISOBUTYLALUMINIUM HYDRIDE (DIBAH)

IVANA ALJANČIĆ-ŠOLAJA, MIRJANA BRALOVIĆ, BOGDAN ŠOLAJA,
 and MILUTIN STEFANOVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade,
 and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

(Received 27 November 1979)

Part A. Cyclohex-2-en-1-one was reduced with DIBAH in argon atmosphere and the obtained cyclohex-2-en-1-ol was subsequently epoxidized by the addition of DIBAH and bubbling of oxygen through the reaction mixture. Besides the expected *cis* α, β -epoxy alcohol, cyclohex-*t*-3-isobutoxy-*c*-2, *r*-1-diol was obtained in a yield of 45%. *Part B.* The reaction path of the oxidation of homoallylic steroidal alcohols to α, β -unsaturated ketones via allylic alcohols, with oxygen in the presence of DIBAH, was established.

A. EPOXIDATION OF CYCLOHEX-2-EN-1-OL

It has been reported¹ that upon the reduction of α, β -unsaturated steroidal ketones with DIBAH in toluene at -15° , and upon further bubbling of dry oxygen through the reaction mixture, the corresponding α, β -epoxy alcohols were obtained. It was found that the reaction of epoxidation is stereospecific, and that only *cis*-epoxy alcohols were obtained.

In concordance with previous experiments, the epoxidation of cyclohex-2-en-1-ol (II) yielded only a *cis*-epoxy alcohol. Cyclohex-2-en-1-one (I) was reduced to cyclohex-2-en-1-ol (II) in argon atmosphere and oxygen was bubbled under standard reaction conditions¹. The following products were obtained after the work-up procedure and GLC (Fig. 1). No *trans*-epoxy alcohol was observed. A significant



Fig. 1

amount of benzyl alcohol, obtained by free radical oxidation of toluene, was also isolated.

Unexpectedly, a high yield of cyclohex-*t*-3-isobutoxy-*c*-2, *r*-1-diol (IV)* was obtained. Its configuration was determined from the H^1NMR spectrum (Fig. 2).

* Cholest-5-en-7 β -methoxy (10%) and chol-9(11)-en-12 α -methoxy-3 α ,24-diol (67%) were obtained in some experiments during the unsuccessful epoxidation of cholest-5-en-7 β -ol and chol-9(11)-en-3 α , 12 α , 24-triol, respectively. The compounds were determined by $[\alpha]_D$, IR, H^1NMR , MS, and MA.

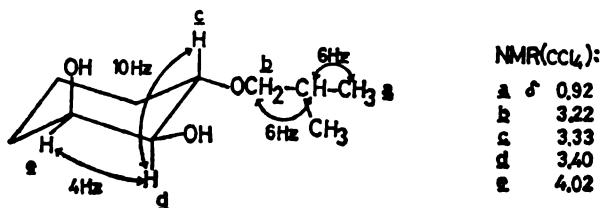
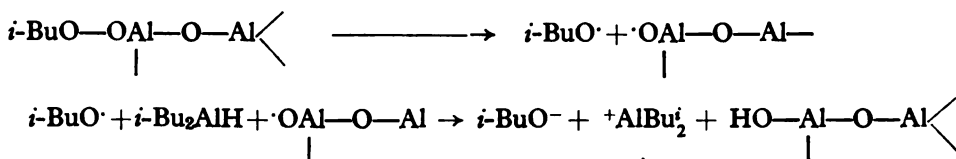


Fig. 2

The reduced isobutoxy radical is believed to be responsible for the opening of the epoxide ring (Fig. 3). The isobutoxy anion can be formed by reduction of the isobutyl radical²:



DIBAH can be present in the solution if it is not immediately oxidized with oxygen.

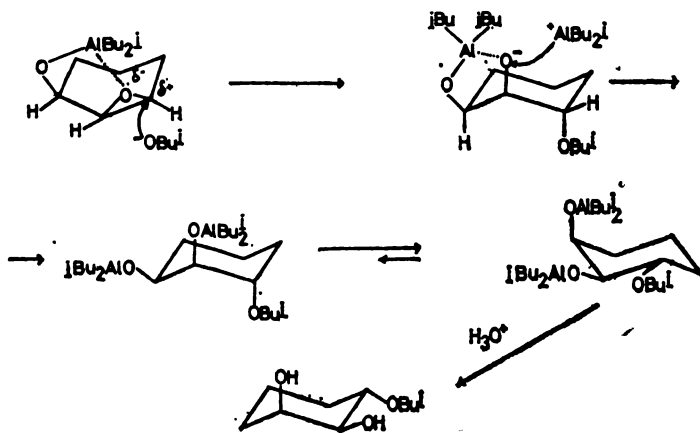


Fig. 3

Although the mechanism of the opening of the epoxide ring is not clear enough, it must be emphasized that it is stereospecific.

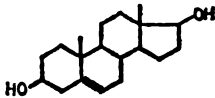
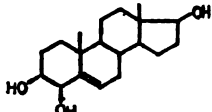
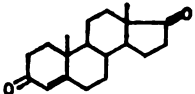
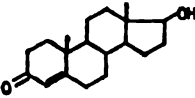
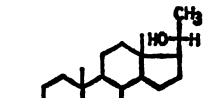
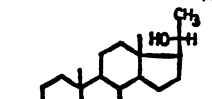
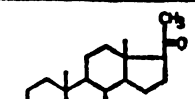
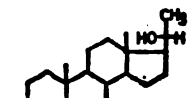
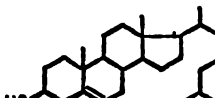
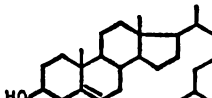
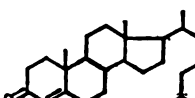
B. OXIDATION OF HOMOALLYLIC STEROIDAL ALCOHOLS WITH OXYGEN IN THE PRESENCE OF DIBAH.

Another reaction we were concerned with, was the oxidation of 5-en-3β-ols with oxygen and DIBAH.

Upon epoxidation of the allylic alcohols, the investigations were focussed to the epoxidation of the homoallylic systems under the same reaction conditions. These attempts failed¹.

Upon reaction the temperature was raised to the boiling point of the solution (corresponding aluminoxy derivatives in toluene) and the oxygen passed for 8 hrs; the products were isolated after the work-up procedure and column chromatography (Table I). The reaction path of this oxidation was established (Fig. 4).

TABLE I

SUBSTRATE	HYDROXYLATION PRODUCT	OXIDATION PRODUCT
 XIV	 XV, 18%	 XVI, 2%
	HYDROXYLIC FRACTION 31%	 XVII, 2%
		KETONIC FRACTION 12%
 XVIII	 XIX, 24%	 XX, 10%
	HYDROXYLIC FRACTION 26%	 XXI, 27%
		KETONIC FRACTION 6%
 VII	 V, 5%	 VI, 67%
	HYDROXYLIC FRACTION 12%	KETONIC FRACTION 16%

This hypothesis is supported by the following facts:

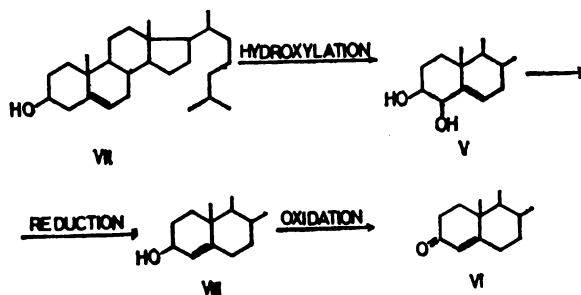


Fig. 4

1. The cholest-5-en-3 β -ol (VII), i.e., its aluminoxy derivative (*i*), was oxidized, for four hours, by adding one as well as two or three moles of DIBAH (Fig. 5). By addition of 0.75 mol of DIBAH the whole quantity of cholest-5-en-3 β -ol (VII) was not oxidized.

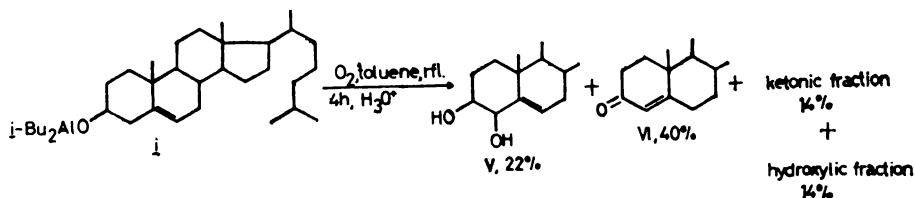


Fig. 5

2. To the solution of the previously prepared cholest-5-en-3 β , 4 β -diol (V)³ in toluene, one mole of DIBAH was added, and the formed 3 β -monoaluminoxy derivative was refluxed in an argon atmosphere. No reaction occurred. However, when the second mole of DIBAH was added to form the dialuminoxy derivative (IX) and the solution refluxed for two hours, a 30% yield of cholest-4-en-6 β -ol (VIII) was obtained upon hydrolysis (Fig. 6). By prolonging the reaction time, the yield of allylic alcohols was increased. (Table II). Oxidation of allylic alcohols, i.e., their aluminoxy derivatives, yielded the corresponding α,β -unsaturated ketones (Table III).

These results led to the conclusion that the unoxidized isobutyl group bonded to aluminium at the 4 β -position is needed for the the reduction-elimination reaction (Fig. 6).

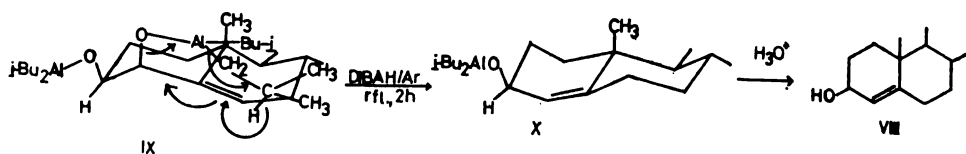
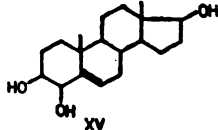
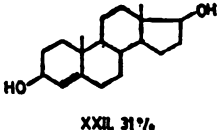
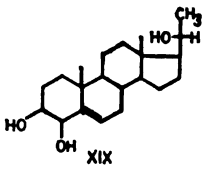
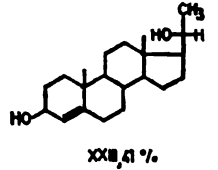
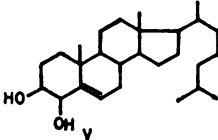
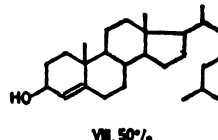


Fig. 6

It is known that the tertiary hydrogen atom from the isobutyl group is capable of reducing some oxo groups⁴. There is no doubt that this hydride ion is responsible for the reduction of the C₆ carbon atom.

TABLE II *

SUBSTRATE	PRODUCT
 XV	 XXI, 31%
 XIX	 XXII, 41%
 V	 VII, 50%

3. It was of interest to find the unoxidized isobutyl group which we found necessary for the reduction, because it is known that DIBAH and other aluminium alkyls are readily oxidized with oxygen to their aluminoxy derivatives *via* peroxy intermediates¹.

The ¹H-NMR spectrum of a 15% solution of DIBAH in toluene showed characteristic „inverted methylene signals“⁵ at 6.62 ppm (chemical shifts are expressed as the difference from the aromatic protons of toluene, centered at δ7.10).

After 30 min. of oxidation, the recorded spectrum showed that one isobutyl group was oxidized to an isobutoxy group centered at 3.20 ppm (-O-CH₂-). After 4 hrs the oxidation of DIBAH was completed⁶.

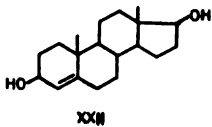
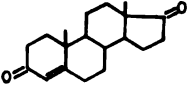
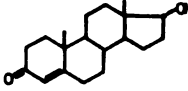
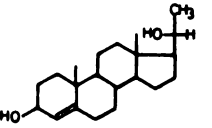
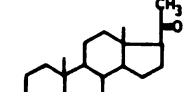
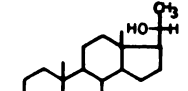
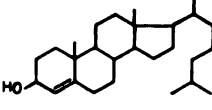
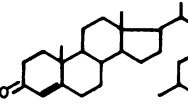
The aluminoxy derivative (*i*, Fig. 5) was oxidized under the same reaction conditions, and the spectrum recorded after 30 min of oxidation showed that one isobutyl group was unoxidized. The spectrum recorded after four hours (the whole quantity of cholest-5-en-3β-ol (VII) was oxidized to V and VI, Fig. 5) showed that there was approx. 30% of unoxidized isobutyl groups. That shows that the unoxidized isobutyl group is the actual reducing agent.

4. The reaction of hydroxylation started after a small amount of the peroxy intermediate (XI) was formed (Fig. 7).

* Reaction time — four hours.

We suppose that oxidation of the allylic carbon atom, C₄, is a free radical one, and a hypothetical transition state (XII) is proposed because it was found that the isobutyl group, necessary for the reduction, must be at the 4β position.

TABLE III*

SUBSTRATE	PRODUCT
 <p>XXII</p>	 <p>XVI, 35%.</p>
	 <p>XVII, 40%.</p>
 <p>XXIII</p>	 <p>XX, 29%.</p>
	 <p>XXIV, 6%.</p>
 <p>VIII</p>	 <p>VI, 78%.</p>

The subsequent reduction-elimination occurs, followed by the oxidation of XIII to VI (Fig. 8). The reaction was performed in dioxane and xylene also, with no influence on the reaction course.

* Reaction time — eight hours

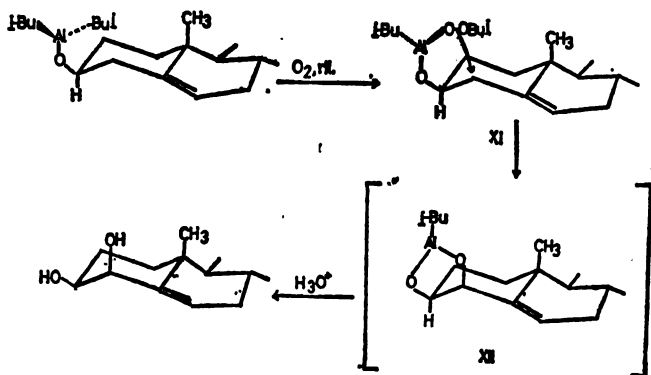


Fig. 7

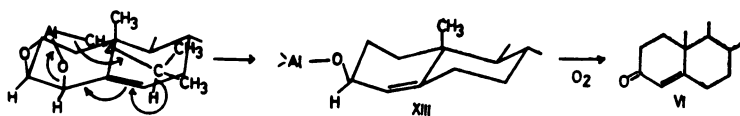


Fig. 8

EXPERIMENTAL

Melting points were taken on a Büchi apparatus and were not corrected. IR spectra were recorded (KBr pellets or CCl_4 solution) on a Perkin-Elmer spectrophotometer, model 337. ^1H NMR spectra were recorded on a Varian A-60-A spectrometer in CDCl_3 , CCl_4 and $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, using tetramethyl silane as the internal standard. Chemical shifts are expressed in terms of δ (ppm) values and coupling constants (J) in Hz. Thin-layer chromatography was performed on a Silicagel G, type 60 and column chromatography on a Silicagel 60 for column chromatography (0.063–0.200 mm), (Merck). Gas chromatographic separations were performed on a Varian 920 apparatus, Carbowax 20 M column. In all the reactions a 15% solution of diisobutylaluminum hydride (DIBAH) in toluene (Texas Alkyls) was used.

Part A. Epoxidation of cyclohex-2-en-1-(II)

Cyclohex-2-en-1-one (I), 3g, was reduced and the obtained cyclohex-2-en-1-ol (II) was epoxidated in dry ether according to the general procedure¹. After the solvent was distilled off (at atmospheric pressure), the crude product was obtained. GLC showed four peaks in this order: cyclohex-2-en-1-ol (II), 45.48%, bp₇₆₀ 164–6°, lit. bp₇₆₀ 164–5°, IR: 3360, 3060, 1070, 1050, 960 cm^{-1} , ^1H NMR(CCl_4): δ 4.07(1H, m, C-1), 5.66(1H, sextet, $J_{3,1} = 3\text{Hz}$, $J_{3,2} = 10\text{Hz}$, $J_{3,4} = 1.5\text{Hz}$, C-2), 5.98(1H, sextet, $J_{3,1} = 1.5\text{Hz}$, $J_{3,2} = 10\text{Hz}$, $J_{3,4} = 1\text{Hz}$, C-3),

cyclohex-2,3-epoxy-r-1-ol (III), 16.20%, bp₁₂ 100–2°, lit. bp₁₂ 100–1°, IR: 3450, 2960, 1065, 860 cm^{-1} , ^1H NMR(CCl_4): δ 3.22(2H, s, C-2&3), 3.90(1H, m, C-1),

benzylalcohol, 24.92%,

cyclohex-1-3-isobutoxy-c-2,r-1-diol (IV), 13.40%, IR: 3620, 3470, 1130, 1105, 1095, 1086, 1065, 1000, 875 cm^{-1} , ^1H NMR(CCl_4): δ 0.92(6H, d, $J = 6\text{Hz}$, $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.22(2H, d, $J = 6\text{Hz}$, -O-CH₂-), 3.33(1H, d, $J_{2,3} = 10\text{Hz}$, C-3), 3.40(1H, q $J_{1,2} = 4\text{Hz}$, $J_{2,3} = 10\text{Hz}$, C-2), 4.02(1H, m, C-1),

MS(*m/e*): M⁺ 188. Anal. calcd. for C₁₀H₂₀O₂: C, 63.79; H, 10.71. Found: C, 63.19; H 10.67,

Cyclohex-2-en-1-one (I) was quantitatively reduced to cyclohex-2-en-1-ol (II) according to the general procedure¹, in dry ether and toluene.

Cholest-5-en-7β-methoxy, mp 91° (from acetone), [α]_D²¹ + 14.38° (*c* = 0.93, chl), IR: 3020, 2830, 1670, 1100, 1090 cm⁻¹, ¹H-NMR(CDCl₃) δ 0.70(3H, s, C-18), 0.89(6H, d, *J* = 6 Hz, C-26& 27), 0.95(3H, d, *J* = 5 Hz, C-21), 1.05(3H, s, C-19), 3.35(3H, s, -OCH₃), 3.47(1H, q, *J*_{7,6} = 1.5 Hz, *J*_{7,8} = 8 Hz, C-7), 5.47(1H, d, *J*_{6,7} = 1.5 Hz, C-6), MS(*m/e*): M + 1 401 M + 400. Anal. calcd. for C₂₈H₄₈O: C, 83.93; H, 12.08. Found: C, 83.71; H, 11.83.

Chol-9(11)-en-12α-methoxy-3α,24-diol, mp 187–9°C from acetone, [α]_D²⁷ = +135.07° (*c* = 0.95, chl)³ IR: 3370, 3020, 2830, 1640, 1090, 1060, 1040, 1020 cm⁻¹, ¹H-NMR(CDCl₃): δ 0.57(3H, s, C-18), 0.97(3H, d, *J* = 5.5 Hz, C-21), 1.11(3H, s, C-19), 3.47(3H, s, -OCH₃), 3.62(1H, d, *J*_{3,2α} = *J*_{3,4α} = 9 Hz) C-3), 3.75(1H, d, *J*_{12,11} = 4 Hz, C-12), c.a. 3.60(2H, m, C-24), MS(*m/e*): M⁺ 390. Anal. calcd. for C₂₅H₄₂O₂: C, 76.87; H, 10.84. Found: C, 77.03; H, 10.65.

Part B. Oxidation of homoallylic steroidal alcohols with oxygen in the presence of DIBAH

Oxidation of cholest-5-en-3β-ol(VII)

Cholest-5-en-3β-ol(VII), 1g, was dissolved in dry toluene (100 ml) under argon atmosphere. DIBAH (ml) was added dropwise at room temperature. The reaction mixture was refluxed and oxygen was bubbled for 4 hrs. After the usual work-up and column chromatography, the following was obtained:

cholest-5-en-3β,4β-diol (V), 0.21 g (22%), mp 175–6° (from acetone), lit. mp. 176–7°³, [α]_D²⁸ = –54.35° (*c* = 0.92, chl), IR: 3390, 1670, 1070, 1050 cm⁻¹, ¹H-NMR(CDCl₃): δ 0.68(3H, s, C-18), 0.88(6H, d, *J* = 6 Hz, C-26& 27), 0.93(3H, d, *J* = 5 Hz, C-21), 1.18(3H, s, C-19), 3.53(1H, m, C-3), 4.12(1H, q, *J*_{4,6} = 2 Hz, *J*_{4,3} = 3 Hz, C-4), 5.69(1H, sextet, *J*_{6,4} = 2 Hz, *J*_{6,7β} = 6 Hz, *J*_{6,7α} = 2 Hz, C-6),

cholest-4-en-3-one(VI), 0.40 g (40%), mp 79–80° (from ethanol), *ketonic fraction*, 0.14 g (14%) *hydroxylic fraction*, 0.14 g (14%).

When the oxygen was bubbled through the reaction mixture for eight hours, cholest-4-en-3-one(VI) was obtained in a yield of 67%.

Cholest-4-en-3β-ol(VIII) from cholest-5-en-3β,4β-diol(V) Cholest-5-en-3β,4β-diol (V), 0.7 g was dissolved in dry toluene (60 ml) under argon atmosphere. DIBAH (4.2 ml) was added dropwise at room temperature and the solution refluxed for two hours. After usual work-up and column chromatography, the following was obtained:

cholest-4-en-3β-ol(VIII), 0.20 g (30%), mp 128–130° (from ethanol), When the reaction time was prolonged up to four hours, the yield increased from 30% to 50% (Table II).

Oxidation of cholest-4-en-3β-ol(VIII)

Cholest-4-en-3β-ol(VIII), 1 g, was dissolved in dry toluene (80 ml) under argon atmosphere. DIBAH (3 ml) was added dropwise at room temperature. The reaction mixture was refluxed and oxygen was bubbled for eight hours. Usual work-up and column chromatography yielded *cholest-4-en-3-one(VI)*, 0.78 g (78%), mp 78–80° (from ethanol); 0.09 g of dehydrated product was also obtained.

Oxidation of androst-5-en-3β,17β-diol(XIV)

Androst-5-en-3β,17β-diol(XIV), 4.37 g (obtained by the reduction of 5 g of androst-5-en-3β-acetoxy-17-one¹), was dissolved in dry toluene (200 ml) under argon atmosphere. DIBAH (33.5 ml) was added dropwise at room temperature. The reaction mixture was refluxed and oxygen was bubbled for 8 hrs. After the usual work-up and column chromatography, the following was obtained:

androst-4-en-3,17-dione(XVI), 0.10 g (2%), mp 170–171° (from acetone),

androst-4-en-17β-hydroxy-3-one(XVII), 0.10 g (2%), mp 150.5–151.5° (from diisopropylether),

androst-5-en-3β,4β,17β-triol(XV), 0.89 g (19%), mp 239–241° (from methanol), [α]_D²³ = –107.90° (*c* = 1.04, pyridine), IR: 3520, 3320, 3020, 1675, 1070, 1050, 1030 cm⁻¹, ¹H-NMR(pyridine): δ 0.94(3H, s, C-18), 1.44(3H, s, C-19), 3.88(2H, m, C-3&17), 4.52(1H, q, *J*_{4,6} = 2 Hz, *J*_{4,3} = 3 Hz C-4), 5.70(1H, sextet, *J*_{6,4} = 2 Hz, *J*_{6,7β} = 6 Hz, *J*_{6,7α} = 2 Hz, C-6), MS(*m/e*) M⁺ 306. Anal. calcd. for C₁₉H₃₀O₃: C, 74.47; H, 9.87. Found: C, 74.65; H, 9.66.

ketonic fraction, 0.51 g (12%),

hydroxylic fraction, 1.50 g (31%).

Acetylation, at 90°, of androst-5-en-3 β ,4 β ,17 β -triol (XV) with Ac₂O/Py gave *androst-5-en-3 β ,4 β ,17 β -triacetate*, mp 149.5–150.5° (from acetone), [α]_D^{22.5} = –125.97° (*c* = 0.95, chl), IR: 3020, 1770, 1750, 1675, 1245, 1220, 1045, 1025 cm⁻¹, ¹H NMR(CDCl₃): 80.80(3H,s, C-18), 1.13(3H,s, C-19), 1.99(3H, s, –OAc), 2.02(3H,s,–OAc), 2.05(3H,s,–OAc), 4.67(2H,m, C-3&17), 5.52(1H,q, J_{4,6} = 2Hz, J_{4,8} = 3Hz, C-4), 5.82(1H, sextet, J_{6,4} = 2Hz, J_{6,7 β} = 6Hz, J_{6,7 α} = 2Hz, C-6). Anal. calcd. for C₂₅H₃₈O₆: C, 69.42; H, 8.39. Found: C, 69.30; H, 8.18.

Androst-4-en-3 β ,17 β -diol (XXII) from *androst-5-en-3 β ,17 β -triol (XV)*. Androst-5-en-3 β ,4 β ,17 β -triol (XV), 0.17 g, was dissolved in dry toluene (60 ml) under argon atmosphere. DIBAH (1.9 ml) was added dropwise at room temperature and the solution refluxed for four hours. Usual work-up and column chromatography yielded:

androst-4-en-3 β ,17 β -diol XX(II), 0.05 g (31%), mp 155–157° (from acetone).

Oxidation of androst-4-en-3 β ,17 β -diol(XXII)

Androst-4-en-3 β ,17 β -diol (XXII), 1 g, was dissolved in dry toluene (100 ml) under argon atmosphere. The reaction mixture was refluxed and oxygen was bubbled for 8 hrs. Usual work-up and column chromatography yielded:

androst-4-en-3,17-dione (XVI), 0.35 g (35%), mp 171–172° (from acetone),

androst-4-en-17 β -hydroxy-3-one (XVII), 0.40 g (40%), mp 150–152° (from diisopropylether; 0.10 g of dehydrated product was also obtained.

Oxidation of pregn-5-en-3 β ,20 β -diol (XVII)

Pregn-5-en-3 β ,20 β -diol (XVII), 0.68 g, was dissolved in dry toluene (100 ml) under argon atmosphere. DIBAH (4.9 ml) was added dropwise at room temperature. The reaction mixture was refluxed and oxygen was bubbled for 8 hrs. Usual work-up and column chromatography yielded:

pregn-4-en-3,20-dione (XX), 0.07 g (10%), mp 126–128° (from petrol ether)

pregn-4-en-20 β -hydroxy-3-one (XXI), 0.18 g (27%), mp 168–169° (from acetone),

pregn-5-en-3 β ,4 β ,20 β -triol (XIX), 0.17 g (24%), mp 249–250° (from acetone), lit. mp. 248–250°, [α]_D^{26.5} = –99.23° (*c* = 0.43, diox), *ketonic fraction*, 0.04 g (6%), *hydroxylic fraction*, 0.16 g (24%).

Pregn-4-en-3 β ,20 β -diol (XXIII) from *pregn-5-en-3 β ,4 β ,20 β -triol (XIX)*

Pregn-5-en-3 β ,4 β ,20 β -triol (XIX), 0.23 g, was dissolved in dry toluene (50 ml) under argon atmosphere. DIBAH (1.65 ml) was added dropwise at room temperature and the solution refluxed for 4 hrs. Usual work-up and column chromatography yielded:

pregn-4-en-3 β ,20 β -diol (XXIII), 0.09 g (41%), mp 180–181° (from acetone).

Oxidation of pregn-4-en-3 β ,20 β -diol (XXIII)

Pregn-4-en-3 β ,20 β -diol (XXIII), 1 g, was dissolved in dry toluene (80 ml) under argon atmosphere. The reaction mixture was refluxed and oxygen was bubbled for 8 hrs. Usual work-up and column chromatography yielded:

pregn-4-en-3,20-dione (XX), 0.29 g (29%), mp 127–129° (from petrol ether)

pregn-4-en-20 β -hydroxy-3-one (XXI), 0.46 g (46%), mp 167–168°, (from acetone); 0.09 g of dehydrated product was also isolated.

H¹NMR spectrum of a 15% solution of DIBAH in toluene (Texas Alkyls):

ppm, 6.62(2H,d, *J* = 6Hz, –CH₂–), 6.01[6H,d, *J* = 6Hz, >C(CH₃)₂], 5.96(1H,m, >CH–). Chemical shifts are expressed as the difference from the aromatic protons of toluene, centered at δ 7.10.

Acknowledgements. The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Research Fund for financial support.

ИЗВОД

ОКСИДАЦИЈА СТРОИДА КИСЕОНИКОМ У ПРИСУСТВУ
ДИИЗОБУТИЛ-АЛУМИНИЈУМ ХИДРИДА (DIBAH)ИВАНА АЉАНЧИЋ-ШОЛАЈА, МИРЈАНА БРАЛОВИЋ, БОГДАН ШОЛАЈА и
МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ*Хемијски институт Природно-математичког факултета, 11001 Београд, и Институт
за хемију, технологију и металургију, Београд*

У Одељку А овога рада циклохекс-2-ен-1-он је редукован помоћу DIBAH-а у атмосфери аргона и добивени циклохекс-2-ен-1-ол је затим епоксиован помоћу DIBAH-а уз истовремено провођење кисеоника кроз реакциону смесу. Поред очекиваног *cis* α,β -епокси алкохола, добивен је и циклохекс-*t*-изобутокси-*c-2,r-1*-диол у приносу од 45%. У одељку В, испитивана је оксидација стероидних хомоалилних алкохола помоћу кисеоника у присуству DIBAH-а. Нађено је да се хомоалилни алкохоли оксидују до α,β -незасићених кетона преко интермедијарних алилних алкохола. Дата је реакциона схема ове оксидације.

(Примљено 27. новембра 1979)

REFERENCES

1. M. Stefanović, B. Šolaja, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 97 (1978) and refs. therein
2. G. A. Razuvaev, T. G. Brilkina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **8**, 1769 (1975)
3. O. Rosenheim, W. W. Starling, *J. Chem. Soc.*, 337 (1937)
4. E. Winterfeldt, *Synthesis*, **10**, 617 (1975); „*Specialty Reducing Agents — diisobutylaluminium hydride and triisobutylaluminium*“, Edited by Texas Alkyls, Inc.; G. Bruno: „*The Use of Alkyls in Organic Synthesis*“, Ethyl Corporation, Baton Rouge, Louisiana, and refs therein
5. A. Storr, K. Jones, A. W. Laubengayer, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3173 (1968)
6. M. A. Margulis, L. K. Putilina, A. T. Menyailo, I. M. Krikun, *Zh. Fiz. Khim.*, **46**, 1754 (1972); K. U. Ingold, B. P. Roberts, „*Free-radical Substitution Reactions*“, Wiley-Interscience, New York 1971
7. A. H. Cook, *J. Chem. Soc.*, 1774, 1779 (1938)
8. A. Chamberlain, M. L. Roberts, H. Whitham, *Ibid.*, 1374 (1970)
9. M. Pesez, A. Petit, *Bull. Soc. Chim. France*, **16**, 632 (1949).

COMPUTER SIMULATION OF COPPER DEPOSITION BY PULSATING CURRENT

MIODRAG D. MAKSIMOVIĆ, KONSTANTIN I. POPOV

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade

and

VLADIMIR B. MILOJKOVIĆ and DEJAN M. UROŠEVIĆ

City Institute of Building, Belgrade

(Received 10 September 1979)

The relationships between current density and overpotential in DC and PC electrolysis were analysed by digital simulation on the basis of a simple mathematical model. The energetics of electrolysis with pulsating current was investigated. It is shown that PC electrolysis requires a somewhat larger energy consumption.

The application of pulsating current (PC) electrolysis in the electrodeposition of metals has been treated in several recent papers. Romanov¹ was the first to carry out an extensive quantitative study of pulsating current electrolysis and compare it with DC electrolysis.

The PC is used both for double layer charging and for the deposition process. The capacitance current of periodic charging and discharging of the double layer, at frequencies when the effect of the double layer can not be neglected, produces a smearing of the faradaic current wave. Hence, as the frequency increases, the faradaic current wave flattens and approaches DC even though the overall current appears as a pulsating one. Hence, the effect of the PC at relatively low frequencies will be discussed.

A number of interesting possibilities found in the application of PC electrolysis²⁻¹⁰ require, at this moment, a more rigorous analytical description of the electrochemical processes. This was attempted with a digital simulation of copper deposition by pulsating overpotential^{11,12}.

The purpose of this work was to investigate in detail the energetics of electrolysis with pulsating current and to give more precise definitions of all variables relevant to the process.

BASIC DEFINITIONS

In the case of electrolysis with PC, the current density, i , is given as a function of time, $i(t)$, while the overpotential is a function of i , and indirectly, through i of time. Accordingly,

$$i = i(t), \quad \eta = \eta [i(t)] = \eta(t).$$

The average values of these functions, during a time period T , are given as

$$i_{av} = \frac{1}{T} \int_0^T i(t) dt \quad (1)$$

$$\eta_{av} = \frac{1}{T} \int_0^T \eta(t) dt.$$

In general, the average values of the alternating current and voltage are defined in the same way. In other words, the effective values of the alternating current and voltages are defined as equivalent values of the DC current and voltage which produce the same amount of heat in a pure ohmic resistor. The effective values in electrolysis should be defined on the basis of the main parameters of the electrochemical process. The effective current density, i_{eff} , in the PC electrolysis of a reversible reaction is equal to its average value i_{av} :

$$i_{eff} = i_{av}. \quad (2)$$

The effective value of the overpotential, η_{eff} , has to be defined as a constant overpotential which, when multiplied with a corresponding i_{eff} , gives the product $\eta_{eff} i_{eff} T$, which is equal to the integral value of the corresponding time functions¹²:

$$\eta_{eff} i_{eff} T = \int_0^T \eta(t) i(t) dt,$$

or on the basis of eqs (1) and (2),

$$\eta_{eff} = \frac{\int_0^T \eta(t) i(t) dt}{\int_0^T i(t) dt}.$$

If a PC is a periodic function of time, then the corresponding average and effective values can be calculated on the basis of the above relations for the time interval equal to one period of the function when a stationary state is reached.

The specific energy consumption for the DC electrolysis, is defined by the following relation

$$W' = \eta/\mu. \quad (3)$$

In the case of PC electrolysis, eq. 3 should be written as $W'_{eff} = \eta_{eff}/\mu$.

Therefore, for the same current density in DC and PC cases, only in the case when $\eta > \eta_{eff}$ is less energy required to carry out the electrolysis with pulsating current.

MATHEMATICAL MODEL

The pulsating current metal electrodeposition can be described by eqs(4)–(7):

$$\partial C/\partial t = D \partial^2 C/\partial x^2 \quad (4)$$

$$C(0, x) = C_0, \quad (5)$$

$$C(t, \delta) = C_0, \quad (6)$$

$$(\partial C/\partial x)_{x=0} = i(t)/zFD \quad (7)$$

A digital simulation is performed for the square-wave pulsating current [the case defined by eq.(8)]

$$i(t) = \begin{cases} A i_L & mT < t \leq \left(m + \frac{1}{n+1}\right) T \\ 0 & \left(m + \frac{1}{n+1}\right) T < t \leq (m+1) T \end{cases} \quad (8)$$

$m = 0, 1, 2, \dots$

where

$$i_L = zFD C_0/\delta.$$

DIGITAL SIMULATION

The behaviour of the system has been simulated on a digital computer using the finite difference approximation. The central difference approximation for second order spatial derivatives has been used

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \Big|_{x=x_j} = \frac{C_{j-1} - 2C_j + C_{j+1}}{\Delta x^2}, \quad j=2, 3, \dots, 9,$$

where C_j is the value of the concentration at the point $x = k_j$ and $\Delta x = \delta/N$. A mesh of $N = 10$ points has been used. The boundary conditions at the points $j = 1$ and $j = 10$ are expressed in the following way:

$$\frac{C_2 - C_1}{\Delta x} = \frac{i^0}{zFD C_0} [\exp(\alpha_c F/RT) - \exp(-\alpha_a F/RT)], \quad C_{10} = C_0$$

In this way the partial differential eq. (4) with corresponding boundary conditions [eqs (5) and (6)] is replaced by a system of ten time-dependent ordinary differential equations which are solved by the standard Runge-Kutta procedure.

The simulation was performed with the following values:

T (s)	n	T_t (s)	T_p (s)	A				
2	1	1	1	1.98	1.6	1.2	0.8	0.4
3	2	1	2	2.97	2.4	1.8	1.2	0.6
5	4	1	4	4.95	4.0	3.0	2.0	1.0
10	9	1	9	9.9	8.0	6.0	4.0	2.0

The following values of physical constants were used: $C_0 = 10^{-4}$ mol/dm³, $z = 2$, $F = 10^5$ C/mol, $D = 10^{-5}$ cm²/s, $i^0 = 10^{-3}$ A/cm², $\delta = 3 \times 10^{-2}$ cm, $2.3 RT/\alpha_c F = 120$ mV, and $2.3 RT/\alpha_a F = 40$ mV.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of the digital simulation of copper deposition for square-wave PC for the frequencies 0.1, 1, 10 and 100 Hz ($n = 1$) and for different values of n ($T_t = 1$ s) are shown in Figs 1 and 2, respectively. The curves represent the average

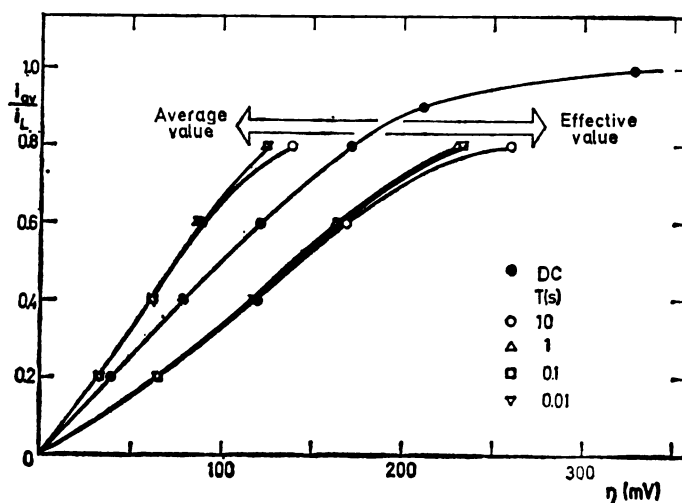


Fig. 1. Polarization curves for DC and PC electrolysis for different frequencies of square-wave pulsating current. Pause to pulse ratio 1

and effective values of the overpotentials. Also, for the purpose of comparison, the curves of constant current electrolysis are given. It is seen that in each case, for all current densities, the effective overpotentials are higher than the constant overpotentials at the same current density. This means that the PC electrolysis requires a somewhat larger energy consumption.

It appears that in each particular case one should compare all the characteristics of DC and PC electrolysis respectively, and then decide which one to apply, considering all the requirements in the quality of deposits, and other parameters of electrolytic production.

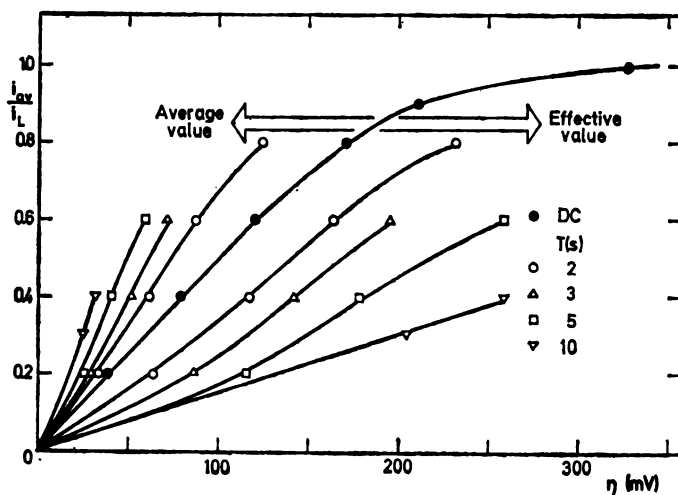


Fig. 2. Polarization curves for DC and PC electrolysis for different pause to pulse ratios of square-wave pulsating current. Pulse duration 1 s

Acknowledgements. The authors would like to thank Miss B. Ocokoljić for helpful discussion during the preparation of this paper, as well as to the Research Fund of the Republic of Serbia for financial support.

NOMENCLATURE

A, m, N —numbers,

- C — concentration (mol/cm³),
- D — diffusion coefficient (cm²/s),
- F — Faraday's constant (C/mol),
- i — current density (A/cm²),
- n — pause to pulse ratio,
- R — gas constant (J/mol K),
- T — temperature (K),
- T — period of pulsations (s),
- t — time (s),
- x — coordinate in horizontal direction (cm),
- W — energy (J),
- z — number of electrons,
- α — transfer coefficient,
- δ — thickness of the diffusion layer (cm)
- η — overpotential (V),
- μ — electrochemical equivalent (kg/C),

Superscripts

- ' — specific,
- ° — exchange.

Subscripts

- a — anodic,
- av — average,
- c — cathodic,
- eff — effective,
- i — pulse,
- L — limiting,
- o — bulk,
- p — pause.

ИЗВОД

ДИГИТАЛНА СИМУЛАЦИЈА ТАЛОЖЕЊА БАКРА
ПУЛСИРАЈУЋОМ СТРУЈОМ

МИОДРАГ Д. МАКСИМОВИЋ, КОНСТАНТИН И. ПОПОВ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

ВЛАДИМИР Б. МИЛОЈКОВИЋ и ДЕЈАН М. УРОШЕВИЋ

Завод за изградњу града Београда, Београд

Дигиталном симулацијом, помоћу једноставног математичког модела, анализирана је зависност између густине струје и пренапетости код електролизе константном и пулсирајућом струјом. Проучена је енергетика електролизе пулсирајућом струјом и показано је да иста захтева већу потрошњу енергије у односу на рад са константном струјом.

(Примљено 10. септембра 1979)

REFERENCES

1. V. V. Romanov, *Zh. Prikl. Khim.*, **34**, 2692 (1961); **36**, 1050 (1963); **36**, 1057 (1963)
2. A. M. Ozerov, N. P. Litvishko, I. N. Vavilina, P. M. Chertvertnov, Ya. E. Zhak, *Ibid.*, **40**, 1144 (1967)
3. H. Y. Cheh, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 551 (1971)
4. K. I. Popov, B. J. Lazarević, M. Kostić, *J. Appl. Electrochem.*, **3**, 161 (1973)
5. N. Ibl, J. Cl. Puipe, H. Angerer, *Surf. Technol.*, **6**, 287 (1978)
6. K. Viswanathan, H. Y. Cheh, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1616 (1978)
7. K. Viswanathan, M. A. F. Epstein, H. Y. Cheh, *Ibid.*, **125**, 1772 (1978)
8. C. C. Wan, H. Y. Cheh, H. B. Linford, *J. Appl. Electrochem.*, **9**, 29 (1979)
9. N. Ibl, *Metalloberfläche*, **33**, 51 (1979)
10. K. Viswanathan, H. Y. Cheh, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 398 (1979)
11. K. I. Popov, D. N. Keča, S. I. Vidojković, B. J. Lazarević, V. B. Milojković, *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 365 (1976)
12. K. I. Popov, M. D. Maksimović, R. R. Adžić, G. R. Ostojić, V. B., Milojković, *Ibid.*, **8**, 75 (1978).

MECHANISM OF ELECTRODE SURFACE ROUGHENING
IN GALVANOSTATIC METAL DEPOSITION ON A ROTATING
DISC ELECTRODE

MIODRAG D. MAKSIMOVIĆ, KONSTANTIN I. POPOV

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494,
YU-11001 Belgrade*

and

MIOMIR G. PAVLOVIĆ

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

(Received 23 November 1979)

On the basis of a physical model for the rough surface of a rotating disc, a mathematical model for the microroughness change of the electrode surface has been developed. The changes of microroughness are definite functions of surface concentration, which is connected with experimentally determined overvoltage. Good agreement between the mathematical model and the experimental results for copper deposition at limiting current conditions, obtained for different concentrations and rotation speeds, gives proof of the validity of the assumed model.

It was shown recently¹ that the change of overpotential during galvanostatic metal electrodeposition at natural convection can be taken as an indicator of a surface roughness increase. It was also shown, by using a simple mathematical model, that the deposition times in which the changes in morphology are negligible can be easily determined from the overpotential-time relationships. It is well known that the conditions of mass transfer at natural and at forced convection are different, and the purpose of this work is to solve the same problem for deposition at forced convection, solved earlier for deposition at natural convection¹.

EXPERIMENTAL

Copper was deposited on the rotating disc electrode from 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, and 0.10 M CuSO_4 in 0.5 M H_2SO_4 at 2200 rpm. Deposition from 0.1 M CuSO_4 was also carried out at 500, 1000, 1500, 2200, and 3000 rpm. Before the experiments purified nitrogen was bubbled through the electrolyte. All experiments were performed at $22 \pm 0.1^\circ\text{C}$. The galvanostatic technique was used throughout the work. The initial overpotential in all the experiments was 350 ± 5 mV.

RESULTS AND DISCUSSION

The overpotential-time relationships are presented for constant angular velocity and different concentrations in Fig. 1, and for different angular velocities and a constant copper ion concentration in Fig. 2. It is seen that linear relationships

are obtained in both cases. This can be discussed using a model of rough electrode surface, similar to the one given in ref. 1, presented in Fig. 3.

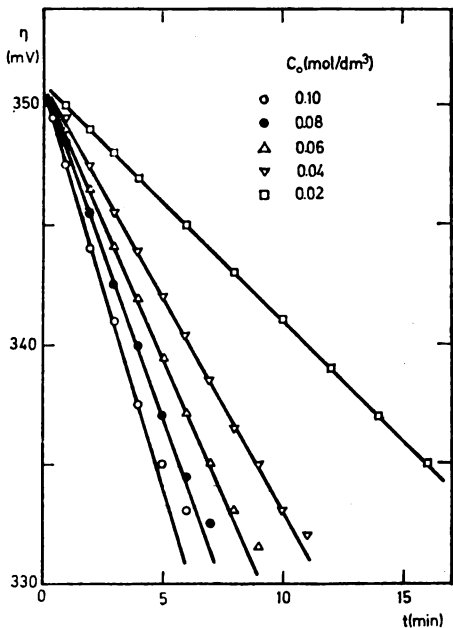


Fig. 1. Linear part of the overpotential-time curves for copper deposition from different electrolytes

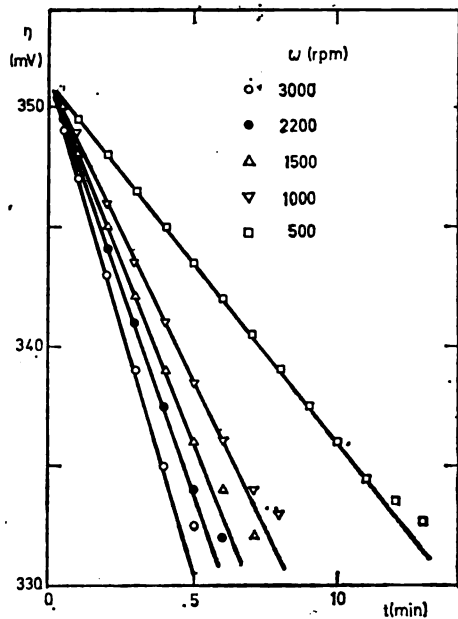


Fig. 2. Linear part of overpotential-time curves for copper deposition for different angular velocities

There are N protrusions on the electrode surface, and the electrode surface area is divided into N parts, each part containing one protrusion. The current density, i , on such an electrode is given by

$$i = I/S. \quad (1)$$

The electrode surface area, S , is given by

$$S = \sum_{i=1}^{i=N} (S_{1i} + a_i h_i). \quad (2)$$

At the same time, the current density will be

$$i = k(C_0 - C_s). \quad (3)$$

Hence, from eqs (1), (2), and (3) it follows that

$$I = k(C_0 - C_s) \sum_{i=1}^{i=N} (S_{1i} + a_i h_i). \quad (4)$$

Because $dI/dt = 0$, differentiation of eq. (4) gives for $C_0 \gg C_s$

$$\frac{dC_s}{C_0} = \frac{d \sum_{i=1}^{i=N} (S_{1t} + a_i h_t)}{\sum_{i=1}^{i=N} (S_{1t} + a_i h_{t_0})},$$

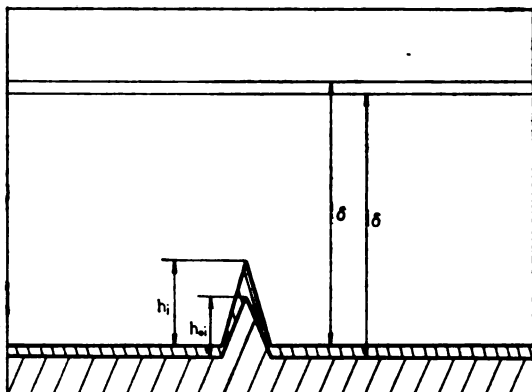


Fig. 3. Physical model of a rough surface corresponding to the linear part ($t \ll \tau$) of the overpotential-time relationships

or, in the integral form

$$\frac{C_s - C_{s0}}{C_0} = \ln \frac{\sum_{i=1}^{i=N} (S_{1t} + a_i h_t)}{\sum_{i=1}^{i=N} (S_{1t} + a_i h_{t_0})}. \tag{5}$$

The current density on the tip of the protrusion, taking into account the linear diffusion only, is given by

$$i_{2t} = zFD(C_0 - C_s)/(\delta - h_t),$$

and on the flat part of the surface

$$i_{1t} = zFD(C_0 - C_s)/\delta.$$

Hence

$$\frac{dh_t}{dt} = \frac{MD(C_0 - C_s)}{\rho\delta(\delta - h_t)} \cdot h_t, \tag{6}$$

or, in the integral form for $C_0 \gg C_s$ and $\delta \gg h_t$

$$h_t = h_{t_0} \exp(t/\tau), \tag{7}$$

where

$$\tau = \rho \delta^2 / MDC_0, \quad (8)$$

If $t \gg \tau$ eq. (7) can be rewritten in the form

$$h_t = h_{t0} (1 + t/\tau). \quad (9)$$

Substitution of h_t from eqn.(9) in (5) gives

$$\frac{C_S - C_{S0}}{C_0} = \ln \frac{\sum_{i=1}^{i=N} \left[S_{1t} + \alpha_i h_{t0} \left(1 + \frac{t}{\tau} \right) \right]}{\sum_{i=1}^{i=N} (S_{1t} + \alpha_i h_{t0})},$$

or

$$(C_S - C_{S0})/C_0 = \ln \left(1 + \theta \frac{t}{\tau} \right) \approx \theta \frac{t}{\tau},$$

where

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} \alpha_i h_{t0}}{\sum_{i=1}^{i=N} (S_{1t} + \alpha_i h_{t0})},$$

and

$$\frac{C_S}{C_{S0}} = 1 + \theta \frac{C_0}{C_{S0}} \frac{t}{\tau}. \quad (10)$$

The initial current density, i_t , is given by

$$i_t = i_0 \frac{C_{S0}}{C_0} \exp \left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_t \right), \quad (11)$$

and the current density, i , in time t

$$i = i_0 \frac{C_S}{C_0} \exp \left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right). \quad (12)$$

The combination of eqs (11) and (12) gives

$$\eta = \eta_t - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \frac{C_S}{C_{S0}}, \quad (13)$$

because $i_t \approx i$ if $C_0 \gg C_{S0}$ and $C_0 \gg C_S$, or, by substitution of C_S/C_{S0} from eq (10) into (13)

$$\eta = \eta_t - \frac{RT}{\alpha_c F} \theta \ln \left(1 + \theta \frac{C_0}{C_{S0}} \frac{t}{\tau} \right) \approx \eta_t - \frac{RT}{\alpha_c F} \theta \frac{C_0}{C_{S0}} \frac{t}{\tau}. \quad (14)$$

Further substitution of C_0/C_{S_0} from eq (11) into (14) gives

$$\eta = \eta_t - \frac{RT}{\alpha_c F} \theta \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \cdot \eta_t\right) \frac{i_0}{i_t} \cdot \frac{t}{\tau} \quad (15)$$

It is known that the exchange current density, the initial limiting current density and the diffusion layer thickness depend on the bulk concentration and angular velocity as given by eqs (16) – (18) respectively:

$$i_0 = K C_0^{1-\beta/z} \quad (16)$$

$$i_t \approx z F D C_0 / \delta, \quad (17)$$

and

$$\delta = b \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (18)$$

Substitution of i_0 , i_t , τ and δ from eqs (16) – (18) and eq. (8) into (15) gives

$$\eta = \eta_t - A C_0^{1-\beta/z} \omega^{\frac{1}{2}} t, \quad (19)$$

where

$$A = \frac{RT}{\alpha_c F} \theta \frac{KM}{zF \rho b} \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_t\right).$$

It is easy to show from eq. (19) that for $\omega = \text{const.}$

$$d\eta/dt = -A' C_0^{1-\beta/z}.$$

where

$$A' = A \omega^{\frac{1}{2}},$$

and $C_0 = \text{const.}$

$$d\eta/dt = -A'' \omega^{\frac{1}{2}},$$

where

$$A'' = A C_0^{1-\beta/z}.$$

In Figs 4 and 5, $d\eta/dt$ vs. $C_0^{0.75}$ ($z = 2$, $\beta = 0.5$) and $d\eta/dt$ vs. $\omega^{1/2}$ are plotted. Linear relationships obtained confirm eq. (19) well.

In this way, the mechanism of surface roughness amplification defined by eq. (9) is proved for $C_0 \gg C_S$, $\delta \gg h_t$ and $t \ll \tau$. Obviously, eq. (9) is of general validity, regardless of the conditions of deposition.

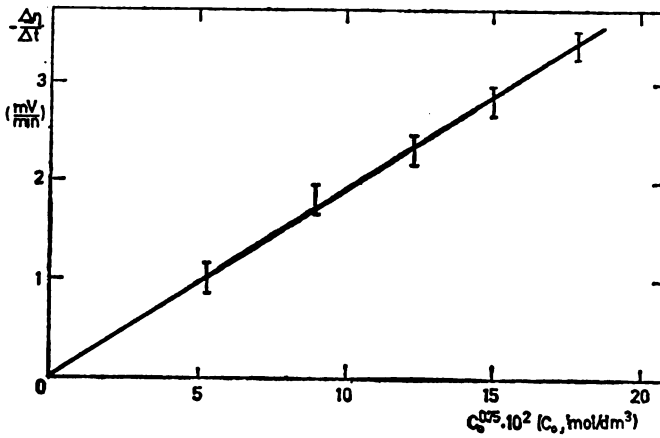


Fig. 4. Slopes of straight lines presented in Fig. 1 as a function of $C_0^{0.75}$

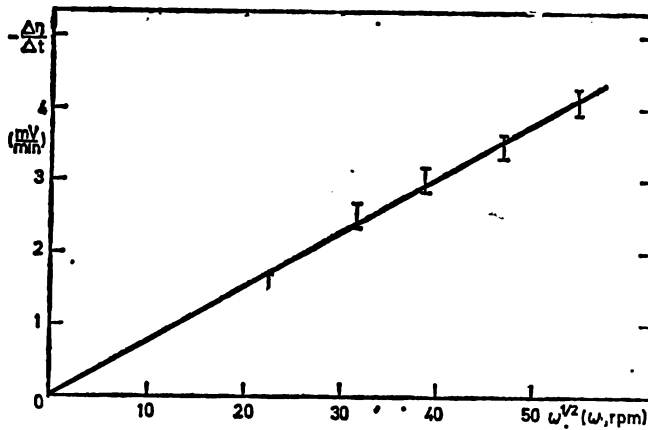


Fig. 5. Slopes of straight lines presented in Fig. 2 as a function of $\omega^{1.8}$

NOMENCLATURE

- A, A', A'' — constants
 a_t — proportionality factor,
 b — proportionality factor,
 C_0 — bulk concentration,
 C_S — surface concentration at time t ,
 C_{S0} — surface concentration at time $t = 0$,
 D — diffusion coefficient,
 F — Faraday's constant,
 h_t — length of protrusions at time t ,
 h_{t0} — length of protrusions at time $t = 0$,
 I — total current,
 i — limiting current density,
 i_{it} — current density on flat surface in i -th interval,

i_{2i}	— current density on tip of i -th protrusion,
i_0	— exchange current density,
i_i	— initial current density,
K	— proportionality factor,
k	— proportionality factor,
M	— molecular weight,
N	— number,
R	— gas constant,
S	— electrode surface area,
S_{1i}	— flat part of the surface in i -th interval,
T	— temperature,
t	— time,
z	— number of electrons,
α_c	— cathodic transfer coefficient,
β	— symmetry factor,
δ	— thickness of the diffusion layer,
η	— overpotential,
η_i	— initial overpotential,
θ	— fraction of the surface which corresponds to protrusions,
ρ	— density of the metal,
τ	— time constant,
ω	— angular velocity.

ИЗВОД

МЕХАНИЗАМ ПОРАСТА ХРАПАВОСТИ ЕЛЕКТРОДНЕ ПОВРШИНЕ
ПРИ ГАЛВАНОСТАТСКОМ ТАЛОЖЕЊУ
МЕТАЛА НА РОТИРАЈУЋОЈ ДИСК-ЕЛЕКТРОДИ

МИОДРАГ Д. МАКСИМОВИЋ, КОНСТАНТИН И. ПОПОВ
и МИОМИР Г. ПАВЛОВИЋ *

*Технолошко-металурички факултет Универзитета у Београду,
11001 Београд и *Институт за електрохемију, ИХТМ, 11000 Београд*

На основу постављеног физичког модела храпаве електродне површине ротирајућег диска, изведен је математички модел промене микрорелефа електроде. Промене микрорелефа су повезане са променом површинске концентрације, а ова са пренапетости, која је експериментално мерена. Добра сагласност математичког модела и експерименталних резултата, добијених таложењем бакра граничном дифузионом струјом из раствора различитих концентрација и при различитим бројевима окрета РДЕ, потврђују исправност претпостављеног модела.

(Примљено 23. новембра 1979)

REFERENCE

1. M. D. Maksimović, K. I. Popov, Lj. J. Jović, M. G. Pavlović, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **44**, 547 (1979).

KOMPLEKSI BAKRA(II) U ALKALNOJ OTOPINI U PRISUSTVU TARTARAT IONA

ZLATA M. PAVLOVIĆ, DUŠAN N. LOŠIĆ

Tehnološki fakultet, Univerzitet u Banja Luci, 78000 Banja Luka

i

DAVORIN K. HAJMAN i VESNA V. HAJMAN

Fabrika hemijskih proizvoda „Kotroman“, 31000 Titovo Užice

(Primljeno 7. novembra 1979)

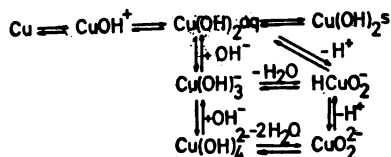
Mogući Cu(II)-kompleksi i ravnoteže reakcija karakterističnih za Mayers-Wayne - otopinu u postupku kemijskog bakrenja su teoretski razmatrane i grafički prikazane. Eksperimentalna verifikacija teoretskih razmatranja vršena je indirektno ispitivanjem utjecaja koncentracije donora liganada KNa-tartarata na brzinu kemijske depozicije bakra na juviduru. Na isti način ispitivan je utjecaj načina pripreme otopine, tj. redosljed dodavanja donora liganada (T^{2-} i OH^{-} -iona). Poznavanje kemizma otopine za bakrenje predstavlja doprinos poznavanju mehanizma kemijskog bakrenja, za koji postoje različite hipoteze. Pored toga, može da bude osnov za kritički osvrt na predloženu disproporciju intermedijera Cu(I) u toku odvijanja procesa kemijske depozicije bakra.

Mayers-Wayne postupak kemijske metalizacije plastičnih masa naročito pobakrivanje, je mnogo istraživano u pogledu sastava kupki i kvaliteta bakrenih prevlaka. Međutim, u pogledu mehanizma reakcija kemijske depozicije bakra postoje različite hipoteze¹⁻⁵. Ovaj rad predstavlja razmatranje kemizma otopine (kupke), polazeći od prirode Cu(II)-iona i reakcija koje se u otopini odvijaju, odnosno ravnoteža koje se uspostavljaju u toku pripreme otopine za bakrenje kod različitih koncentracija donora liganada KNa-tartarata. Ova kemijska razmatranja treba da postanu osnov za kritički osvrt na predložene hipoteze mehanizma kemijske depozicije bakra, kao i na predloženi mehanizam disproporcije intermedijera Cu(I) u toku procesa pobakrivanja. U sastav kupke za kemijsko pobakrivanje ulaze $CuSO_4$, KNa-tartarat, NaOH, Na_2CO_3 i formaldehid. Natrijev hidroksid se dodaje za potrebni alkalitet otopine radi boljeg djelovanja formaldehida kao reduktora. Ioni CO_3^{2-} iz dodanog Na_2CO_3 usporavaju dalji proces oksidacije formijat iona tj. produkta primarne oksidacije formaldehida, a čiju hidrolizu sprečavaju OH^{-} -ioni iz NaOH. Sve ovo ukazuje na kompleksnost problematike redoks sistema u postupku kemijske depozicije bakra formaldehidom.

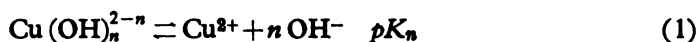
TEORETSKA RAZMATRANJA KEMIZMA OTOPINE

Razmatrane su konkurirajuće ravnoteže reakcija u otopini za bakrenje, obzirom na postojeće ione. U prvom redu amfoterno ponašanje Cu(II)-iona, zatim tartarato-kompleksi Cu(II), kao i mješani kompleksi Cu(II) u prisustvu oba liganada tj.

tartarat- i hidroksil-iona. Amfoterni karakter Cu(II), odnosno nastajanje hidroksokompleksnih iona bakra^{6,7} je shematski prikazano:



Homogene ravnoteže tj. raspodjela ionskih oblika Cu(II) u ovisnosti o pH-vrijednosti otopine su grafički prikazane na osnovu podataka Latimera⁸ za standardne slobodne energije nastajanja ΔG° , dok su za hidroksokomplekse korištene konstante nestabilnosti K_{nest} , prema Lurjeu⁹, kako slijedi:



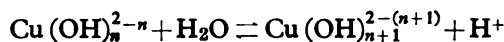
$n = 1 - 4$.

Iz konstanti nestabilnosti izveden je najpogodniji izraz za grafičko prikazivanje raspodjele ionskih oblika bakra u ovisnosti o pH-vrijednosti otopine,

$$\text{pH} = (1/n)(n pK_n - pK_n - \log A).$$

Veličina A predstavlja odnos molarnih koncentracija produkata (P) i reaktanata reakcije (1) tj. $A = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu(OH)}_n^{2-n}]$. Za procentualni udio produkta reakcije (1) u odnosu na reaktant, vrijednost $\log A$ varira od -2 do $+2$.

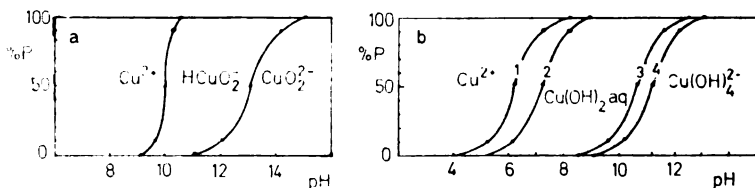
Za postepeno nastajanje viših hidroksokompleksa jednostavno je izračunati vrijednosti ravnotežnih konstanti, poznavajući ΔG° vrijednosti za komponente u reakciji, a koje su izračunate iz poznatih konstanti nestabilnosti pK_{nest} . Reakcije su predočene općim oblikom



iz čega se izvodi jednostavan izraz za grafičko predočavanje ovih homogenih reakcija

$$\text{pH} = pK + \log A.$$

Na sl. 1. prikazane su homogene ravnoteže u otopini Cu(II)-iona u ovisnosti o pH-vrijednosti otopine, i to na osnovu podataka Latimera⁸ (označeno sa „a“),

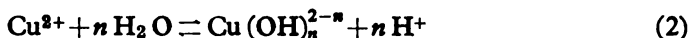


Slika 1 Figure

Raspodjela ionskih oblika Cu(II) u vodenoj otopini u ovisnosti o pH. a) Prema podacima Latimera⁸ i b) Lurjea⁹

Distribution of various Cu(II) ions according to data of Latimer⁸ (a) and Lurje⁹ (b) depending on pH values

kao i za hidroksokomplekse („b“). Odgovarajuće linije za hidroksokomplekse označene su brojevima sadržanih liganada. Na osnovu novijih podataka¹⁰, tj. veličine $\log^* \beta_n$ za hidroksokomplekse bakra, analogni dijagrami su prikazani za ovaj sistem za reakcije prikazane općim oblikom

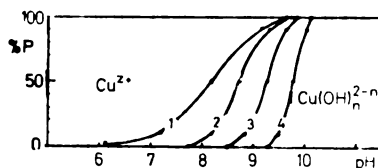


na osnovu čega je

$$\log A = \log^* \beta_n + n \text{pH}.$$

Na sl. 2. prikazana je raspodjela ionskih oblika hidroksokompleksa bakra rastućim brojem liganada u odnosu na Cu^{2+} ione u ovisnosti o pH-vrijednosti otopine.

Slika 2 Figure
 Grafički prikaz homogenih ravnoteža po jedn. (2) prema podacima Kragtena¹⁰
 Graphical presentation of the homogeneous equilibria of eq. (2) according to data of Kragten¹⁰

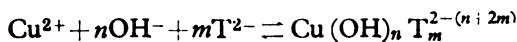


Na osnovu prikazanih dijagrama može se zaključiti da postoje izvjesna neslaganja u podacima navedenih autora. U otopini za kemijsko bakrenje (pH 13) dominirali bi tetra-hidroksokuprat(II)-ioni (sl. 1b i 2), dok bi prema podacima Latimera⁸ (sl. 1a) u tim uslovima postojali HCuO_2^- i CuO_2^{2-} -ioni.

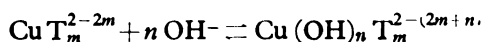
Dalje su razmatrane reakcije nastajanja tartarato-kompleksa tj. produkti koji nastaju dodavanjem KNa-tartarata u otopinu CuSO_4 , na analogan način. Označe li se ovi kompleksi općim oblikom $\text{CuT}_m^{2-(2m)}$ i odgovarajuće konstante pK_m ($m = 1-4$)¹¹ izvodi se odgovarajući izraz za konstrukciju grafičkih prikaza homogenih ravnoteža

$$\log A = -pK_m + m \text{pT}.$$

Raspodjela ovih kompleksa u ovisnosti o koncentraciji liganada (izraženo kao pT), prikazana je na sl. 3. Na osnovu prikazanog dijagrama može se zaključiti, da se u pripremi otopine stvaraju kompleksni oblici sa to većim brojem sadržanih liganada što je veća koncentracija tartarat-iona. Dodavanjem NaOH u otopinu tartarato-kompleksa bakra, nastaju mješani kompleksi $\text{Cu}(\text{OH})_n \text{T}_m^{2-(n+2m)}$, a prema reakciji

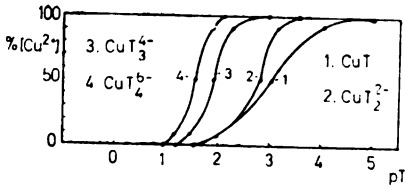


odnosno u otopini postojećih tartarato-kompleksa, može se pretpostaviti odvijanje reakcija



u kojima je $(m + n) = 2, 3, 4$.

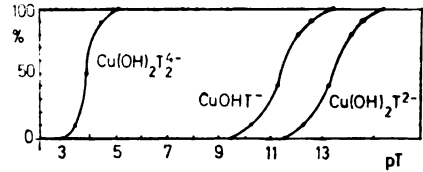
Iz konstanti nestabilnosti (tab. I) se vidi, da su mješani kompleksi bakra mnogo stabilniji od jednostavnih tartaratokompleksa, i da se relativni odnosi sta-



Slika 3 Figure

Raspodjela Cu^{2+} i m -tartarat kompleksa bakra ($m = 1 - 4$) u ovisnosti o koncentraciji liganda

Distribution of Cu(II) among different CuT_m species ($m = 1 - 4$) depending on pT values



Slika 4 Figure

Raspodjela mješanih kompleksa bakra $\text{Cu(OH)}_n(\text{T})_m$ u otopini sa $\text{pH } 13$ u ovisnosti o koncentraciji tartarat iona

Distribution of mixed copper complexes in solution at $\text{pH } 13$, depending on tartarate ion concentration

bilnosti mješanih kompleksa mogu prikazati kao $\text{Cu(OH)}_2\text{T}^{2-} > \text{Cu(OH)T}^- > \text{Cu(OH)}_2\text{T}_2^{4-}$. Dominacija ovih specija u otopini uslovljena je kako koncentracijom tartarat-iona tako i pH -vrijednošću otopine. U tab. II su prikazani najpogodniji izrazi za konstrukciju dijagrama homogenih ravnoteža za ove komplekse.

TABELA I TABLE

Tartarat- i hidrokso-tartarat-kompleksi bakra

Tartrate and hydroxo-tartrate complexes of copper

Kompleksni ion Complex ion	pK_{nest} pK_{Inst}	Kompleksni ion Complex ion	pK_{nest} pK_{Inst}
CuT	3,00	$\text{Cu(OH)}_2\text{T}_2^{4-}$	9,85
CuT_2^{2-}	5,11	Cu(OH)T^-	12,44
CuT_3^{4-}	5,76	$\text{Cu(OH)}_2\text{T}^{2-}$	19,14
CuT_4^{6-}	6,20		

TABELA II TABLE

Podaci za konstrukciju dijagrama homogenih ravnoteža za hidrokso-tartarat-komplekse bakra
Data for graphical representation of homogeneous equilibria for hydroxo-tartrato- Cu(II) -complexes

Ionski oblik Ionic form	$\log [\text{T}^{2-}]$
$\text{Cu(OH)}_2\text{T}_2^{4-}$	$1/2(-9,85 + 2 p\text{OH} - \log A)$
Cu(OH)T^-	$-12,44 + p\text{OH} - \log A$
$\text{Cu(OH)}_2\text{T}^{2-}$	$-19,14 + p\text{OH} - \log A$

Grafički prikazi raspodjele mješanih kompleksa bakra u otopini za $\text{pH} = 13$ u ovisnosti o koncentraciji liganda vide se na sl. 4. Iz prikazanog dijagrama se može

zaključiti, da u uslovima kemijske depozicije bakra (pH 13), veće koncentracije tartarat-iona uslovljavaju dominaciju manje stabilnih mješanih kompleksa. Na osnovi toga, moglo bi se očekivati u eksperimentalnom radu povećanje brzine depozicije bakra, povećanjem koncentracije donora liganda KNa-tartarata.

EKSPERIMENTALNI DIO

Sastav kupke za kemijsko pobakrivanje prikazan je u tabeli III. Kemijska depozicija bakra po Mayers-Wayne- u vršena je juvidur pločicama domaće proizvodnje („Cetinka“ Trilj, Jugoplastika Split), a korištene kemikalije su Merck (p.a.). Ustanovljeno je da mehanička priprema pločica juvidura znatno utječe na brzinu depozicije bakra. Na uzorcima koji su mehanički obrađivani „na suho“, čestice smirak papira često zaostaju na površini juvidura kao da su „zataljene“. Brzina izlučivanja bakra je u prosjeku za oko 70% manja, a pored toga se mjestimično i ljušti dobivena prevlaka. Zbog toga se mehanička priprema pločica vršila pod vodom. Površine su jedno-

TABELA III TABLE

Komponente za pripremu kupke za kemijsko pobakrivanje
Components for preparation of solutions for chemical deposition of copper

Tvar Substance	Karakteristični ioni Characteristic ions	Koncentracija Concentration g/l	M
CuSO ₄ ·5H ₂ O	Cu(II)	7	0,028
KNa-tartarat	T ²⁻	10–60	0,04–0,222
NaOH	OH ⁻	4,5	0,11
Na ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻	2	0,019
CHOH (40%-tni)		26 ml/l	0,3

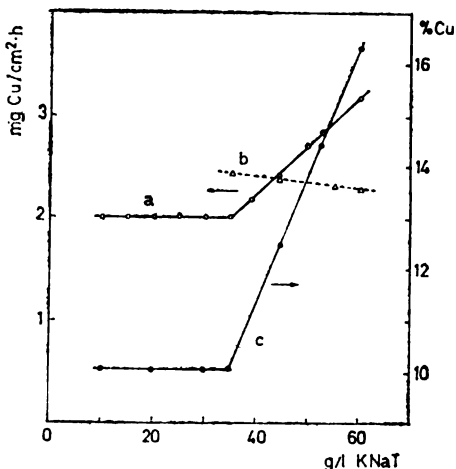
lične, a vrijeme trajanja takove „mokre“ obrade ne utiče na brzinu depozicije bakra. Mehanička obrada pločica vršena je uvijek na isti način vodobrusnim papirom. Zbog velikog broja pokusa, pločice su korištene više puta u toku rada. Prevlake bakra su otapane uranjanjem pločica u razr. HNO₃, zatim dobro ispirane vodom i ponovo korištene. Nakon mehaničke obrade odmaščivanje se vrši u otopini NaOH i ponovo dobro ispere vodom. Senzibilizacija pločica juvidura vršena je u sveže pripremanim otopinama SnCl₂ (5 g/l SnCl₂·2H₂O uz 40 ml konc. HCl/l), u trajanju od 1–2 minute, nakon čega slijedi ispiranje vodom i sušenje. Aktivacija se vršila u kiseloj otopini PdCl₂ (0,05%) u istom vremenu. Nakon ispiranja vodom i sušenja, pločice su čuvane u eksikatoru i vagane sa tačnošću ± 0,1 mg, i uranjane u kupku za bakrenje. Kupka za bakrenje pripremana je tako, da uvijek sadrži istu koncentraciju svih komponentata (tab. III) osim količina KNa-tartarata koje variraju 10–60 g/l. Formaldehid je dodavan neposredno prije uranjanja pločica. Uslovi izvođenja pobakrivanja su bili konstantni: volumen otopine za bakrenje 50 ml, površina pločica 6,2 cm², vrijeme kontaktiranja pločica i otopina za bakrenje 60 min, temperatura održavana cca 25° i opterećenje kupke kod bakrenja je 0,12 cm²/ml.

Nakon što su pločice izvađene iz kupke za bakrenje, uvijek su na isti način ispirane vodom, osušene, čuvane u eksikatoru i ponovo vagane.

Svaki pokus izveden je nekoliko puta pod istim uslovima za isti sastav otopine. Iz srednje vrijednosti izlučenog bakra (mg) izračunata je brzina kemijske depozicije bakra (mg/cm² h). Na sl. 5a prikazane su brzine izlučivanja bakra kod raznih količina dodanog KNa-tartarata, što je prikazano puno izvučenom linijom. Vidi se da je brzina izlučivanja bakra praktički neovisna o količini dodanog KNaT sve do 35 g/l, nakon čega se povećava. Molarna koncentracija T²⁻-iona prema količini dodanog donora liganda bila bi od 3,7–12,3·10⁻²M. To dovodi do zaključka, da povećanjem koncentracije liganda (T²⁻), u otopini dominiraju manje stabilne vrste kompleksa tj. Cu(OH)₂T²⁻-ioni. To je u skladu sa teoretskim razmatranjima.

Bilo je interesantno ispitati utjecaj načina pripreme otopine za bakrenje na brzinu depozicije bakra, tj. da se predvide posljedice, ako se izmjeni redosljed dodavanja potrebnih kompo-

nenata u istim količinama. Tako su u otopinu CuSO_4 dodavane NaOH i Na_2SO_3 prije KNaT . Kako se i moglo očekivati, stvoren je talog koji se može smatrati smjesom $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i CuCO_3 . U tako nastali heterogeni sistem dodavane su iste količine donora liganda, kao u prethodno opisanim postupcima. Heterogeni sistem prešao je u homogeni tek nakon što je dodano više od 35 g/l KNaT .



Slika 5 Figure

- a) Ovisnost brzine kemijske depozicije bakra o koncentraciji donora liganda KNaT ; b) Isto sa otopinom sa izmjenjenim redoslijedom dodavanja komponentata; c) Smanjenje koncentracije bakra u otopini u toku pobakrivanja kao % izlučenog bakra u ovisnosti o koncentraciji KNaT
- a) The rate of deposition of copper as a function of KNa-tartrate concentration; b) The same in a solution obtained by a changed sequence of component addition; c) Percentage of deposited copper depending on KNa-tartrate concentration

tartarata. Nakon dodavanja istih količina reduktora CHOH u homogeni sistem praćeno je izlučivanje bakra pod posve istim uslovima (na sl. 5b prikazano crtaknom linijom). Očigledno je, da porast koncentracije kompleksirajućeg agensa ima za posljedicu smanjenje brzine izlučivanja bakra, što se nije očekivalo. Teoretsko obrazloženje ove pojave je predmet daljih razmatranja sa stanovišta elektrokemijske termodinamike i kinetike.

Količine izlučenog bakra iz otopine praćene su i analizom otopina nakon izvršene depozicije bakra i upoređivanje sa količinom bakra prije pobakrivanja. Smanjenje koncentracije bakra u otopini nakon depozicije je izraženo kao procentualna vrijednost od početne koncentracije, što je grafički i prikazano na slici 5c.

Za analitičko određivanje koncentracije bakra u otopini, obzirom na uslove kemijske depozicije bakra, bakar je određen gravimetrijski u obliku CuCNS^{12} . Rezultati dobiveni mjerenjem količina izlučenog bakra na juvidur pločicama se dobro slažu sa rezultatima određivanja koncentracija bakra u otopini prije i poslije postupka pobakrivanja.

DISKUSIJA

Ovisnost brzine kemijske depozicije bakra o koncentraciji polidentatnog liganda T^{2-} , kada su svi uslovi eksperimenata održavani konstantnim, može se objasniti uspostavljanjem teoretski razmatranim i prikazanim ravnotežama kako u pripremi otopine, tako i u toku pobakrivanja juvidur pločica.

U otopinama za područje koncentracije dodanog KNaT 10–35 g/l u otopinu CuSO_4 ($2,8 \cdot 10^{-2}$ M), kada je brzina depozicije ista, odnos molarnih koncentracija donora i akceptora je 1,3–4,6. Nastaju sukcesivni kompleksi CuT_m ($m = 1-4$), koji sprečavaju stvaranje taloga pri dodatku NaOH i Na_2CO_3 u otopinu. Mogućnost nastajanja karbonato kompleksa bakra nije uključena u teoretskim razmatranjima, jer je odnos molarnih koncentracija CO_3^{2-} i $\text{Cu}(\text{II})$ iona manja od 1 ($\approx 0,7$), ali se djelovanje OH^- -iona kao konkurirajućeg liganda ne može zanemariti¹³. Hidrokso-kompleksi $\text{Cu}(\text{OH})_n^{2-n}$ ($n = 1-4$) su stabilniji od tartarat kompleksa, odnos karakterističnih iona je u otopini 3,6. Upoređujući stabilnost hidrokso- i tartarat-kom-

pleksa bakra sa istim brojem liganada ($m = n$) očigledno je, da je stabilnost hidrokso kompleksa to jače izražena što je broj liganada veći. Tako bi se moglo očekivati, da će prvobitno nastali tartarat kompleksi preći u hidrokso-komplekse. Za uslove eksperimentalnog rada, može se dalje pretpostaviti nastajanje mješanih kompleksa kao posljedica koncentracija prisutnih konkurirajućih liganada.

Konstanta brzina izlučivanja bakra se može objasniti uspostavljanjem ravnoteža u otopini prije i u toku pobakrivanja (60 min), jer ova ukazuje na to, da je koncentracija nekompleksiranih Cu(II)-iona koji podliježu procesu redukcije približno ista.

Povećanje koncentracije dodanog KNaT (35–60 g/l) ima za posljedicu povećanje brzine kemijske depozicije bakra što se može pripisati dominaciji CuT_4^{6-} -iona u otopini prije dodavanja NaOH u kojoj je odnos akceptora i donora 4,6–7,9. Može se pretpostaviti da u otopini za bakrenje dominiraju pored CuT_4^{6-} i najmanje stabilne mješane specije $\text{Cu(OH)}_2\text{T}_2^{4-}$.

Karakteristična je koncentracija dodanog KNaT od 35 g/l i kod pripreme otopine kada se obrnutim redom dodaju navedene komponente, jer tek kod te količine dodanog donora liganda heterogeni sistem prelazi u homogeni, ali se brzina depozicije bakra smanjuje porastom koncentracije T^{2-} -iona.

S U M M A R Y

COPPER(II) COMPLEXES IN ALKALINE SOLUTION IN THE PRESENCE OF TARTRATE IONS

ZLATA M. PAVLOVIĆ, DUŠAN N. LOŠIĆ, DAVORIN K. HAJMAN and VESNA V. HAJMAN

*Faculty of Technology, Banja Luka University, YU-78000 Banja Luka,
and Chemical Industry „Kotroman“, YU-31000 Titovo Užice*

The most probable Cu(II)-complexes being characteristic for the Mayers-Wayne-solution have been considered through homogeneous equilibria theoretically and represented graphically. Electroless deposition of copper on plastic plates has been investigated experimentally depending upon the concentration of tartrate ions. This was done in order to explain the nature of solutions with the aim to get a useful contribution to the understanding of the mechanism of copper plating. Besides that, the way of the addition of donor ligands, i.e. tartrate- and OH^- -ions during preparation of solutions relating to the coppering process has been observed. This work might reflect on the various hypotheses proposed and on the disproportionation of the intermediate product Cu(I) during the electroless deposition of copper as well.

(Received 7 November 1979)

LITERATURA

1. М. Шалкаускас, А. Вашкялис, „Химическая металлизация пластмасс“, Изд-во „Химия“, Ленинград 1972
2. W. Goldie, *Plating*, **51**, 1069 (1964)
3. Г. И. Тозовский, А. Ю. Вашкялис, А. Ю. Прокопчик, *Кинетика и катализ*, **8**, 925 (1967)
4. R. M. Lukes, *Plating*, **51**, 1066 (1964)
5. A. E. Cahill, *Proc. Am. Electroplaters' Soc.*, **44**, 130 (1957)
6. D. Dodig, Z. Pavlović, J. Brenet, *J. Chim. Phys.*, **66**, 1207 (1969)
7. Z. Pavlović, nepublikovani rezultati
8. M. W. Latimer, „*Oxidation Potentials*“, Prentice-Hall, New York 1953
9. Ю. Ю. Лурье, „Справочник по аналитической химии“, Изд-во „Химия“ Москва 1965, с. 247, 259
10. J. Kragten, „*Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solution*“, J. Wiley and Sons, New York 1978, s. 222
11. „Справочник химика“ том III, Изд-во „Химия“, Ленинград 1965, с. 155
12. „*Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*“, 4th Ed., Longman Group Ltd., London 1978, s. 462
13. F. Basolo, R. G. Pearson, „*Mechanism of Inorganic Reactions*“, 2nd Ed., J. Wiley and Sons, London, New York 1967.

STUDY OF LANTHANUM AND MAGNESIUM PHOSPHATE
COMPOUNDS BY ATOMIC ABSORPTION INHIBITION
RELEASE TITRATION

DIMITRIJE Đ. STOJANOVIĆ, MELANIJA D. ĐURĐEVIĆ

*Institute for the Application of Nuclear Energy in Agriculture, Veterinary Medicine, and Forestry,
YU-11080 Zemun*

and

VILIM J. VAJGAND and SNEŽANA D. NIKOLIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, YU-11001 Belgrade

(Received 27 November 1979)

Very sensitive magnesium atomic absorption was used for the study of lanthanum and magnesium phosphate compounds formed in the hydrogen-air flame. For this purpose a standard solution of magnesium chloride and phosphoric acid is titrated into the solution of lanthanum chloride with simultaneous aspiration of the titration solution into a hydrogen-air flame while monitoring the magnesium signal. In this way characteristic titration curves were obtained. Mole ratios of phosphate to lanthanum at the successive end points on the titration curves (inflection and maximum points) are constant when the concentration of phosphate in the titrant is changeable. The mean values of these ratios (0.71 and 1.12 respectively) suggest that formation of $3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ and $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ probably occurred in the hydrogen-air flame. After the reaction between lanthanum and phosphate was completed, magnesium reacts with the phosphate forming compounds of the general type $x\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

In the literature there are many data on the application of lanthanum as a releasing reagent for eliminating the interference caused by anions in the determination of alkaline earth elements¹⁻³ by atomic absorption.

The mechanism of the so-called „releasing effect“ by which these interferences can be overcome is known and is based on shifts in the equilibrium processes involved during droplet evaporation⁴. In this process some less soluble compounds are formed between lanthanum and the anion which interferes in the determination. During the evaporation of spray droplets these compounds crystallize preferentially, leaving the required elements unbound.

However, although this mechanism is accepted at the present, it should be emphasized that in the literature there are very few data about the compounds which are formed between lanthanum and the interfering anions. It is particularly underlined that data on the compounds which are formed between lanthanum and phosphate are lacking⁵ considering that lanthanum is usually used to eliminate the interference of this anion.

On the other hand, there are also very few data on the compounds which are formed between some of the alkaline earth elements and phosphate⁵⁻⁸. Some of these data are contradictory^{5, 8}.

There is no doubt, that acquiring knowledge about all these compounds, as well as the mechanism of their formation will enable a better understanding of both releasing and inhibition effects.

Having this in mind, in this work a new titration method has been introduced for the study of lanthanum and magnesium phosphate compounds. This method is based on both the releasing and inhibition effect and is called the Atomic Absorption Inhibition Release Titration (AAIRT)^{9, 10}.

The principle of this method consists of the following: solutions of a releasing element (in this case lanthanum chloride solution) are titrated by a stock solution of magnesium chloride and phosphoric acid, with simultaneous aspiration of the titrand into the flame, while the magnesium signal is monitored on the recorder.

In fact this operative technique is very similar to that applied by Huber *et al.*¹¹⁻¹³ in their work on atomic absorption inhibition titration (AAIT), although the succession of processes taking part in the evaporation of the droplets is different.

EXPERIMENTAL PART

In these investigations a Unicam SP 90 atomic absorption spectrophotometer and a Sargent-Wellsh recorder Model SRG were used. All determinations were carried out in a hydrogen air flame using a single slot premix laminar burner of 0.45×100 mm; the existing acetylene-gas burner from the same instrument was adapted for work with hydrogen by exchanging the top of a single slot acetylene-air burner (dimensions 0.3×100 mm) with a new one. The exchange was necessary because of the increased hydrogen flow rate (over 5 l/min) and the concomitant loss of hydrogen through the drainage opening.

Compressed air was used as an oxidant. Its flow rate was controlled by the Unicam regulator built into the apparatus. The hydrogen flow rate was controlled by a Beckman regulator which contained a gauged manometer glass tube connected by a Teflon tube to the fuel entrance which was on the lid of the premix chamber. All measurements were carried out with the spectrometer slit width fixed at $80 \mu\text{m}$, and the burner height 1 cm above the top of the burner.

As a source of monochromatic radiation a Unicam magnesium (285.2 nm) hollow cathode lamp was used; the lamp was operated at 4 mA.

A standard solution of MgCl_2 was prepared from $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (R. G.), and the Mg concentration in the solution was determined complexometrically.

A standard solution of phosphate was obtained by dilution of a 0.1 M stock solution of H_3PO_4 (R. G.).

A standard solution of MgCl_2 and H_3PO_4 was prepared by mixing exact volumes of solutions of known concentration. A standard solution of lanthanum was prepared by dissolving La_2O_3 (Johnson Matthey) in HCl (6M).

Procedure

The procedure was the same as in our previous work.

A definite volume of a standard solution of lanthanum chloride was pipetted into a 100 cm^3 beaker and diluted to 50 cm^3 with distilled water. The magnetic stirrer was turned on and the Teflon capillary tube of the peristaltic pump fixed by a clip to the beaker's edge. The recorder was set to zero absorption by aspirating water into the flame. The capillary through which the aspiration into the flame was carried out was then put in the solution and simultaneously the titrant was added by activating the pump (Technicon Loan Unit - T-10591 was used). At the same time the point from which the absorption of magnesium was followed was marked on the recorder.

The titration was usually continued after the end point, i.e. up to some constant absorption value, or until the pen passed from one side of the sheet to the other. The titrant was added from a semi-automatic 10 cm^3 micro-burette with a 10 cm^3 reservoir.

The rate of titrant delivery can be varied ($1-3 \text{ cm}^3/\text{min}$). However, attention should be paid to ensure that the titrant delivery rate equals the aspiration rate in order to reduce the volume changes during the titration.

RESULTS AND DISCUSSION

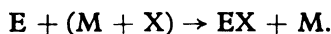
Some theoretical considerations upon which the atomic absorption inhibition release titration is based were presented in our preceding work.¹⁰ It should be stressed that this method resulted from a combination of the releasing and inhibition effects.

Twenty years ago Gaydon¹⁴ pointed out that interference effects in flame photometry were sometimes caused by alterations in the chemical equilibria. Several years later, Dinnin⁵ supplied evidence that chemical equilibria in aqueous solution must be considered to play a large part in the interference and releasing effect.

Starting from these facts, taking into consideration the mechanism of the releasing effect, we assumed the following:

If the solution of the releasing element E is titrated with a standard solution containing the metal M and anion inhibitor X and the titrand is aspirated into a flame, then the releasing element will form a thermostable compound with the anion during the evaporation of the solvent, leaving the metal unbound.

This reaction can be generally represented as follows



The reaction may be considered irreversible if: the concentration of the metal M is low compared to the concentration of the releasing element; the concentration of the anion X is high compared to the concentration of E; the compound EX is insoluble, i.e. thermostable.

If the atomic absorption of the metal M is measured during the titration, the atomic absorption will increase until the total amount of the releasing element has reacted with the anion. After further addition of the titrant containing the anion X, the metal M will start reacting, and therefore its absorption will change. This alteration in the metal absorption should be taken for determination of the titration end point.

In order to check these theoretical considerations in practice, solutions of lanthanum chloride were titrated with a standard solution of magnesium chloride and phosphoric acid in which the magnesium concentration was constant (50 ppm), while the phosphate concentration varied (100–350 ppm). Some titration curves with a characteristic shape are presented in Fig. 1. From the mole ratio between phosphate and lanthanum at characteristic points on the titration curves (Table I) it can be concluded that lanthanum reacts with phosphate at points *a* and *b* in an approximately constant ratio regardless of the varying phosphate concentration in the titrant.

However, the phosphate to lanthanum mole ratios at point *c* on the curves are different when the phosphate concentration in the titrant is changed. It can be concluded that the reaction between lanthanum phosphate, which takes place during the evaporation of the droplets, is completed at point *b* and that up to point *c* a compound is formed between magnesium and phosphate. The decrease in absorption after point *b* can be explained in the same way. Namely, while lanthanum reacts with phosphate, magnesium absorption increases due to the releasing effect of lanthanum, whereby magnesium remains mainly unbound (as MgO). When the total quantity of lanthanum has reacted with phosphate (point *b* on the curve), further addition of the titrant leads to a reaction between magnesium and phosphate, thus changing the absorption. In this way the theoretical explanation was confirmed in practice.

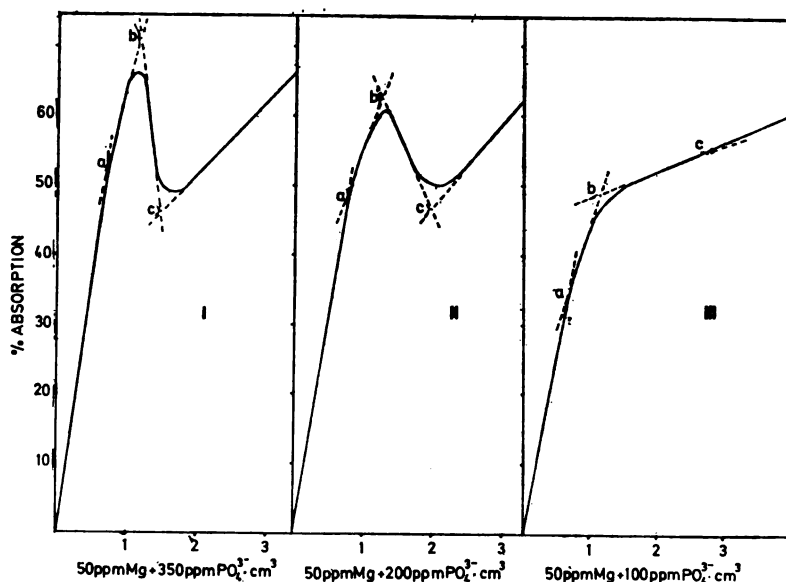


Fig. 1. Titration of 10 ppm La (I), 6 ppm La (II), and 3 ppm La (III). Air flow rate 3.5 l/min, hydrogen flow rate 10.5 l/min

TABLE I

Phosphate to lanthanum mole ratios at successive characteristic points on the titration curve

Titrant	ppm La	a	b	c
MgCl ₂ + H ₃ PO ₄ (50 ppm Mg + 350 ppm PO ₄ ³⁻)	6	0.75	1.09	1.60
	8	0.76	1.13	1.53
	10	0.72	1.15	1.49
Mean:		0.74	1.12	1.54
MgCl ₂ + H ₃ PO ₄ (50 ppm Mg + 200 ppm PO ₄ ³⁻)	4	0.73	1.20	1.93
	6	0.76	1.21	1.95
	8	0.70	1.20	1.85
Mean:		0.73	1.20	1.91
MgCl ₂ + H ₃ PO ₄ (50 ppm Mg + 100 ppm PO ₄ ³⁻)	2	0.74	1.17	3.81
	3	0.67	1.20	3.78
	4	0.68	1.17	3.74
Mean:		0.70	1.18	3.78

On the basis of the mole ratios of phosphate to lanthanum (Table I) it is possible to present the reactions which are probably taking place during the evaporation of the droplets (Table II). These equations probably represent the mechanism of formation of thermostable lanthanum phosphate. The deviation of the mole ratio PO₄/La from the stoichiometric ratio corresponding to lanthanum phosphate (PO₄/La = 1) can be explained in the following way. When the concentration of

TABLE II

Possible reactions taking place during evaporation of the droplets

Point at the curves	Mole ratio PO ₄ /La	Reaction taking place during evaporation of the droplets	Products formed
a	0.72	(3 LaCl ₃ + 2 H ₃ PO ₄) × 2 =	
b	1.12	6 LaCl ₃ + 4 H ₃ PO ₄ + 3 H ₂ O	→ 3 La ₂ O ₃ · 2 P ₂ O ₅ + 18 HCl
		LaCl ₃ + H ₃ PO ₄	→ LaPO ₄ + 3 HCl
			or
		2 LaCl ₃ + 2 H ₃ PO ₄	→ La ₂ O ₃ · P ₂ O ₅ + 6 HCl

lanthanum in the titrand solution becomes sufficiently low compared to the concentration of magnesium, it is possible that a partial reaction between magnesium and phosphate takes place, prior to the reaction of the whole quantity of lanthanum with phosphate. In this case the PO₄/La ratio should be lower than 1. However, since the PO₄/La ratio increased with the increasing Mg/PO₄ ratio in the titrant, it is possible that close to the end point of the titration, simultaneous or alternating formation of magnesium phosphate and lanthanum phosphate occurs, resulting in a less sharp peak, i.e. the peak is extended on the corresponding titration curve.

From the atomic ratios of magnesium to lanthanum at characteristic points on the curves (Table III), it can be concluded that these ratios are constant for

TABLE III

Magnesium to lanthanum atomic ratios at successive characteristic points on the titration curve.
 Titrant: MgCl₂ + H₃PO₄

Mg/PO ₄ ratio	ppm La	a	b	c
0.55	6	0.44	0.64	1.01
(50 ppm Mg + 350 ppm PO ₄ ³⁻)	8	0.42	0.64	0.94
	10	0.38	0.58	0.90
	Mean:	0.41	0.62	0.95
0.98	4	0.74	1.17	1.86
(50 ppm Mg + 200 ppm PO ₄ ³⁻)	6	0.70	1.20	1.90
	8	0.68	1.18	1.85
	Mean:	0.71	1.18	1.87

a definite interval of lanthanum concentration. Taking into account that during the AAIR titration up to point *b* on the curve lanthanum reacts with phosphate whereby magnesium oxide is separated, the formulae of these oxides can be proposed (Table IV). It is evident from the data in the Table, that the amount of separated magnesium oxide changes according to the Mg/PO₄ ratio in the titrant. When this ratio is doubled, the number of magnesium oxide moles, which separate with the phosphate compounds of lanthanum, is twice as high, as well.

It was mentioned that from the PO₄/La mole ratio (Table I) the reaction between lanthanum and phosphate was completed at point *b*, and that the compound

TABLE IV

Possible formulae of mixed oxides. Titrant: MgCl₂ + H₃PO₄

Mg/PO ₄ ratio	Mg/La ratio	Points at curves	Proposed formulae
0.55	0.41	a	3 La ₂ O ₃ · 2 P ₂ O ₅ · MgO
(50 ppm Mg + 350 ppm PO ₄ ³⁻)	0.62	b	La ₂ O ₃ · P ₂ O ₅ · MgO
0.98	0.71	a	3 La ₂ O ₃ · 2 P ₂ O ₅ · 2 MgO
(50 ppm Mg + 200 ppm PO ₄ ³⁻)	1.18	b	La ₂ O ₃ · P ₂ O ₅ · 2 MgO

between magnesium and phosphate is formed at point *c*. The question is, what is the magnesium to phosphate mole ratio at point *c*. The answer should be in the example of an AAIR titration of La chloride solution with a solution of magnesium chloride and phosphoric acid, in which the phosphate concentration is 350 ppm, or 200 ppm (Fig. 2).

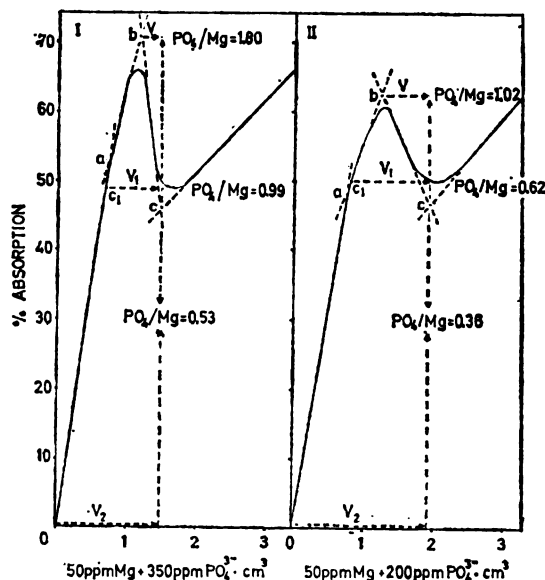


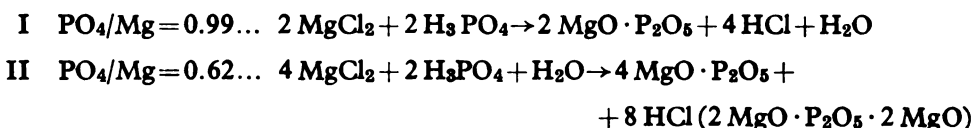
Fig. 2. Titration of 10 ppm La (I) and 6 ppm La (II)

Assuming that the phosphate volume (*V*) added from point *b* to *c* reacts with the same volume of magnesium (Fig. 2) then a ratio $\text{PO}_4/\text{Mg} = 1.8$ (in the first case) i.e. $\text{PO}_4/\text{Mg} = 1.02$ is achieved (in the second case).

However, such an assumption can not be accepted for two reasons: the first reason is the absence of the compound with a ratio $\text{PO}_4/\text{Mg} \approx 2$, and the second is the impossibility of explaining the decrease of magnesium absorption after point *b*.

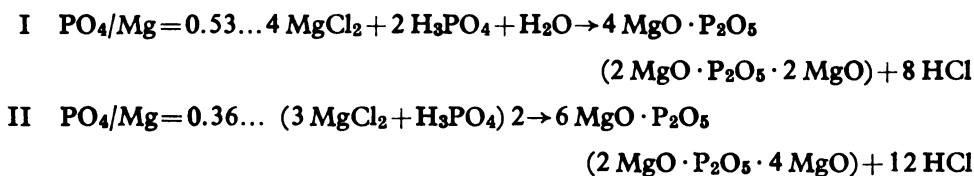
On the other hand, if we assume that the decreased absorption of magnesium from point *b* to *c* is caused by the reaction of a definite volume of phosphate *V* with nearly twice the volume V_1 of magnesium (point *b* is symmetrical in relation to *c* and c_1), then in the first case (350 ppm PO_4) at point *c* the ratio is $\text{PO}_4/\text{Mg} = 0.99$, and in the second case (200 ppm PO_4) $\text{PO}_4/\text{Mg} = 0.62$.

On the basis of these ratios processes taking place during the evaporation of droplets can be presented with the following equations:



Finally, if we suppose that the phosphate volume *V* added from point *b* to *c* reacts with the total volume of magnesium, V_2 , which was added from the beginning of the titration to point *c*, then in the first case $\text{PO}_4/\text{Mg} = 0.53$, and in the second case $\text{PO}_4/\text{Mg} = 0.36$.

The equations corresponding to these ratios are as follows:



It should be mentioned that the mole ratios which correspond to the formation of refractory compounds with approximately two and three magnesium atoms per phosphorus atom are verified by Huber *et al.*¹⁵

These authors emphasize that such stoichiometries do not correspond to the magnesium phosphate compounds or complexes of ordinary solution chemistry.

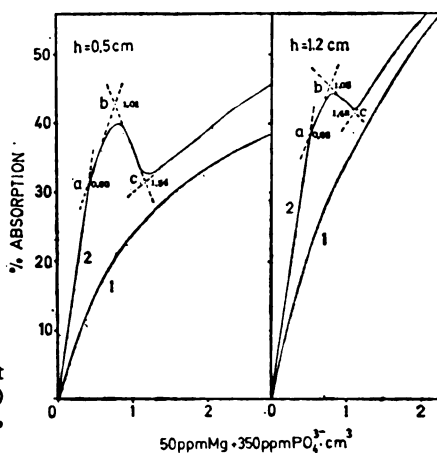


Fig. 3. Titration of 8 ppm La at different heights above the top of the burner (2) and 50 ml H_2O (1). Air flow rate 3.5 l/min, hydrogen flow rate 10.5 l/min

However, if it is assumed that during evaporation of the solution droplets containing magnesium and phosphate, the most thermostable compound — magnesium pyrophosphate is formed, in which the ratio PO_4/Mg equals 1, all other compounds

with a lower ratio, might be considered as compounds of magnesium pyrophosphate with more or less magnesium oxide.

On the basis of these considerations it can be concluded that after the formation of thermostable lanthanum phosphate at point *b* on the curve, further addition of the titrant leads to the formation of a compound between magnesium and phosphate. These compounds can be presented by the general formula: $x \text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ or $(2 \text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \cdot x \text{MgO}$.

The existence of particles with constant PO_4/La and PO_4/Mg ratios mentioned in this paper, was proved by titration at different flame heights above the top of the burner (Fig. 3).

ИЗВОД

ПРОУЧАВАЊЕ ФОСФАТНИХ ЈЕДИЊЕЊА МАНГАНА И МАГНЕЗИЈУМА МЕТОДОМ АТОМСКО-АПСОРПЦИОНЕ ОСЛОБАЂАЈУЋЕ ИНХИБИТОРСКЕ ТИТРАЦИЈЕ

ДИМИТРИЈЕ Ђ. СТОЈАНОВИЋ, ВИЛИМ Ј. ВАЈГАНД* МЕЛАНИЈА Д. БУРЂЕВИЋ и СНЕЖАНА Д. НИКОЛИЋ*

*Институт за примену нуклеарне енергије у пољопривреди, ветеринарству и шумарству, 11080 Земун и *Природно-математички факултет, 11001 Београд*

За проучавање фосфатних једињења лантана и магнезијума искоришћена је врло осетљива атомска апсорпција магнезијума. Раствори лантан-хлорида су титровани стандардним раствором магнезијум-хлорида и фосфорне киселине, уз једновремено распршивање у пламен ваздух-водоник и регистровање промена у апсорпцији магнезијума на писачу. На овај начин су добијене карактеристичне криве. Молски односи $\text{PO}_4^{3-}/\text{La}$ у карактеристичним тачкама на кривама, остају стални, кад концентрација фосфата у раствору којим се титрује варира. На бази ових односа хемијским једначинама су приказане реакције које се одигравају у процесу испаравања капи раствора, као и вероватни састав награђених једињења ($3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ односно $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Пошто се реакција између лантана и фосфата заврши, у процесу испаравања капи раствора долази до реакције између магнезијума и фосфата, при чему се образују једињења облика $x\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

(Примљено 27. новембра 1979)

REFERENCES

1. D. J. David, *Analyst*, **85**, 495 (1960)
2. C. C. Williams, *Anal. Chim. Acta*, **22**, 163 (1960)
3. J. B. Willis, *Anal. Chem.*, **33**, 556 (1961)
4. J. I. Dinnin, *Ibid.*, **32**, 1475 (1960)
5. J. Yofe, R. Avni, M. Stiller, *Anal. Chim. Acta*, **28**, 331 (1963)
6. M. Margoshes, B. L. Vallee, *Anal. Chem.*, **28**, 180 (1956)
7. R. E. Popham, W. G. Schrenk, in El Grove and A. K. Perkins, „*Developments in Applied Spectroscopy*“, Plenum Press, New York 1969, p. 189
8. S. Fukushima, *Mikrochim. Acta*, 596 (1959)
9. D. Dj. Stojanović, V. Vajgand, M. Djurdjević, 6th Yugoslav Conference on General and Applied Spectroscopy, Bled 1976., *Abstracts No. AA2; Proc. Vol. I*, 174 (1977)
10. D. Dj. Stojanović, J. Bradshaw, J. D. Winefordner, *Anal. Chim. Acta*, **96**, 45 (1978)
11. R. W. Looyenga, C. O. Huber, *Anal. Chem.*, **43**, 498 (1971)
12. R. W. Looyenga, C. O. Huber, *Anal. Chim. Acta*, **55**, 179 (1971)
13. C. I. Lin, C. O. Huber, *Anal. Chem.*, **44**, 220 (1972)
14. A. G. Gaydon, „*The Spectroscopy of Flames*“, John Wiley and Sons, New York 1957, p. 323
15. W. E. Crawford, C. I. Lin, C. O. Huber, *Anal. Chim. Acta*, **64**, 387 (1973)

КИНЕТИЧКО ОДРЕЂИВАЊЕ УЛТРАМИКРО-КОЛИЧИНА
Co(II) КАТАЛИТИЧКОМ ОКСИДАЦИЈОМ
1,4-ДИОКСИАНТРАХИНОНА ВОДНИКПЕРОКСИДОМ*

РАНГЕЛ П. ИГОВ

Природно-математички факултет Универзитета у Приштини, 38000 Приштина

и

МИЛЕТА Д. ЈАРЕДИЋ

Природно-математички факултет Универзитета у Београду, 11000 Београд

(Примљено 26. новембра 1979)

Предложена је нова каталитичка реакција и разрађена кинетичка метода за одређивање ултрамикро-количина Co(II) у раствору на бази његовог каталитичког дејства при оксидацији 1,4-диоксиантрахинона водоникпероксидом и боратном пуферу. Осетљивост методе износи 3 ng/ml. Релативна грешка се креће од 4,2 до 15,0% за интервал концентрација 30 до 5 ng/ml Co(II). Изведене су кинетичке једначине за каталитичку и некаталитичку реакцију. Испитан је утицај неких страних јона на брзину каталитичке реакције да би се могла проценити њена селективност.

Постоји око петнаестак реакција на основу којих су разрађене кинетичке методе за одређивање микро, ултрамикро и субмикро количина Co(II) у раствору²⁻⁸. Најчешће се користе реакције оксидације неких ароматичних оксиједињења водоникпероксидом које се катализују траговима Co(II).

1,4-Диоксиантрахинон (хинизарин) оксидује се водоникпероксидом у јако алкалној средини у присуству боратног пуфера. При рН < 11 раствор хинизарина има плаво-љубичасту боју која током оксидације нестаје, односно добива се безбојни производ. У току наших испитивања приметили смо да ова реакција протиче знатно брже (катализује се) у присуству малих количина кобалта(II). За праћење брзине реакције обезбојења хинизарина применили смо фотоколориметријски поступак и разрадили квантитативну методу за одређивање од 3 до 30 ng/ml Co(II) у раствору.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Реагенси: 2M H₂O₂ припремљен је од 30% H₂O₂. Борна киселина и натријумхидоксид коришћени су за припремање боратних пуфера⁹. По 12 mg хинизарина растварано је у 10 ml 1M NaOH у кварцној чаши, а затим се налије у нормални суд од 100 ml, допуни водом до марке и пребаци у полиетиленску боцу. Концентрација хинизарина при том износи 5 · 10⁻⁴ M. Раствор Co(II) концентрације 1 · 10⁻⁴ g/ml припремљен је из CoCl₂ · 6H₂O. Тачна концентрација одређена је електрограмметријски из концентрованијег раствора. За припремање потребних раствора коришћене су „Merck“ р. а. супстанце, двапут дестилована вода и полиетиленски судови.

* Делимично саопштење дато на XX Саветовању хемичара СР Србије¹.

Апаратура: За праћење брзине реакције односно апсорбације (A) у функцији времена (t) коришћен је Лангеов фотоколориметар модел Ј на коме је дограђен систем за термостатирање радне кивете¹⁰. Дужина апсорпционог слоја радне кивете износила је 25 mm. Употребљива је жуто-зелени филтар чији је λ_{\max} 549 nm. За мерење рН раствора коришћен је „Radiometer Type 26“, стаклена електрода, G 202B и zasiћена каломелова електрода, K401. За непрекидно термостатирање потребних реагенса употребљаван је термостат са воденим омотачем „Сутјеска“.

Методика: У нормалном суду од 50 ml одмерава се одређена запремина раствора реагујућих супстанци следећим редоследом: хинизарин, боратни пуфер (5 ml), катализатор и вода до одређене запремине. Затим се врши термостатирање 10 минута, дода водоникпероксид и вода до марке и брзо измеша. Овим се раствором испере радна кивета фотоколориметра и у њу налије испитивани раствор и мери A у функцији t сваког минута у току 10 минута. Хронометар се укључи у моменту додавања водоникпероксида. Уместо брзине реакције, (dc/dt) , одређивана је њој пропорционална величина, $d\log A/dt$, јер је,

$$d\log A/dt = \epsilon l d c/dt,$$

где су ϵ — моларни коефицијент апсорпције, l — дужина апсорпционог слоја и c — концентрација хинизарина.

Полазне концентрације реагујућих супстанци после мешања у нормалном суду од 50 ml биле су: $3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ M хинизарин, $4 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-2}$ M H_2O_2 , $3 - 30$ ng/ml Co(II), 10,7 — 12,5 рН.

Мерења су вршена на температури од $25 \pm 0,1^\circ$. За конструисање калибрационе праве $\text{tg}\alpha - C_{Co}$ мерено је и на температури од $36 \pm 0,1^\circ$.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

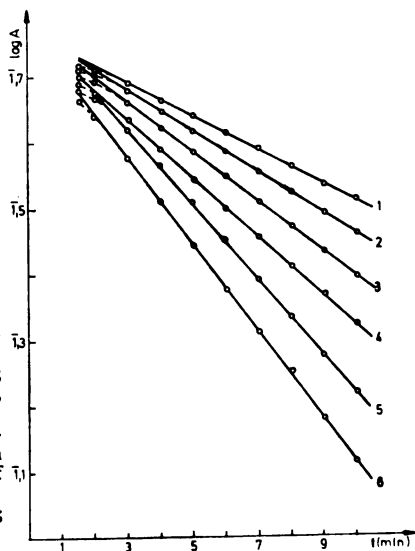
Током обезбојења хинизарина под утицајем водоникпероксида у присуству и без присуства катализатора праћена је промена апсорбанце у функцији времена, при чему се добила криволинијска зависност у почетном перијоду реакције. Коришћењем интегралне варијанте тангентне методе за обраду кинетичких података нађено је да између $\log A$ и t у току првих 10 минута постоји линеарна зависност, сл. 1. Тангенс угла нагиба ($\text{tg}\alpha$) праве према апсцисној оси у координатном систему $\log A - t$ пропорционална је брзини реакције², (dc/dt) , односно $\text{tg}\alpha = d\log A/dt$.

Зависност $\text{tg}\alpha$ каталитичке и некаталитичке реакције од рН дата је на слици 2. Испитано је понашање брзина реакција у интервалу рН од 10,7 до 12,5. Приказани дијаграм указује на сложenu зависност између $\text{tg}\alpha$ и рН, а уједно и на променљив ред проучаваних реакција у односу на водоникове јоне. Брзина реакције расте до око рН 12,35 а после тога нагло опада. Форма у којој се налази хинизарин при рН 12,35 највише погодује каталитичком дејству Co(II). За даљи рад одабрано је рН 12,2 што је за 0,15 рН јединица ниже од максимума. То је због тога што изнад 12,35 рН постоји нагли пад брзине како каталитичке тако и некаталитичке реакције.

На слици 3 представљена је зависност брзине реакција у функцији концентрација H_2O_2 . Може се видети да су обе реакције првога реда у односу на H_2O_2 за испитивани интервал концентрација. За даљи рад одабрана је вредност од $1,2 \cdot 10^{-2}$ M H_2O_2 .

При константној полазној концентрацији водоникових јона и H_2O_2 мењања је количина хинизарина у испитиваном систему, слика 4. Брзине каталитичке и некаталитичке реакције су линеарна функција све до $7 \cdot 10^{-5}$ M хинизарина. Веће количине немају утицаја на вредности $\text{tg}\alpha$ за испитивани интервал концентрација. За даљи рад одабрана је концентрација од $1 \cdot 10^{-4}$ M.

Из слике 1 нађени су тангенси одговарајућих углова према апсциси за сваку праву (од 1 до 6) и представљени графички у функцији концентрације Co(II), слика 5, права 1. На истој слици права 2 одговара температури од



Слика 1 Figure

Зависност $\log A$ од времена при оксидацији хинизарина водоникпероксидом у присуству различитих концентрација Co(II). Почетне концентрације:

$C_{H_{2}O_2} = 1 \cdot 10^{-4} M$; $C_{H_{2}O_2} = 1,2 \cdot 10^{-2} M$; $pH = 12,2$; $ng/ml Co(II)$: 1 - 0,0, 2 - 3, 3 - 5, 4 - 10, 5 - 20, 6 - 30.

Dependence of $\log A$ with time during oxidation of quinizarine by hydrogen peroxide in the presence of different concentrations of Co(II). Initial concentrations:

$C_{quiniz} = 1 \times 10^{-4} M$; $C_{H_{2}O_2} = 1,2 \times 10^{-2} M$; $pH = 12,2$; $ng/ml Co(II)$: 1 - 0,0, 2 - 3, 3 - 5, 4 - 10, 5 - 20, 6 - 30.

36°. Обе се праве могу користити као калибрационе за интервал концентрација Co(II) од 3 до 30 ng/ml . Калибрациона права 2 је стрмија од праве 1 те је због тога погоднија за употребу.

На основу напред приказаних дијаграма могу се поставити опште кинетичке једначине за реакцију оксидације хинизарина водоникпероксидом у присуству Co(II) као катализатора.

$$-\frac{dc}{dt} = K C_H^X C_{H_2O_2} C_{Co} \text{ за } C_{H_{2}O_2} \leq 7 \cdot 10^{-5} M \text{ и}$$

$$-\frac{dc}{dt} = K C_H^X C_{H_2O_2} C_{Co} \text{ за } C_{H_{2}O_2} \geq 7 \cdot 10^{-5} M, \text{ где су}$$

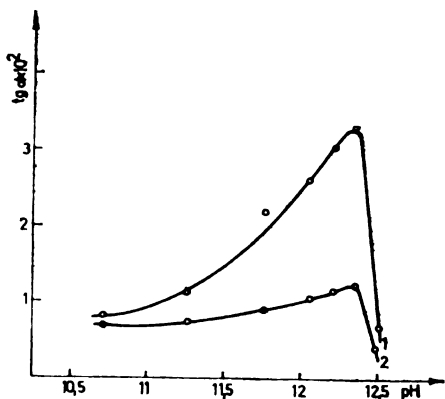
K — константа брзине каталитичке реакције, X — променљива величина. Одговарајуће кинетичке једначине за некаталитичку реакцију су,

$$-\left(\frac{dc}{dt}\right)_0 = K_0 C_H^Y C_{H_2O_2} C_{H_{2}O_2} \text{ за } C_{H_{2}O_2} \leq 7 \cdot 10^{-5} M \text{ и}$$

$$-\left(\frac{dc}{dt}\right)_0 = K_0 C_H^Y C_{H_2O_2} \text{ за } C_{H_{2}O_2} \geq 7 \cdot 10^{-5} M, \text{ где су}$$

K_0 — константа брзине некаталитичке реакције, Y — променљива величина.

Из једначина за каталитички процес може се закључити да је при сталној концентрацији оксиданса, редуктанса и константног рН, брзина реакције у



Слика 2 Figure

Зависност брзине реакције од рН. Почетне концентрације:

$C_{\text{HIniz}} - 1 \cdot 10^{-4}\text{M}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} - 8 \cdot 10^{-3}\text{M}$; ng/ml
Co(II) — 50. 1 — Каталитичка реакција,

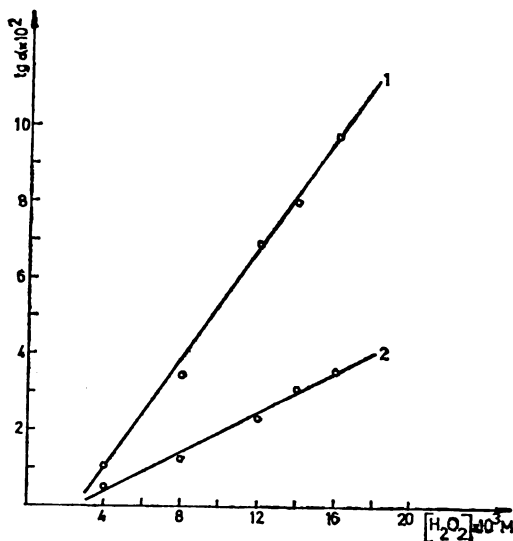
2 — некаталитичка реакција.

Dependence of the reaction rate on pH. Initial concentrations:

$C_{\text{quiniz}} - 1 \times 10^{-4}\text{M}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} - 8 \times 10^{-3}\text{M}$;
ng/ml Co(II) — 50.

1 — Catalytic reaction,

2 — uncatalysed reaction.



Слика 3 Figure

Зависност брзине реакције од концентрације H_2O_2 .

Почетне концентрације:

$C_{\text{HIniz}} - 1 \cdot 10^{-4}\text{M}$; ng/ml Co(II) — 50;
pH — 12,2.

1 — Каталитичка реакција,

2 — некаталитичка реакција.

Dependence of the reaction rate on the H_2O_2 concentration.

Initial concentrations:

$C_{\text{quiniz}} - 1 \times 10^{-4}\text{M}$; ng/ml Co(II) — 50;
pH — 12,2.

1 — Catalytic reaction,

2 — uncatalysed reaction.

линеарној зависности од концентрације катализатора што показују калибрационе праве 1 и 2 на слици 5, које се могу изразити једначинама:

$$dA/dt = 1,2 \cdot 10^{-3} C_{\text{Co}} + 0,031 \text{ за } 25^\circ \text{ и}$$

$$dA/dt = 2,1 \cdot 10^{-3} C_{\text{Co}} + 0,036 \text{ за } 36^\circ.$$

Тачност и репродуктивност метода дата је у табlici I. Релативна грешка се креће од 4,2 до 15,0% за интервал концентрација од 30 до 5 ng/ml Co(II).

Испитан је утицај извесног броја страних јона на брзину каталитичке реакције при сталној концентрацији кобалта(II) од 30 ng/ml, таблица II. Појединачно присуство у реакционој смеси K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , J^- и F^-

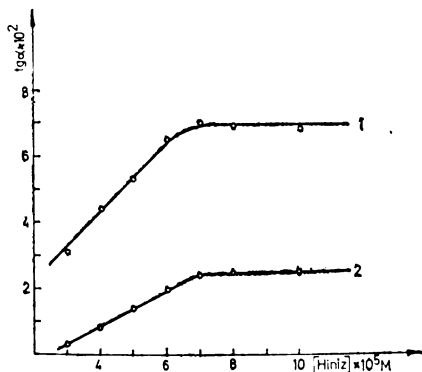
ТАБЛИЦА I TABLE

Тачносћ и репродуктивносћ одређивања Co(II)

Accuracy and precision of Co(II) determination

Одмерено Taken ng/ml	Нађено (\bar{x}) Found ng/ml	n	S ng/ml	$W, \%$	$G, \%$
30,0	29,2	6	1,17	4,0	4,2
20,0	20,4	6	1,32	6,5	6,8
5,0	5,1	6	0,73	14,3	15,0

\bar{x} — Средња аритметичка вредност, Mean value
 n — Број одређивања, Number of determinations
 S — Стандардна девијација појединачних мерења, Standard deviation
 W — Коэффициент варијације, Coefficient of variation
 G — Релативна грешка, Relative error



Слика 4 Figure

Зависност брзине реакције од концентрације хинизарина.

Почетне концентрације:

$C_{H_2O_2} - 1,2 \cdot 10^{-2} M$; $ng/ml Co(II) - 50$;
 $pH - 12,2$.

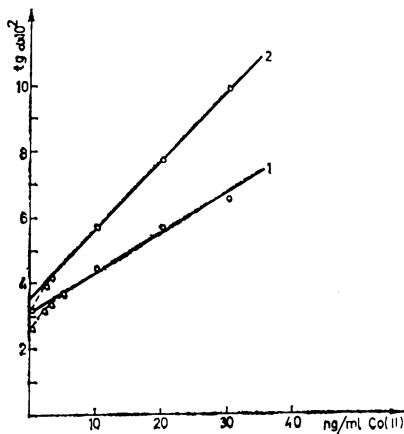
1 — Каталитичка реакција,
 2 — некаталитичка реакција.

Dependence of the reaction rate on the quinizarine concentration.

Initial concentrations:

$C_{H_2O_2} - 1,2 \times 10^{-2} M$; $ng/ml Co(II) - 50$;

1 — Catalytic reaction,
 2 — uncatalysed reaction.



Слика 5 Figure

Зависност брзине реакције од концентрације Co(II).

Почетне концентрације:

$C_{Hinz} - 1 \cdot 10^{-4} M$; $C_{H_2O_2} - 1,2 \cdot 10^{-2} M$;
 $pH - 12,2$. 1 — за 25° . 2 — за 36° .

Dependence of the reaction rate on Co(II) concentration.

Initial concentrations:

$C_{Quinz} - 1 \times 10^{-4} M$; $C_{H_2O_2} - 1,2 \times 10^{-2} M$;

$pH - 12,2$. 1 — for 25° , 2 — for 36° .

$10^4:1$), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, цитрат, HPO_4^{2-} ($10^3:1$), Ba^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , $\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6^{6-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, WO_4^{2-} и VO_3^- ($10^2:1$), Ca^{2+} , Sr^{2+} и Sn^{2+} ($10:1$) немају практично утицаја на брзину каталитичке реакције. Hg^{2+} ($10:1$), Cu^{2+} и Pb^{2+} ($1:1$) у малој мери

ТАБЛИЦА II TABLE

Утицај неких страних јона на одређивање ултрамикро количина
Co(II), $C_{\text{Co}} = 30 \text{ ng/ml}$, $q = C_{\text{ion}} : C_{\text{Co}}$

Influence of some foreign ions on the determination of ultramicro amounts
of Co(II), $C_{\text{Co}} = 30 \text{ ng/ml}$, $q = C_{\text{ion}} : C_{\text{Co}}$

Јон Ion	q	$t_{9\alpha} \cdot 10^2$	Јон Ion	q	$t_{9\alpha} \cdot 10^2$
—	—	6,72	Fe^{3+}	1	4,90
NH_4^+	10^3	5,95	Fe^{2+}	1	5,55
K^+	10^4	6,60	Cl^-	10^4	6,60
Mg^{2+}	1	3,65	SO_4^{2-}	10^4	6,60
Ca^{2+}	10	7,00	CH_3COO^-	10^4	6,60
Sr^{2+}	10	6,60	J^-	10^4	6,70
Ba^{2+}	10^3	7,00	F^-	10^4	6,70
Al^{3+}	10^2	7,05	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	10^3	6,70
Zn^{2+}	10^2	6,45	$\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6^{6-}$	10^2	6,45
Cu^{2+}	1	7,30	цитрат, citrate	10^3	6,60
Hg^{2+}	10	7,20	HPO_4^{2-}	10^3	6,60
Mn^{2+}	1	6,32	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	10^3	6,60
Pb^{2+}	1	7,25	WO_4^{2-}	10^2	6,60
Sn^{2+}	10	6,60	VO_3^-	10^3	6,60
Ni^{2+}	1	6,70	EDTA	10	2,50
Ni^{2+}	10	6,00			

убрзавају реакцију. NH_4^+ ($10^3:1$), Mn^{2+} ($1:1$) и Ni^{2+} ($10:1$) у малој мери је успоравају, док Mg^{2+} , Fe^{3+} и Fe^{2+} ($1:1$) у врло високом степену је успоравају а EDTA ($1:1$) у потпуности је инхибира.

SUMMARY

KINETIC DETERMINATION OF ULTRAMICRO AMOUNTS OF Co(II) BY CATALYTIC OXIDATION OF 1,4-DIOXYANTHRAQUINONE WITH HYDROGEN PEROXIDE

RANGEL P. IGOV

Faculty of Science, Priština University, YU-38000 Priština

and

MILETA D. JAREDIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, YU-11001 Belgrade

A new catalytic reaction was proposed and a kinetic method was developed for the determination of ultramicro amounts of Co(II) in the solution based on its catalytic activity in the oxidation of 1,4-dioxyanthraquinone (quinizarine) by hydrogen peroxide in a borate buffer. The sensitivity of the method is 3 ng/ml. The relative errors range from 4.2 to 15.0% for the concentration interval of 30 to 5 ng/ml Co(II). Kinetic equations are proposed for the catalytic and uncatalysed reactions. The influence of certain foreign ions upon the rate of the catalytic reaction was investigated in order to find out its selectivity.

(Received 26 November 1979)

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. П. Игов, В. Ј. Вајганд, М. Д. Јаређић, Г. Ж. Милетић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **42**, 172 (1977)
2. К. Б. Яцимирский, „Кинетические методы анализа“, изд. „Химия“, Москва 1967
3. В. И. Вершинин, В. Т. Чуйко, Б. Е. Резник, *Ж. аналит. хим.*, **26**, 1710 (1971)
4. D. Costache, *An. Univ. Vucuresti, Chim.*, **22**, 143 (1971)
5. Т. Ј. Јањић, Г. А. Миловановић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **37**, 173 (1972)
6. И. Ф. Долманова, Н. М. Ушакова, В. М. Пешкова, *Ж. аналит. хим.*, **28**, 1131 (1973)
7. И. Ф. Долманова, Н. М. Ушакова, Е. Б. Смирнова, В. М. Пешкова, *Ibid.*, **28**, 1530 (1973)
8. Р. П. Панталар, Ј. Д. Алфимова, А. М. Булгакова, И. В. Пуляева, *Ibid.*, **30**, 946 (1975)
9. В. И. Перельман, „Краткий справочник химика“, Государственное научно-техническое издательство химической литературы, Москва, 1956, стр. 424.
10. В. Ј. Вајганд, Р. П. Игов, Г. Ж. Милетић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **40**, 341 (1975).

УПОРЕЂЕЊЕ СТВАРНЕ И ТЕОРИЈСКЕ РАСПОДЕЛЕ
МОЛЕКУЛСКИХ ТЕЖИНА КОД ЕПОКСИДНИХ СМОЛА

ЗОРАН ПЕТРОВИЋ

Институт за њејрохемију, Технолошки факултет, 21000 Нови Сад
и

ЦЕМАЛ МЕШИЋ

Енергоинџенијер — ИРЦЕ, Сарајево — Лукавица

(Примљено 2. августа 1979)

Средње молекулске тежине \bar{M}_n , \bar{M}_w и \bar{M}_z , као и расподела молекулских тежина поликондензационих полимера са једном компонентом у вишку су одређене односом компоненти и могу се израчунати из познатих израза. Теоријски изрази предвиђају више или мање тачно реалну ситуацију. Слагање са теоријом је проверено на низу од пет епоксидних смола синтетизованих на бази епихлорхидрина и 2,2 бис (4-хидроксифенил) пропана (бисфенола А), са натријум хидроксидом као катализатором. При том је мењан молски однос бисфенола А према епихлорхидрину од 1:7 до 1:1,25 и одређиване молекулске тежине осмометријом напона пара, а гел хроматографијом њихова расподела. Резултати су показали да је ширина расподеле реалних система знатно већа од теоријских вредности. Удео диглицидилетра бисфенола А молекулске тежине 340 (тј. најмање фракције у смеси молекулских тежина) измерен помоћу гел хроматографије се веома добро слагао са теоријским вредностима код четири смоле.

Епоксидне смоле су олигомери чија се молекулска тежина контролише односом компонената у циљу очувања довољно малог вискозитета на собној или повишеној температури, погодног за прераду.

Пошто је поликондензација статистички процес то је крајњи производ смеша фракција различитих молекулских тежина и извесне количине заосталог мономера. Средњи бројни степен полимеризације при потпуној довршености реакције ($p=1$) се једноставно израчунава из израза¹

$$\bar{x}_n = (1+r)/(1-r)$$

где је r молски однос компоненте у мањку према компоненти у вишку ($r \leq 1$). Тежински удео фракције степена полимеризације x који се означава са w_x је дат изразом²

$$w_x = xr^{(x-1)/2} (1-r)^2 / (1+r)$$

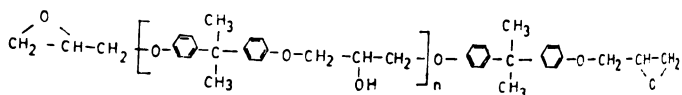
где је $x=1, 3, 5 \dots$ или ако се направи замена $(x-1)/2=k$ тада исти израз има облик

$$w_k = [(1+2k)r^k (1-r)^2] / (1+r) \text{ где је } k=0, 1, 2, 3 \dots$$

Ако се синтеза врши директно из епихлорхидрина и бисфенола А (смолен процес, енгл. „taffy process“) тада се поликондензација може представити формално изразом

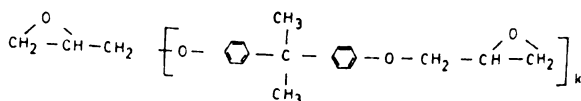


где AA представља у овом случају епихлорхидринску а BB бисфенолу јединицу. За $k=0$ производ је епихлорхидрин мономер. Општа формула за епоксидну смолу бисфенолног типа је дата са:



$$n=0, 1, 2, 3 \dots$$

Међутим, да би смо ускладили формулу са горњим формалним изразом (1) требало би написати израз:



$$k=0, 1, 2, 3 \dots$$

што је хемијски коректно само за $k=1$.

При вредностима $k > 1$ молекулска тежина израза у заградџи се повећава за јединицу због адисије једног водониковог атома. Израз за молекулску тежину у зависности од величине k је дат са:

$$M_k = 284k + 56 \quad \text{за } k=1, 2, 3 \dots$$

За $k=0$, $M_0=92$ тј. молекулска тежина епихлорхидрина. Овај израз даје исте вредности за молекулске тежине као и слични изрази³⁻⁵.

Овакав начин представљања можда има ту предност што је очигледан физички смисао величине k . Вредност M_k са одговарајућим вредностима w_k улази у једначине за средње вредности молекулских тежина:

$$\bar{M}_n = \sum w_k / \sum (w_k / M_k) \quad (2)$$

$$\bar{M}_w = \sum w_k M_k / \sum w_k \quad (3)$$

$$\bar{M}_s = \sum w_k M_k^2 / \sum w_k M_k \quad (4)$$

У овај рачун дакле улазе параметри чистог мономера тј. епихлорхидрина, w_0 и $M_0=92$. Међутим, при уобичајеним поступцима синтезе овај се уклања из смоле па се средње молекулске тежине повећавају а горњи изрази се морају

модификовати. Како је $w_0 = (1-r)^2/(1+r)$, израз за тежински удео k — тог олигомера у смеси када је испран епихлорхидрин (w_k') постаје:

$$w_k' = w_k/(1-w_0) = (1+2k)r^{k-1}(1-r)^2/(3-r) \quad (5)$$

до чега су неки аутори дошли другим путем⁵.

Средње молекулске тежине смола из којих је испран епихлорхидрин се израчунавају из горњих формула с тим што се w_k замени са w_k' .

Ширина расподеле се може мерити статистичким параметрима као што су стандардна девијација³ или односом \bar{M}_w/\bar{M}_n што је уобичајено у хемији полимера.

Израчунате вредности из горњих израза смо упоређивали са вредностима добијеним мерењима на пет узорака смола које смо синтетизовали при разним вредностима за r .

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД

Епоксидне смоле смо синтетизовали према поступцима који су се донекле мењали у зависности од молекулске тежине. У табелици I су дате ознаке смола и молски односи (r) бисфенола А према епихлорхидрину.

ТАБЛИЦА I TABLE

Ознаке појединих смола у зависности од односа компоненти

Designation of resins having different ratios of components

Ознаке смоле Designation of resin	r	Молава NaOH по молу епихлорхидрина Moles of NaOH per mole of epichlorhydrin
1	1/7 (= 0,143)	0,29
2	1/2,14 (= 0,467)	1,08
3	1/1,57 (= 0,637)	1,2
4	1/1,40 (= 0,714)	1,3
5	1/1,25 (= 0,800)	1,3

Смоле 3, 4 и 5 су синтетизоване по истом поступку⁶ с тим што су мењани само молски односи компоненти према табелици I. Укратко у смешу бисфенола А и натријум-хидроксида загрејаног на 50° дода се епихлорхидрин па се реакција даље води на 90–95°. Овим поступком се нису могле добити смоле мале молекулске тежине (са великим односом епихлорхидрина према бисфенолу А) јер су настајале доиста течне смоле али са малим садржајем епоксида. Због тога су за смоле 1 и 2 коришћени поступци^{7,8} по којима је у смешу епихлорхидрина и бисфенола А додаван постепено чврсти натријум-хидроксид (за смолу 1) или његов водени раствор (за смолу 2).

ТАБЛИЦА II TABLE

Хемијске карактеристике смоле — Chemical characteristics of resins

Смола бр. Resin No.	Садржај епоксида Content of epoxy groups (%)	Епоксид еквивалент Епоxy equivalent (g/eq.)	Садржај активног хлора Active Cl content (%)	Садржај јонског хлора Ionic Cl content (%)
1	20,6	209	1,30	0,003
2	12,9	333	0,77	0,17
3	9,73	442	0,25	0,013
4	6,98	616	0,227	0,013
5	5,5	782	0,22	0,20

Хемијске карактеристике добијених смола су дате у табlici II. Смоле 1 и 2 су биле течне док су смоле бр. 3, 4, 5 биле чврсте.

Одређивање \bar{M}_n је вршено осмометром напона пара Perkin-Elmer, у хлороформу.

Расподела молекулских тежина као и израчунате вредности за \bar{M}_n , \bar{M}_w и \bar{M}_z су добијене гел хроматографијом на инструменту и према поступку описаном у литератури¹ са тетрахидрофураном као покретном фазом и колонама пуњеним Biogad-ом SX-2 за мале молекулске тежине или Styragel-ом и Biogad-ом SX-2 за велике молекулске тежине. Сепарација врхова и обрада резултата је вршена аутоматски на рачунару користећи метод описан у литератури⁹.

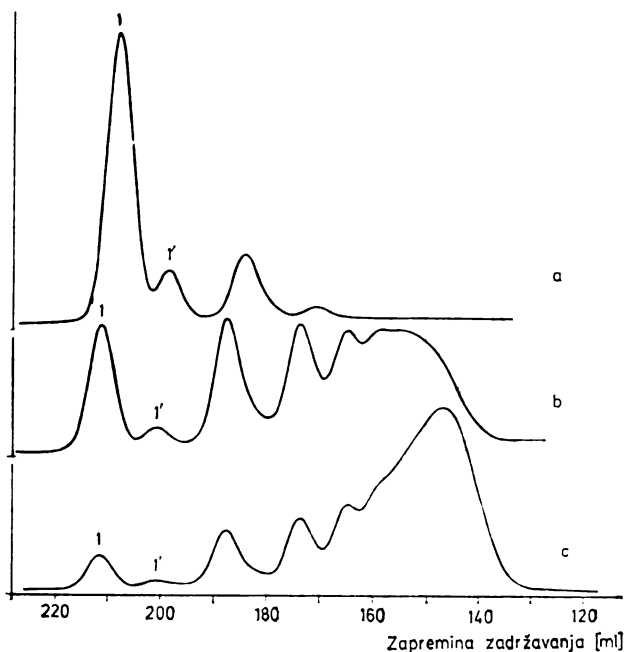
Одређивање садржаја епоксида је вршено по методи са пиридин-хидрохлоридом (в. 7, стр. 280) активни хлор је одређиван додатком КОН и титрацијом вишка са HCl¹⁰. Израчунавање средњих молекулских тежина је извођено на целом рачунару Texas SR-56, а број корака k (олигомерни број) је износио за течне смоле око 20 а за чврсте и преко 50 тј. све док се у два узастопна корака \bar{M}_z није престала да мења.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Хроматограми смола 1, 3 и 5 су приказани на слици 1. Код смоле бр. 1 уочавају се 4 врха од којих је највећи приписан диглицидил етру бисфенола А (DGEBA) са молекулском тежином 340 ($k=1$). Због великог односа епихлорхидрина према бисфенолу А овде се у значајнијој количини јавља још само фракција ($k=2$) са молекулском тежином 624 као трећи врх с лева. Сателитски врхови тј. мали врхови који у хроматограму излазе непосредно пре нормалних, великих, као нпр. врх бр. 1' на сл. 1, приписује се⁹ хлорхидринским фракцијама које су последица незавршености процеса и које се од основне фракције разликује по молекулској тежини за вредност 37 (мол. теж. HCl). Ове фракције су одговорне за присуство активног хлора у смоли. Док се фракције са $k=1,2,3$ и 4 јасно уочавају у хроматограму (дискретна расподела) веће молекулске тежине дају континуалну расподелу па се за одређивање молекулске тежине морају колоне баждарити. Баждарење је у овом случају вршено са полистиреном.

Пошто епоксиди имају већу крутост ланца од полистирена то је у прорачун унета корекција описана у литератури⁹. Апсолутне вредности добијене једном и другом методом су дате у табlici III. Ради упоређења су дате и теоријске вредности израчунате према формулама (2) — (5).

На слици 2 су представљене теоријске криве расподеле за пет карактеристичних односа r .



Слика 1 Figure

Гел хроматограми смола: а — бр. 1, б — бр. 3 и с — бр. 5
Gel chromatograms of resins: a — No. 1, b — No. 2, c — No. 3

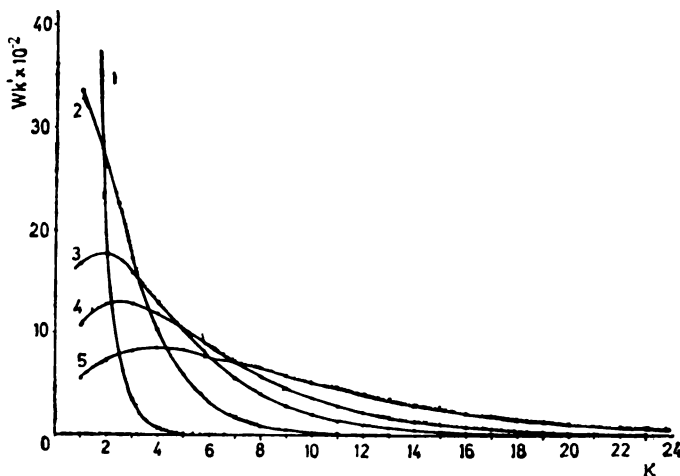
ТАБЛИЦА III TABLE

Зависност молекулских тежина од молског односа r израчунајних или мерених разним методама
Dependence of the calculated or measured molecular weights on the molar ratio r

Смола Resin	GPC			Осмометрија Osmometry	Израчунато Calculated		
	\bar{M}_n	\bar{M}_{10}	\bar{M}_z		\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z
1	290	316	537	315	383	420	484
2	448	695	1232	452	569	785	1101
3	632	1303	2880	658	802	1259	1852
4	950	2542	5755	916	1002	1669	2481
5	1130	2840	5609	1218	1405	2481	3667

Очигледно је да се вредности за \bar{M}_n добијене гел хроматографијом и осмометријом доста добро слажу упркос поменутиим тешкоћама при употреби прве методе. Међутим обе методе дају ниже резултате за \bar{M}_n од рачунских.

Слика се међутим знатно мења ако се упореде средње тежинске а поготово z — средње вредности молекулских тежина, што значи да је ширина расподеле реалних система знатно већа од теоријски предвиђених. То се јасно уочава



Слика 2 Figure

Теоријске криве расподеле за пет односа r
Theoretical degree of polymerization distribution curves for different epoxy resin samples

ТАБЛИЦА IV TABLE

Упоређење односа \bar{M}_w/\bar{M}_n израчунаних и измерених вредности у зависности од величине r

Comparison of calculated and measured \bar{M}_w/\bar{M}_n ratios for different values of r

Смола Resin	r	\bar{M}_w/\bar{M}_n Експериментално Experimental	Рачунски Calculated
1	0,143	1,09	1,097
2	0,467	1,55	1,38
3	0,637	2,06	1,57
4	0,714	2,68	1,66
5	0,8	2,51	1,76

упоређењем односа \bar{M}_w/\bar{M}_n (таблица IV). Са повећањем молекулске тежине повећава се ширина расподеле а такође и разлика између рачунских и експерименталних вредности.

Мање вредности за \bar{M}_n одређене осмометријом напона пара у поређењу са теоријским могу се објаснити постојањем остатака мономера, споредних производа, воде и сл. у смеси што и у малом тежинском проценту знатно утиче на повећање броја молекула.

У случају GPC то је последица и начина рачунања. У овом случају чак и дискретне криве расподеле, као у случају смоле 1, третиране су на рачунару као континуалне расподеле а из калибрационе криве нпр. врху бр. 1 је приписан низ молекулских тежина чак знатно нижих од 340, од којих многе имају такве вредности које су лишене физичког смисла. Ако би се хроматограм на на слици 1а третирао другачије тј. ако би се врху бр. 1 и 1' приписала молекулска тежина 340 а следећим врховима вредности које одговарају $k=1, 2$ итд., и узели да је ширина врха узрокована само несавршеношћу процеса сепарације на колони, тада би M_n вредности биле знатно ближе израчунатим. За смолу бр. 1 M_n би било 377 (а ако би се сателитском врху 1' приписала његова стварна вредност, онда и већа) што се, узевши у обзир грешку при интеграцији, одлично слаже са теоријском вредношћу од 383. Овакве грешко су мање изражене код смола са већим молекулским тежинама. Интересантне је међутим, да постоји добро слагање између две експерименталне методе иако је смањење узроковано различитим факторима.

Шира расподела молекулских тежина (а такође веће \bar{M}_w и \bar{M}_z) код реалних система су вероватно последица бочних реакција у које улази епихлорхидрин (нпр. стварање глицерина или полимеризација самог мономера) при чему се његова ефективна концентрација смањује и мања је од претпостављене, што фаворизује стварање дугих ланаца.

Интересантно је такође испитати поклапање израчунатих вредности w_k са реалним. Из хроматограма се може, под претпоставком да су површине врхова пропорционалне концентрацијама (маси) датих врста што је углавном коректно за RI и UV детектор, израчунати w_k за оне фракције које дају добро раздвојене, посебне врхове. Због тога смо мерили удео површина врха DGEBA чије је $k=1$ и упоређивали га са теоријским. Упоредне вредности су дате у табlici V.

ТАБЛИЦА V TABLE

Израчунати и измерени тежински удели фракција молекулске тежине 340 (w_1)

Calculated and measured weight fractions of the 340 molecular weight species

Смола Resin	1	2	3	4	5
w_1 теор. theor.	0,771	0,336	0,167	0,107	0,0545
w_1 експ. exp.*	0,79	0,32	0,17	0,079	0,0574

* Овој вредности је додата и фракција која садржи хлорхидрин

To this value the chlorhydrin containing fraction was added

Експерименталне вредности се осим код смоле број 4 изванредно слажу са теоријским вредностима. Batzer и Zahir³ су међутим били нашли већу заступљеност ове фракције у смоли него што је то предвиђено теоријом и објаснили ту чињеницу кинетичким разлозима тј. већом реактивношћу епихлорхидрина него конкурентних глицидилетера са феноксидним јоном. У нашем израчунавању површини врха DGEBA ($k=1$) додавали смо и површину сателитског врха тј. хлорхидринског деривата DGEBA. Вероватно на резултат утичу и услови синтезе.

ЗАКЉУЧАК

Расподела молекулских тежина при синтези епоксидних смола је знатно шира од статистички предвиђене. Док су мерене средње бројне вредности молекулских тежина углавном нешто ниже, средње тежинске и z -средње молекулске тежине су знатно више од теоријских. Тежински удео DGEBA (са $M=340$) у смолама се изванредно слаже (осим у једном случају) са теоријски предвиђеним вредностима па се већа ширина расподеле реалних система добија на рачун веће заступљености како мономерних врста тако и великих молекулских тежина. Настајање већих молекулских тежина се може објаснити мањом концентрацијом епихлорхидрина у смеси а према томе већим r од почетног, услед утrophка у споредним реакцијма.

Аутори захваљују фирми Ciba-Geigy на љубазној помоћи при одређивању расподеле молекулских тежина.

S U M M A R Y

COMPARISON OF THE ACTUAL AND THEORETICAL MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTIONS IN EPOXY RESINS

ZORAN PETROVIĆ

Faculty of Technology, Novi Sad University, YU-21000 Novi Sad

and

DŽEMAL MEŠIĆ

Energoinvest – IRCE, Sarajevo – Lukavica, YU-71000 Sarajevo

Average molecular weights \bar{M}_n , \bar{M}_w , and \bar{M}_z as well as the distribution of molecular weights of polycondensation polymers with excess of one starting component, are determined by the ratio of components and can be calculated from the known relationships. Theoretical expressions describe more or less correctly the real situation. Agreement with theory has been examined on a series of five epoxy resins synthesized from epichlorhydrin and 2,2 bis (4-hydroxyphenyl) propane (bisphenol A) using sodium hydroxide as catalyst. The molar ratio of bisphenol A to epichlorhydrin was varied from 1:7 to 1:1.25. Molecular weights and the molecular weight distribution of the resins obtained were determined using vapour pressure osmometry and gel permeation chromatography. The results showed that the distribution of the real systems was considerably broader compared to the theoretical predictions. However, the weight fraction of the diglycidyl ether of bisphenol A of the molecular weight 340 (i.e. the lowest molecular weight fraction) as measured by GPC, was in very good agreement with theoretical predictions in four resins.

(Received 2 August 1979)

ЛИТЕРАТУРА

1. F. W. Billmeyer, „*Textbook of Polymer Science*“, John Wiley and Sons Inc., New York, str. 270
2. P. J. Flory, „*Principles of Polymer Chemistry*“, Cornell University Press, London 1963, str. 323
3. H. Batzer, S. Zahir, *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 585 (1975)
4. H. Batzer, S. Zahir, *Ibid.*, **21**, 1943 (1977)
5. М. Јаћовић, М. Сребрић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **43**, 513 (1978)
6. З. Петровић, „*Експериментална хемија и технологија полимера*“, изд. Институт за петрохемију, гас и хемијско инжењерство, Технолошки факултет, Нови Сад 1979, стр. 243–245
7. W. Sorenson, I. Campbell, „*Preparative Methods of Polymer Chemistry*“, Interscience Publishers, London 1968, str. 465 (smola A)
8. Houben-Weyl, Müller, „*Methoden der organischen Chemie*“, Band 14/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, str. 539 (Beispiel 4)
9. S. A. Zahir, A. Greussing, *Angew. Makromol. Chem.*, **24**, 121 (1972)
10. Ciba Product Co., *Technical Service*, Note 54.

ПРИСТУПАЧНОСТ И РЕАКТИВНОСТ ЦЕЛУЛОЗЕ ЗА ХЕМИЈСКУ ПРЕРАДУ

ЉИЉАНА Д. МАЈДАНАЦ и СИНИША Ч. СТАНКОВИЋ

*Технолошко-металушки факултет Универзитета у Београду, б. бр. 494,
11001 Београд*

(Примљено 1. септембра 1977; ревидирано 29. августа 1978)

Испитиван је утицај алкализовања и процеса сушења на приступачност и реактивност букове сулфатне целулозе за хемијску прераду. Установљено је да приступачност и реактивност целулозе зависе од начина припреме узорака пре сушења и од самог процеса сушења, што условљава различите промене у надмолекулској структури и у систему интер- и интрамолекулских водоничних веза.

Целулозно влакно, независно од порекла, одликује се специфичном надмолекулском структуром ћелијског зида која битно утиче на његову реактивност. Ова структура је условљена линеарношћу макромолекула целулозае и специфичним начином њиховог удруживања у веће структурне јединице, сређене слојевито у зиду ћелије. Резултат овога је већа или мања развијеност капиларног и микрокапиларног система у зиду ћелије. Систем капилара омогућује приступ реагента хидроксилним групама молекула целулозе, које се налазе на површини зида капилара.

Добро познати процеси активирања влакна приликом добијања деривата целулозе састоје се у бубрењу влакна дејством неких хемикалија, јер активирање представља у ствари развијање система капилара. Такође је добро познато и инактивирање влакна целулозе приликом процеса сушења, које би, у складу са напред наведеним, требало да буде последица смањења укупне површине система капилара, односно смањења реактивне површине.

Данас постоје два тумачења механизма смањења површине капиларног система¹⁻⁵. По једном схватању, при сушењу, односно при уклањању воде као поларног растварача из влакна целулозе, долази до стварања водоничних веза, које делимично затварају капиларе. По другим схватању, затварање је резултат превлачења капиларе преградом насталом таложењем растворених полисахарида мањих молекулских тежина, нарочито на вишим температурама сушења.

Овај рад представља покушај сагледавања механизма инактивирања букове целулозе за вискозу, при одређеним режимима сушења, на основу одређивања њене реактивности ацетиловањем и преко инфрацрвених спектра.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Процес инактивирања, односно „орожњавања“, испитиван је код букве целулозе за вискозу добијене сулфатним поступком с парном претхидролизом. Целулоза је била следећих својстава:

α -целулоза (метода TAPPI T-2030s-61)	94%
Средњи степен полимеризације (метода SCAN-C15:62)	750
Степен белине (метода JUS, H. N. 8)	90%

Узорци за испитивања припремљени су на осам начина, који су се међусобно разликовали по поступцима припреме за сушење и по режиму сушења. Сушење је вршено на 20 или 105°, а затим су сви узорци кондиционирани на 20°, при релативној влажности ваздуха од 55%. За свако сушење обављена су паралелно четири различита поступка припреме сировине, тако да је добијено осам узорака целулозе за испитивање. По првом поступку, узорак целулозе је само потопљен у воду а затим сушен. По другом поступку, после бубрења у води до засићења, вода је потиснута етилалкохолем а етилалкохол толуолом (целулоза I). Трећи и четврти поступак припреме разликовао се од претходних у томе што су узорци прво алкализирани (18%-тни раствор натријумхидроксида) у току 120 мин. а затим испрани и сушени, са или без претходног потискивања воде органским растварачима, као у претходним случајевима (целулоза II). Потискивањем воде органским растварачима добијају се тзв. инклудоване целулозе.

У добијеним узорцима (ознака A, B, C и D, табл. I) одређивани су хигроскопна влага, неприступачна вода, односно тачка засићења влакна, реактивност преко константе брзине ацетиловања, као и промене у систему водоничних веза и индекси бочне сређености преко инфрацрвених спектра.

Хигроскопна влага одређена је гравиметријском методом после кондиционирања узорака на 20°, при 55% релативне влажности ваздуха. Неприступачна вода одређена је методом Sten-Scalan-a⁶⁻⁸ уз коришћење декстрана молекулске тежине 200000 (производ фирме Pharmacia, Uppsala).

Ацетиловање је спроведено уз катализатор перхлорну киселину, а у трајању од 40, 70, 120, 160, 200 и 360 минута². Под претпоставком да је реакција првог реда, одређене су константе брзине реакције за поједина наведена времена интегралном методом, као и средње вредности ових константи, које су служиле као мерило степена реактивности.

За добијање ИЦ-спектра коришћен је спектрофотометар фирме Perkin-Elmer 337.

ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

Експериментални резултати наведени у табlici I потврђују данашња схватања о реактивности целулозних влакана у зависности од услова њихове припреме, односно њихове предисторије⁹⁻¹².

Различите вредности за хигроскопну влагу узорака који су претходно сушени на 20 или на 105°, указују на то да приликом сушења на вишој температури долази до смањења специфичне површине микроретикуларног система пора, те тиме и смањења количине хигроскопне влаге. Највеће је смањење у огледу C, тј. код узорака који су били алкализирани а затим сушени без претходног потискивања воде органским растварачима.

Вредности за неприступачну воду су углавном у корелацији са променама за хигроскопну влагу те су урађене само за пробе сушене на 20° (табл. I).

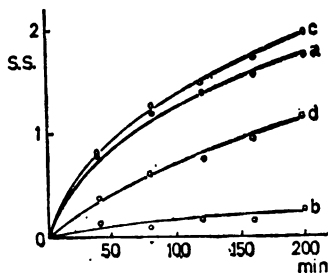
При поређењу утицаја разних режима припреме букове целулозе за вискозу на њену реактивност, мерену променом степена супституције при ацетиловању пре и после алкализовања (сл. 1 и 2), може се установити да је при нижој температури сушења и после потискивања воде органским растварачима реактивност већа, без обзира да ли је у питању целулоза I или II. Међутим, установљено је да је фаза алкализовања увек доприносила смањењу реактивности, при истим осталим условима припреме и сушења целулозе. Ако би се упоредили вредности за константе брзине реакције са вредностима за

ТАБЛИЦА I TABLE

Зависност неких својстава целулозе од режима припреме за сушење
 Dependence of some pulp characteristics upon conditions of the preparation for drying

Својства Characteristics	Температура сушења Drying temperature				°C
	A	B	C	D	
Хигроскопна вода Hygroscopic water	6,91	7,23	9,28	8,42	20
%	5,92	6,02	8,00	8,31	105
Неприступачна вода Unaccessible water	55,45	60,57	75,20	81,52	20
%	—	—	—	—	105
$K \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	1,00	1,02	0,27	0,62	20
	0,10	0,32	0,08	0,17	105
KI	4,11	3,39	1,71	1,68	20
	3,85	3,63	1,93	—	105

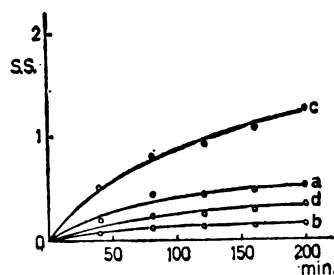
A = Неалкализована целулоза сушена на 20 и 105° — Nonalkalized cellulose dried at 20° and 105°C. B = Неалкализована целулоза сушена на 20 и 105° уз претходно потискивање воде органским растварачима, — Nonalkalized cellulose dried at 20° and 105°C with previous replacement of water with organic solvents. C = Алкализована целулоза сушена на 20 и 105° — Alkalized cellulose dried at 20° and 105°C. D = Алкализована целулоза сушена на 20 и 105° уз претходно потискивање воде органским растварачима — Alkalized cellulose dried at 20° and 105°C with previous replacement of water with organic solvents. K = Константа брзине реакције ацетиловања за 25° — The rate constant for acetylation reaction at 25°C. KI = Индекс латералне срећености — Index of lateral order D_{1429}/D_{993}



Слика 1 Figure

Промена степена супституције у току ацетиловања неалкализоване целулозе (целулоза I). Режији припреме узорака: сушење на 20° (а), сушење на 105° (б), сушење на 20° уз претходно потискивање воде органским растварачима (с) и сушење на 105° уз претходно потискивање воде органским растварачима (д).

Changes of the substitution degree during acetylation of nonalkalized cellulose (cellulose I) conditions of the preparation of samples: drying at 20° (a), drying at 105° (b), drying at 20° with previous replacement of water with organic solvents (c) and drying at 105° with previous replacement of water with organic solvents (d).



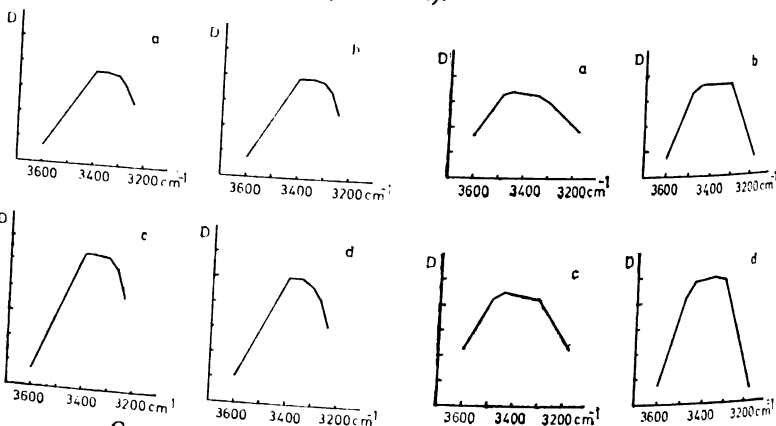
Слика 2 Figure

Промена степена супституције у току ацетиловања алкализоване целулозе (целулоза II). Режији припреме: сушење на 20° (а), сушење на 105° (б), сушење на 20° уз претходно потискивање воде органским растварачима (с) и сушења на 105° уз претходно потискивање воде органским растварачима (д).

Changes of the substitution degree during acetylation of alkalinized cellulose (cellulose II). Conditions of the preparation of samples: drying at 20° (a), drying at 105° (b), drying at 20° with previous replacement of water with organic solvents (c) drying at 105° with previous replacement of water with organic solvents (d).

хигроскопну и непреступачну воду (табл. I) изгледало би да су ове вредности у противуречности. Веће вредности за хигроскопну и непреступачну воду, код претходно алкализираних узорака, указивале би на већу приступачност односно развијенији субмикроскопски систем капилара, што би одговарало већој, а не мањој реактивности узорака. Утицај алкализовања на приступачност и реактивност целулозних влакана при хетерогеним реакцијама у литератури се објашњава, било делимичним колапсом капилара¹³ и настајањем снажних интермолекулских водоничних веза, било настајањем, при алкализовању, угљених хидрата мањих молекулских тежина, који стварају непропустљиве преграде у капиларама. Кленкова^{14,15} заступа прво мишљење и сматра да се смањена реактивност при ацетиловању алкализираних влакана, у поређењу са природним, може да објасни променама у финој структури. Алкализована влакна имају финије субмикроскопске шупљине у које вода може лако да продире али не и већи молекули сирћетне киселине. За добру реактивност материјала неопходно је не само лабављење структуре и слабљење међумолекулских веза, већ и присуство капилара и пора чије су размере довољне за продирање одговарајућих реактаната унутар структуре. Папков и Феинберг⁵ прихватају друго тумачење као реално и смањену реактивност алкализираних узорака тумаче затварањем капилара полисахаридима мањих молекулских тежина.

Да бисмо допринели сагледавању механизма инактивирања зида влакна, урађени су ИЦ-спектри за све испитиване узорке и израчунате вредности оптичких густина трака на 3405, 3360, 3350, 3305, 3275 и 3245 cm^{-1} за целулозу I, и 3488, 3447, 3350, 3305 и 3175 cm^{-1} за целулозу II¹⁶⁻¹⁸. Вредности оптичких густина наведених трака, које су карактеристичне за интер и интрамолекулске водоничне везе у подручју 3100–3600 cm^{-1} приказане су графички у зависности од таласног броја (сл. 3 и 4).



Слика 3 Figure

Дијаграми оптичких густина неалкализоване целулозе (целулоза I). Ознаке а, б, с и д као у легенди уз слику 1.
Diagrams of optical density of nonalkalized cellulose (cellulose I). Meaning of a, b, c and d as in Fig. 1.

Слика 4 Figure

Дијаграми оптичких густина алкализоване целулозе (целулоза II). Ознаке а, б, с и д као у легенди уз слику 2.
Diagrams of optical density of alkalinized cellulose (cellulose II). Meaning of a, b, c and d as in Fig. 2.

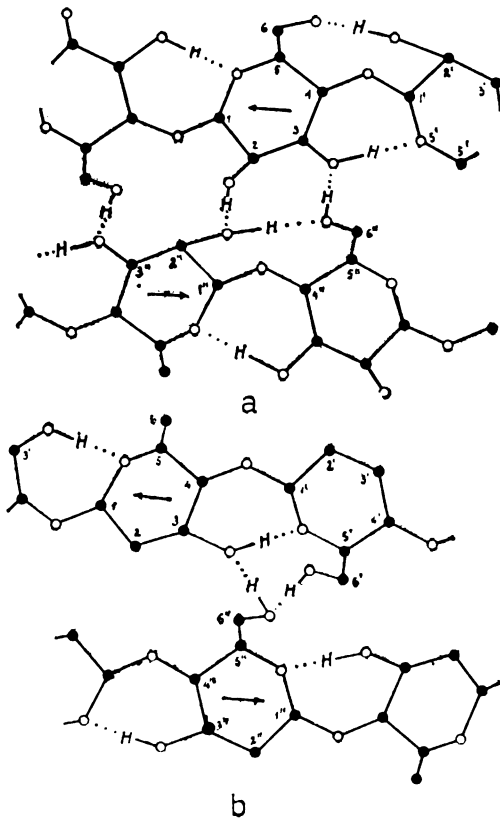
Међутим, познато је да конформација молекула целулозе још није сасвим разјашњена и поуздано приписивање ОН-валентних вибрација одређеним хидроксилним групама и водоничним везама у целулози I за сада није могуће. Поред водоничних веза у кристаличним подручјима целулозе, оне се налазе и у несређеним подручјима, у којима се јавља велики број различитих типова водоничних веза⁹. Ово условљава заобљавање контура ИЦ-спектра целулозних материјала у областима трака које припадају водоничним везама. У својим најновијим радовима Quivoron¹⁹⁻²² је покушао да на бази модел-једињења сагледа могућу конформацију молекула целулозе. Он је на бази ИЦ-спектра дошао до закључка да је секундарна структура молекула целулозе условљена интрамолекулским водоничним везама које се на стереорегуларан начин понављају дуж ланца а настају везивањем секундарног хидроксила (ОН)₂ са кисеоничним атомом глукозидне везе. Ове везе би биле одлучујуће за секундарну структуру, док би интраводонична веза (ОН)₃ . . . О₃ само доприносила стабилизацији овог система. Quivoron је даље закључио да се међусобно повезивање целулозних ланаца остварује путем интермолекулских водоничних веза које граде примарне хидроксилне групе на С₆ атому. Услед физичких међудејстава при разним хемијским реакцијама и при настајању адитивних једињења, долази до промена у конформацији молекула целулозе и у надмолекулској структури.

Имајући у виду тешкоће у интерпретацији појединих трака ИЦ-спектра, дискусија у вези добијених спектра ограничена је на промене токова кривих за оптичке густине у подручју 3100—3600 cm⁻¹ у зависности од режима сушења и спроведеног потискивања воде органским растварачима.

На сл. 3 приказане су промене оптичких густина трака карактеристичних за водоничне везе у целулози I, у зависности од режима сушења (криве а и б) и спроведеног потискивања воде толуолом (криве с и д). Скоро идентичан ток кривих а и б не би указивао на неке конформационе промене које би се одразиле на карактер водоничних веза при промени режима сушења. У току сушења, веза целулозе и воде се кида, што доводи до зближавања макромолекула у аморфном подручју и до пораста густине узорака. Ово је у сагласности са радовима Alinčе-а¹³ о затварању крупнијих пора при сушењу, што утиче спорије реаговање анхидрида сирћетне киселине са целулозом при ацетиловању. Када се пре сушења вода потисне органским растварачима (вода-етилалкохол-толуол) вода се замењује неполарним растварачем који својим заостајањем у траговима спречава зближавања макромолекула целулозе. Неполаран растварач не гради водоничне везе са молекулима целулозе и при његовом удаљавању остаје аморфно подручје целулозе у „разлабављеном“ стању. Овај утицај толуола се може запазити у области трака са таласним бројевима мањим од 3350 cm⁻¹, како код узорака сушених на 20° (крива с), тако и код узорака сушених на 105° (крива д), и изразитије је у овом последњем случају вероватно услед веће покретљивости ланца. У наведеној области налазе се траке које се приписују интермолекулским водоничним везама у равни 101 (3305 cm⁻¹) и неке траке које вероватно одговарају интраводоничним везама (3275 и 3245 cm⁻¹). Веће константе брзине ацетиловања код узорака после потискивања воде органским растварачима (табл. I), могле би се довести у везу са променама насталим у систему водоничних веза. Разлике у апсолутним вредностима за константе брзине код узорка после потискивања воде органским растварачима, у доносу на полазни узорак, много су веће када је узорак сушен на 105°.

На сл. 4 приказане су вредности оптичких густина алкализоване целулозе (целулоза II) при таласним бројевима карактеристичним за водоничне везе, у зависности од режима сушења (криве а и b) и спроведеног потискивања воде органским растварачима (криве с и d).

При превођењу целулозе I у целулозу II смањује се могућност идентификације карактеристичних трака спектра, а такође долази до промена интензитета неких трака. У току алкализовања кидају се међумолекулске водоничне везе које леже у равнима 101 , $10\bar{1}$ и 002 , као резултат бубрења полимера. Ротацијом хидроксиметил групе ствара се могућност за настајање нових водоничних веза. Интраводонична веза $O(3)H \dots O(5')$, јавља се код целулозе II на вишој фреквенци (3447 и 3488 cm^{-1}) него што је то случај код целулозе I (3350 cm^{-1}). Виша фреквенца ових трака указује на веће растојање $O(3) \dots O(5')$ везе, што је према подацима Jones-a²³ омогућено ротацијом глюкопиранозне јединице око осе $O(1') \dots O(1'')$, за свега $0,087 \text{ rad}$ (5°). На сл. 5 дата су два могућа конформациона облика целулозе II¹⁷. У првом случају, поред интраводоничне везе $O(3) \dots O(5')$, могућа је и веза $O(6')H \dots O(2')$, док у састав интермолекулских водоничних веза улазе хидроксилне групе на C_2 и C_3 атому^{24, 25}. У другом случају $O(3)H \dots O(5')$ веза улази у састав и интермолекулске водоничне везе на сваком другом глюкозном прстену, чиме се објашњава појава две уместо једне траке. У области таласних бројева $400 - 1700$



Слика 5 Figure

Могуће варијанте (а и b) интер- и интра-молекулских водоничних веза у целулози II.

Possible alternatives (a and b) of inter and intramolecular hydrogen bonds in cellulose II.

cm^{-1} , код целулозе II јављају се углавном исте траке као у целулози I. Разлика у интензитету и положају трака односи се само на неке траке везане за OH и CN_2 вибрације, што говори у прилог претпоставке да се ове модификације, целулоза I и II, разликују у положају хидроксиметил групе и у структури водоничних веза.

Релативно дифузан карактер трака у целулози II неки аутори објашњавају већим учешћем несређених области у односу на целулозу I¹⁷. Marschessault²⁴ међутим, сматра да ове траке највероватније потичу од једноструких и двоструких водоничних веза између ланаца, а не од нерегуларних водоничних веза у аморфном подручју, пошто и добро дефинисани кристали малих молекула имају овакав спектар.

Наведена тумачења промена које се дешавају у току алкализовања, а које доприносе већој флексибилности целулозних ланаца, омогућају да се објасни много јачи утицај сушења и потискивања воде органским растварачима код алкализиваних него код неалкализиваних узорака.

У току сушења алкализиваних узорака на вишој температури, нарочито се појачава улога интерводоничних веза индицираних тракама 3350 и 3305 cm^{-1} (крива b на сл. 4), што у знатној мери утиче на реактивност целулозе. Константа брзине реакције у овом случају има најмању вредност ($K=0,08 \cdot 10^{-31}/\text{s}$). Ако се посматра ефекат сушења код узорака код којих је извршено потискивање воде органским растварачима (криве c и d на сл. 4), такође је јако испољен ефекат сушења на вишој температури јачањем интерводоничних веза. Утицај потискивања воде органским растварачима испољен је у смањивању дифузног карактера трака у алкализиваној целулози, што наводи на претпоставку да је толуол својим присуством утицао на вибрације једноструких и двоструких интермолекулских водоничних веза. Ово је у складу са већим константама брзине ацетиловања (табл. I).

У таблица I наведене су и вредности за индекс бочне сређености ($KI = D_{1420}/D_{893}$). Међутим, мада ове вредности указују на разлику између целулозе I и II, оне не омогућавају сагледавање промена насталих у финој структури при сушењу са или без потискивања воде органским растварачима. До сличних резултата дошао је Zeronian²⁶ при покушају коришћења индекса бочне сређености за тумачење промена насталих при ацетиловању.

S U M M A R Y

ACCESSIBILITY AND REACTIVITY OF CELLULOSE FOR CHEMICAL PROCESSING

LJILJANA D. MAJDANAC and SINIŠA Č. STANKOVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494,
YU-11001 Belgrade*

The influence of the drying temperature of differently prepared beech sulphate dissolving pulps was investigated. Changes were followed in accessibility and reactivity as well as in the system of hydrogen bonds. Accessibility was determined by measuring the hygroscopic and inaccessible water. The reactivity of these samples was examined by acetylation. Changes in the system of inter- and intramolecular hydrogen bonds were established by i.r. spectroscopy.

It was established that with lower drying temperatures and previous replacement of the water with organic solvents, cellulose becomes more reactive, irrespective of the previous alkalization. It was noticed that under the same conditions of preparation of cellulose samples for drying, alkalization always lowers its reactivity. The smaller rates of acetylation of samples previously alkalinized are caused by a strengthening of the hydrogen bond system, but is not related with quantities of hygroscopic and inaccessible water. This apparent contradiction can be explained by a lower reactivity of the fibre walls because of newly established hydrogen bonds as well as by a finer submicroscopic pore system which is present in alkalinized samples. Water molecules can easily penetrate into this porous system, which is not the case with larger molecules such as acetic acid.

It was confirmed that by observing variations of the index of lateral order, it is not possible to evidence changes in the ultrastructure caused by drying and previous replacing of water with organic solvents.

(Received 1 September 1977; revised 29 August 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. S. A. Rydholm, „Pulping Processes“, Interscience Publ., New York 1965, str. 1140
2. W. C. Frith, *Tappi*, **46**, 739 (1963)
3. H. E. Obermans, *Paper Trade J.*, **43**, No 1, 83 (1936)
4. S. Claesson, M. Wahba, *Svensk Papperstidn.*, **71** 366 (1968)
5. С. П. Павков, Э. Э. Файнберг, „Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой“. Издат. Химия, Москва 1976
6. J. E. Stone, A. M. Scallan, *Tappi*, **5**, 496 (1967)
7. J. E. Stone, A. M. Scallan, *Cell. Chem. Technol.*, **3**, 343 (1968)
8. J. E. Stone, A. M. Scallan, *J. Polym. Sci., Part C*, **11**, 13 (1965)
9. Академия наук Латв. ССР., „Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии“. Издат. Зинатне, Рига 1972
10. E. Cowling, A. Stamm, *J. Polym. Sci.*, **2**, 243 (1963)
11. Н. Я. Солечник, А. А. Банк, *Ж. Прикл. Хим.*, **20**, 786 (1966)
12. X. У. Усманов, С. Г. Юльчибаева, А. Валиев, А. А. Юльчибаева, *Вул. Inst. Politehn. Iar (Romania)*, томul XVI (XX), fasc. 1-2, 1970, Sectia II Chemie Industriala.
13. В. Алинче, *Colloid Polymer Sci.*, **253**, 720 (1975)
14. Н. И. Кленкова, *Ж. прикл. хим.*, **21**, 393 (1956)
15. Н. И. Кленкова, *Ibid.*, **38**, 836 (1963)
16. Р. Г. Жбанков, „Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных“. Издат. Ак. Наук БССР, Минск 1964, стр. 76
17. И. Дехант, Р. Дани, В. Киммер, Р. Шмольке, „Инфракрасная спектроскопия полимеров“, Издат. Химия, Москва, 1976, стр. 387-412.
18. N. Bikales, L. Segal, „Cellulose and Cellulose Derivatives“, Wiley-Interscience, New York 1971, str. 5-7
19. C. Quivoron, J. Néel, *J. Chim. Phys.*, **63**, 1199 (1966)
20. C. Quivoron, J. Néel, *Ibid.*, **63**, 1209 (1966)
21. C. Quivoron, J. Néel, *Ibid.*, **63**, 1223 (1966)
22. C. Quivoron, J. Néel, G. Champetier, *Cellulose Chem. Technol.*, **1**, 3 (1967)
23. D. W. Jones, *J. Polym. Sci.*, **32**, 371 (1958)
24. R. H. Marschessault, C. Y. Liang, *Ibid.*, **43**, 71 (1960)
25. J. F. Kolpak, J. Blackwell, *Macromolecules*, **9**, 273 (1976)
26. H. S. Zeronian, *J. Polym.*, **14**, 365 (1970).

ИЗНАЛАЖЕЊЕ ОПТИМАЛНИХ ПАРАМЕТАРА ТРАКАСТОГ
УРЕЂАЈА ЗА ЕКСТРАКЦИЈУ ТИПА ДЕ СМЕТ

ЈОВАН ПЕТРОВИЋ

Индустрија „Милоје Закић“, 37000 Крушевац

и

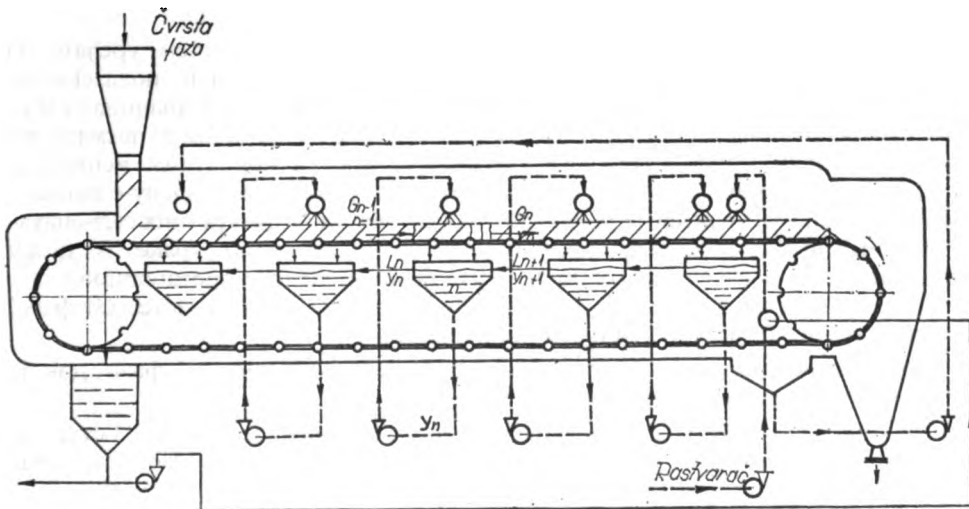
МИОДРАГ БОГОСАВЉЕВИЋ

Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду, 21000 Нови Сад

(Примљено 22. августа 1978)

Посматран је тракасти уређај за екстракцију као вишесеквенцијални систем. За математички опис таквог система узет је ступњевити модел са повратним мешањем. Користећи метод динамичког програмирања, одређени су оптимални параметри рада тракастог уређаја за екстракцију типа Де Смет.

Тракасти уређај за екстракцију типа Де Смет је веома сложен систем. Његово динамичко понашање дискутовано је у радовима 1 и 2. Стабилност тракастог уређаја типа Де Смет дискутована је у раду 3. Схематски приказ једног таквог екстрактора дат је на слици 1. Уређај се састоји из једне бескрајне перфориране траке на којој се налази материјал који се подвргава екстракцији. Материјал се на траци креће и излаже непрекидном орошавању



Слика 1 Figure

Функционална схема тракастог екстрактора. Functional scheme of the stripped extractor

мисцелами различитих концентрација на разним деловима траке. Мисцела се после проласка кроз перфорирану траку сакупља у сабирним судовима који се налазе испод траке. Део мисцеле се пумпама рециклично враћа у исту зону орошавања, а део који одговара свеже убациваном растварачу континуишно прелива из суда у суд у смеру супротном од смера кретања траке са чврстим материјалом и излази као концентрована мисцела.

ПАРАМЕТРИ ПРОЦЕСА

Ради математичке идентификације система, оптимизације и одређивања оптималног управљања потребно је дефинисати излазне и улазне величине процеса. Такође је веома важно правилно раздвојити које су улазне зависне а које независне величине.

Посматрајући тракасти екстрактор, као независне улазне величине могу се узети: састав чврсте фазе x_{11} , температура чврсте фазе на улазу у екстрактор T_{11} , као и температура у екстрактору T . Као зависни улазни параметри на које се може коригујуће деловати код аутоматског вођења процеса узећемо: проток чврсте фазе односно брзину траке w_2 и проток течне фазе L . Промене поменутих величина одржавају се на концентрацију мисцеле на излазу из екстрактора.

Састав растварача и његова температура на улазу су током времена непромењени.

Величине којима се може управљати су излазна концентрација мисцеле u_{12} и заостала концентрација раствора у чврстој фази на излазу из екстрактора x_{12} .

МАТЕМАТИЧКИ МОДЕЛ

При математичком моделирању екстракције на тракастом уређају за екстракцију могућа су два приступа. Процес се може описати, полазећи од дифузног модела као основе¹ парцијалним диференцијалним једначинама или пак као основу узети ступњевити модел и процес екстракције посматрати као ступњевити модел противструјне екстракције са повратним мешањем. Полазећи од основне претпоставке да се ради о ступњевитом моделу с повратним мешањем, екстрактор је посматран као систем од N дискретних сегмената-ступњева, чији број одговара броју прихватних судова испод траке. У циљу поједностављења математичког модела усвојене су следеће претпоставке:

- претпоставља се константност протока течне (L) и чврсте (G) фазе, густина, температура и други физички параметри,
- претпоставља се одсуство повратног мешања у чврстој фази, док је повратно мешање присутно у течној фази,
- претпоставља се присуство фиктивних ступњева 0-ти и $N+1$ ступањ, који омогућује примену основних једначина за n -ти ступањ као и на крајње екстрактора, тј. за први и задњи ступањ.

Полазећи од n -тог ступња могу се поставити основне једначине које описују стање на ступњу и важе за све ступњеве у опсегу $1 \leq n \leq N$ а то су: билансне једначине, једначина равнотеже и једначина ефикасности.

Посматрајући n -ти ступањ, за устаљено стање могу се поставити следеће билансне једначине за промену концентрације растворка у обе фазе, узимајући при томе у обзир порозност слоја чврсте фазе.

За течну фазу:

$$L(1+e_y)y_{n-1} + 2e_y y_{n-1} - L(1+e_y)y_n - L e_y y_n = -k_y a v (y_n^+ - y_n) \quad (1)$$

За чврсту фазу:

$$G x_{n-1} - G x_n = k_x a v (x_n - x_n^+); \quad e_x = 0. \quad (2)$$

Имајући у виду екстракцију чврсто-течно изабран је линеаран и квадратни облик равнотежне зависности

$$\begin{aligned} y_n &= m x_n^+, \\ y_n &= m x_n^{+2} + m_1 x_n^+. \end{aligned} \quad (3)$$

Узимајући у обзир присуство повратног мешања ефикасност ступњева се дефинише⁴

$$E = (x_{u1} - x_n) / (x_{u1} - x_n^+), \quad (4)$$

при чему је x_{u1} дато изразом

$$x_{u1} = [x_{n-1}(1+e_x) + x_{n+1}e_x] / (1+2e_x).$$

Како је претпостављено да је $e_x = 0$ то се израз (4) своди на Марфијеву једначину ефикасности

$$E = (x_{n-1} - x_n) / (x_{n-1} - x_n^+).$$

Имајући у виду да се ради о преносу масе у једном смеру, узима се да је

$$k_x a v (x_n - x_n^+) = k_y a v (y_n^+ - y_n).$$

ПРОРАЧУН ОПТИМАЛНИХ ПАРАМЕТАРА

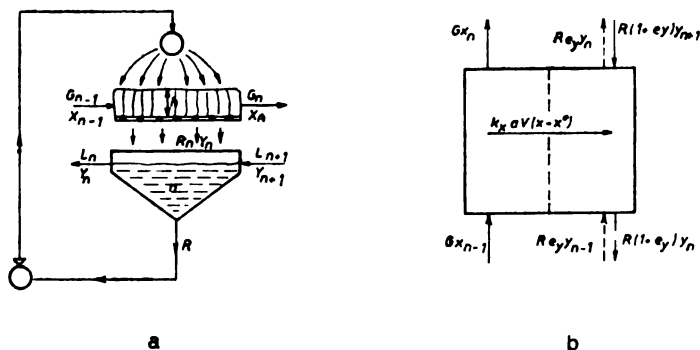
Како се овде посматра уређај који је у раду, основни циљ оптимизације је повећање прихода процеса екстракције односно смањење трошкова, што се уједно поставља као критеријум оптимизације. У ту сврху поставља се функционална зависност

$$y_n = f_i(x^{(0)}, E, e_y, N) \quad i = 1, 2, \dots, n$$

при чему се узима да се изазна концентрација у систем мења док је ефикасност иста на свим ступњевима.

Из технолошке схеме екстрактора види се да је то систем противструјне екстракције и да се састоји из N дискретних сегмената-ступњева, при чему се под ступњем подразумева један сегмент траке с прихватним судом испод траке, сл. 2.

Стање сваког ступња окарактерисано је величинама стања при чему је излаз са једног ступња улаз на други ступањ, онда се решавањем стања на n -том ступњу истовремено одређују улази на $n+1$ -вом ступњу. У зависности



Слика 2 Figure

- a) n -ти ступањ екстрактора, b) Схематски приказ n -тог ступња ($e_x=0$)
 a) The n -th stage of the extractor, b) Schematic presentation of the n -th stage ($e_x=0$)

од постигнуте равнотеже у систему могућа су два случаја. У случају да се у систему постиже линеарна равнотежна зависност а повратно мешање одсутно у обе фазе, проблем се може решити применом методе динамичког програмирања аналитичким путем⁵. Међутим, када је присутно повратно мешање а у систему се претпостављају нелинеарне равнотежне зависности, задатак је могуће решити применом методе динамичког програмирања, нумеричким путем.

Посматрајући n -ти ступањ може се видети да количина раствора која се распоређује између чврсте и течне фазе за $e_x=0$, бити дата разликом $G(x_{n-1}-x_n)$ уз услов да се на ступњу постиже равнотежна зависност. Укупна екстрахована количина у целом систему биће

$$G(x_0 - x_N) = \sum_{n=1}^N R_n f(x_n),$$

при чему је

$$R_n = \alpha L_n'.$$

Функција циља се може формирати као функција која даје приход (вредност добијеног раствора) умањеног расходом као израз

$$Y = \sum_{n=1}^N (x_{N-1} - x_n) - \mu \sum_{n=1}^N R_n \quad (6)$$

μ је коефицијент у коме је садржана вредност раствора и растварача, при чему израз (6) представља функцију од $2n$ непознатих (x_n , R_n). Управљајућа величина у овом случају чијом се променом утиче на стање у систему је коли-

чина растварача R_n . У процедури оптимизације екстракције неопходно је наћи скуп управљања

$$u_n \in U, \quad n = 1, 2, \dots, N,$$

за које израз (6) добија максималну вредност.

Узимајући у обзир израз (5) користећи једначине (1) и (2) добија се

$$G(x_{n-1} - x_n) = R(1 + 2e_y)u_{n, u1} - R y_n(1 + 2e_y) \quad (7)$$

где је
$$y_{n, u1} = (1 + e_y)u_{n+1} + e_y y_{n-1}$$

За $u_{n, u1} = \text{const.}$ израз (7) прећиће у облик

$$G(x_{n-1} - x_n) = R \gamma_n - \sigma R f(x_n), \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (8)$$

Користећи израз (8) елиминише се у функцији циља величина R_n па се број променљивих редукује са $2n$ на n .

$$Y = \sum_{n=1}^N (x_{n-1} - x_n) \{1 - \beta / [\gamma + \sigma f(x^+)]\}. \quad (9)$$

Израз (9) представља функцију од $n+1$ непознатих величина x_0, x_1, \dots, x_n . Вредност равнотежне концентрације x^+ одређује се користећи изразе (3) и (4) при чему се добија израз облика

$$y_n = m_0(x_n/E - (1-E)x_{n-1}/E)^2 + m_1(x_n/E - (1-E)x_{n-1}/E). \quad (10)$$

Израз (10) даје зависност концентрације раствора у течной фази од концентрације раствора x_n у чврстој фази, коефицијента m и ефикасности ступња E . Вектори стања и вектори управљања имају једну димензију и подлежу ограничењима

$$x_0 > x_i > x_n, \quad R_i > 0, \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

која су истовремено скупови допустивих стања и управљања. Процедура динамичког програмирања почиње са задњим ступњем у систему па функција циља за задњи ступањ има облик

$$\max(x_{N-1}) = \max_{x_N} (y_1) = \max_{x_N} (x_{N-1} - x_N) \left[1 - \frac{\beta}{\gamma + \sigma f(x_N^+)} \right] \quad (11)$$

За два ступња користећи принцип оптималности добија се у

$$\max(x_{N-2}) = \max(y_1 + y_2) = \max(x_{N-2} - x_{N-1}) \left[1 - \frac{\beta}{\gamma + \sigma f(x_{N-1}^+)} + M_1(x_{N-1}) \right]$$

Настављајући претходну процедуру долази се до првог ступња у систему. Претходне релације могу се уопштити у облику

$$P_i = P_i(x_{N-i}) = \max [Y_{N-i+1} + P_{i-1}(x_{N-i+1})], \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Вредности величина x_0 и x_N су познате и за $i=1$ релација (12) представља линеарну функцију од x_{N-1} . Међутим за $i=2, 3, \dots$ не могу се наћи једноставне аналитичке зависности па ће за $i=2, 3, \dots, N$ ове зависности бити дате табеларно.

Посматрајући релацију (11) која представља функцију циља на задњем ступњу за једну дату вредност излазне променљиве x_{N-1} одређује се вредност излазне величине x_N . Таква нађена вредност даће максимум функције циља за задњи ступањ. Како се у тој фази не зна која то оптимална вредност то се рачунање спроводи за све вредности из интервала $0 < x_n < x_0$. Резултати се сређују у облику табела. Поступајући тако за $n=1,2,\dots, N$ долази се до N табела са свим потребним подацима о процесу.

НУМЕРИЧКО РЕШЕЊЕ

За решавање задатка по напред датој процедури неопходан је електронски рачунар. У нашем случају коришћен је рачунар CD 3600. Техничко-технолошки подаци о екстрактору Де Смет коришћени у прорачуну дати су у табели I⁶. За ове техничко-технолошке податке, извршен је прорачун опти-

ТАБЕЛА I TABLE

Техничко-технолошки подаци о екстрактору

Technical and operational data of the extractor

L	— проток течне фазе — flow of liquid phase	20 m ³ /h
G	— проток чврсте фазе — flow of solid phase	11 m ³ /h
h	— дебљина чврсте фазе на траци — thickness of the solid phase on the strip	1 m
x	— дужина сегмента траке — length of strip segment	0,87 m
$n \cdot x$	— радна дужина траке — working length of the strip	14,7 m
w_z	— брзина траке — strip speed	3 m/h
l	— ширина траке — strip width	2,4 m
V	— запремина ступња — volume of a stage	2,188 m ³
e_y	— коефицијент повратног мешања у течной фази — coefficient of backmixing in liquid phase	0, 1, 10
e_x	= 0	
N	— број сегмената траке — number of strip segments	15
E	— ефикасност ступња — stage efficiency	0,5
ϵ_x	— порозност чврсте фазе — porosity of solid phase	0,3 vol. %

малног управљања екстрактора, типа Де Смет односно максимизација изабраног критеријума оптимизације.

На сваком ступњу израчунаване су вредности, односно следеће функционалне зависности

$$x_i = x_i(x_{i-1}), \quad R_i = R_i(x_{i-1}), \quad y_i = y_i(x_{i-1}), \quad y_i = y_i(R_i) \quad \text{за } i = 1, 2, \dots, N.$$

Резултати прорачуна дати су у табели II. Програмски је уређено да се у табели штампају само максималне вредности на ступњу. Оптимална стратегија управљања је функција улазне концентрације у чврстој фази па је зато и разматран њен утицај на оптимално управљање. За прорачун коришћени су следећи бројни подаци: $x_0 = x_{u1} = 15, 20$ и 25 % вол., $N = 15$, $e_y = 1$.

ТАБЕЛА II TABLE

Оптималне трајекторије за улазне концентрације $x_0 = 15, 20$ и 25
и коефицијент поврајног мешања у течничкој фази $e_y = 1$

Optimum trajectories for input concentrations $x_0 = 15, 20, \text{ and } 25,$
and the coefficient of backmixing in liquid phase $e_y = 1$

ступањ	$x_0=15; e_y=1$				$x_0=20, e_y=1$				$x_0=25, e_y=1$			
	улаз x_{t-1}	P_t - max	излаз x_t - opt.	управ. R_t - opt.	улаз x_{t-1}	P_t - max	излаз x_t - opt.	управ. R_t - opt.	улаз x_{t-1}	P_t - max	излаз x_t - opt.	управ. R_t - opt.
1	15,00	14,14	10,00	0,454	20,00	19,12	12,3	0,470	25,00	24,11	14,50	0,467
2	10,00	9,15	7,00	0,535	12,30	11,44	8,10	0,568	13,63	14,50	9,20	0,564
3	7,00	6,17	5,10	0,610	8,10	7,26	5,60	0,676	9,20	8,35	6,20	0,672
4	5,10	4,29	3,80	0,712	5,60	4,78	4,00	0,800	6,20	5,37	4,40	0,672
5	3,80	3,02	2,90	0,795	4,00	3,21	3,00	0,833	4,40	3,60	3,20	0,757
6	2,90	2,14	2,30	0,790	3,00	2,29	2,30	0,922	3,20	2,43	2,40	0,892
7	2,30	1,57	1,80	0,992	2,30	1,56	1,80	0,992	2,40	1,66	1,80	0,980
8	1,80	1,10	1,40	1,900	1,80	1,10	1,40	1,190	1,80	1,01	1,40	1,190
9	1,40	0,74	1,10	1,298	1,40	0,74	1,10	1,298	1,40	0,74	1,10	1,190
10	1,10	0,48	0,90	1,169	1,10	0,48	0,90	1,169	1,10	0,48	0,90	1,298
11	0,90	0,32	0,70	1,680	0,90	0,32	0,70	1,680	0,90	0,32	0,70	1,169
12	0,70	0,17	0,60	1,041	0,70	0,17	0,60	1,041	0,70	0,17	0,60	1,041
13	0,60	0,11	0,50	1,333	0,60	0,11	0,50	1,333	0,60	0,11	0,50	1,333
14	0,50	0,56	0,40	1,785	0,50	0,56	0,40	1,785	0,50	0,11	0,40	1,785
15	0,40	0,15	0,30	2,564	0,40	0,15	0,30	2,564	0,40	0,15	0,30	2,564

РЕЗУЛТАТ ПРОРАЧУНА И ДИСКУСИЈА

Захваљујући поставци модела процеса као ступњевитог модела, проблем оптимизације тракастог екстрактора сведен је на више секвенцијалних проблема. Таквом приступу погодује и примена метода динамичког програмирања. Битно је уочити да на тежину проблема утиче величина улазне концентрације у чврстој фази као и облик усвојене равнотежне зависности. Анализирајући резултате прорачуна уочава се да разлике величина управљања за улазну концентрацију $x_0=15, 20$ и 25% почев од првог ступња постепено се смањују тако да за $N=15$ поклапају се од осмог ступња. Другим речима, без обзира на почетну улазну концентрацију, оптимална стратегија управљања је таква да тежи да оптималне фазне трајекторије пролазе кроз координатни почетак оптималне фазне равни x_t и x_{t-1} . Упоредјујући односе R_{t+1}/R_t у зависности од величина стања на улазу и броја ступњева уочава се да та зависност од самог ступња прелази у праву линију. Добијени резултати прорачуна за систем Де Смета у односу на литературне податке су у сагласности. По литературним подацима излазна концентрација раствора у чврстој фази из система је $0,5\%$ док је прорачуном добијена $0,3$ за улазну концентрацију $x_0=25\%$ и $N=15$.

ЗАКЉУЧАК

Користећи метод ДП на систему тракастог уређаја за екстракцију који је у раду, извршен је прорачун оптималних параметара процеса. Из резултата

прорачуна се види да је оптимална стратегија управљања увек таква да теми да оптималне трајекторије проведе кроз координатни почетак фазне равни. Наиме, при дејству поремећаја на улазу у систем који се огледа у промени концентрације раствора у чврстој фази, оптимална стратегија управљања се бира тако да се на излазу из система добије нека задата излазна концентрација у чврстој фази.

S U M M A R Y

PARAMETERS OF A STRIPPED EXTRACTOR OF THE DE SMET TYPE

JOVAN PETROVIĆ and MIODRAG BOGOSAVLJEVIĆ

The Miloje Zakić Industries, YU-37000 Kruševac, and Faculty of Technology, Novi Sad University, YU-21000 Novi Sad

In order to describe the dynamics of a stripped extractor mathematically, its input and output quantities are defined. The system was considered as a multisequential one, and for its description the staged model with backmixing was chosen. The aim was an optimization of the extraction yield. The functional dependence of the output concentration was

$$y_n = f_i(x^0, E, \epsilon_y, N) \text{ for } i = 1, 2, \dots, n$$

where x^0 is the variable input concentration, while the efficiency factor E , the backmixing factor ϵ_y , and the segment number N were kept constant. By use of the dynamic programming method, the optimum working conditions of a stripped extractor of the De Smet type were determined.

(Received 22 August 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Богосављевић, *Зборник радова*, Технолошки факултет, Нови Сад бр. 45 (1973)
2. М. Богосављевић, А. Толић, Ј. Петровић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **42**, 747 (1977)
3. Ј. Петровић, М. Богосављевић, *Хем. Инд.*, **33**, 401 (1979)
4. J. Prochazka, J. Landau, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **31**, 1685 (1965)
5. R. Aris, D. Rudd, N. Amunson, *Chem. Eng. Sci.*, **12**, 88 (1960)
6. И. В. Гавриленко, „Оборудование для производства растительных масел“, Изд-во „Пищевая промышленность“, Москва 1972.

САДРЖАЈ КЊИГЕ 44

НЕОРГАНСКА ХЕМИЈА

<i>В. Ч. Шћейановић, С. Д. Радосављевић и С. Р. Маричковић</i> : Добијање хексафлуорофератне киселине	303
<i>С. Д. Радосављевић и Д. Д. Полеји</i> : Нова адициона једињења алуминијум-хлорида и тривалкилфосфиноксида (Претходно саопштење)	311
<i>С. Радосављевић, В. Шћейановић, С. Сивевић и В. Појовић</i> : Испитивање утицаја једињења флуора на стакло	333
<i>С. Д. Радосављевић и Д. Д. Полеји</i> : Нова једноставна метода за синтезу фосфа-алумоксана (Белешка)	669

НЕОРГАНСКА АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА

<i>М. Р. Томашевић-Чановић и Д. Д. Пујезин</i> : Потенциометријско одређивање алуминијума у кварцном песку и силикатима	219
<i>Р. П. Игов</i> : Кинетичко одређивање ултрамикро количина Cu(II)	297
<i>А. В. Букановић, К. Р. Велашевић, Т. С. Тривица и З. В. Радовић</i> : Спектрофотометријско одређивање титана (IV) помоћу коменаминске киселине	435
<i>М. А. Sekheta, G. A. Milovanović and T. J. Janjić</i> : Kinetic determination of antibiotics of the tetracycline group	447
<i>В. С. Stanković and А. В. Đukanović</i> : Potentiometric determination of cobalt(II) (Note)	533
<i>О. С. Вишоровић, М. Ј. Прњавић-Хедрих и Д. Д. Полеји</i> : Потенциометријске титрације уз капљућу оловоамалгамску индикаторску електроду. II. Одређивање карбоната, дихромата и јодата	567
<i>T. J. Pastor, V. J. Vajgand and V. V. Antonijević</i> : Coulometric titrations of thiols with electrogenerated lead (IV) and manganese (III) in acetic acid	651
<i>А. А. Мук and I. D. Pokidysheva</i> : Spectrophotometric determination of zirconium with Arsenazo III in perchloric acid media (Note)	666
<i>D. Đ. Stojanović, M. D. Đurđević, V. J. Vajgand and S. D. Nikolić</i> : Study of lanthanum and magnesium phosphate compounds by atomic absorption release titration	703
<i>Р. П. Игов и М. Д. Јаредић</i> : Кинетичко одређивање ултрамикро количина Co(II) каталитичком оксидацијом 1,4-диоксиантрахинона водоникпероксидом	711

ОРГАНСКА ХЕМИЈА

<i>M. Stefanović, S. Mladenović and B. Rihter</i> : An improved aldactone synthesis	159
<i>D. Miljković, N. Vukojević and J. Hranisavljević</i> : Nucleophilic opening of the epoxide ring in carbohydrates. I. Reaction of 1,6:2,3-dianhydro- β -D-ribo-hexopyranose with ammonia and dimethylamine	167
<i>M. Mišić-Vuković, Đ. Dimitrijević and Ž. Tadić</i> : Synthesis of some methoxycarbonyl 2-carboxypyridine N-oxides	237
<i>M. Stefanović, Lj. Krstić and S. Mladenović</i> : PPA cyclization of 2-methyl-3,4-diphenyl-3-buten-2-ol	243
<i>I. V. Mićović, M. M. Mojašević, K. M. Popović and J. I. Trbojević</i> : Transposition of 17-keto steroids into 16-keto-17 β -acetates under mild conditions	249
<i>D. Bijelić, M. J. Gašić and Z. Đarmati</i> : Peroxy acid oxidation of polycyclic acetoxy-ketones	393

<i>Z. Đarmati and M. J. Gašić: Structural analysis of 7-membered ring lactols by proton NMR spectroscopy</i>	399
<i>D. Jeremić, V. Vajs, J. Bihelović and S. Milosavljević: Mass spectra of cyclic acetals. I. Hydrogen rearrangements of 2-ethyl-5-methyl-1,3-dioxan</i>	405
<i>Ž. Čeković and I. Tabaković: Anodic oxidation of 2-phenylethanol and 3-phenylpropanol</i>	409
<i>M. Stefanović, Lj. Krstić, A. Jokić, B. Rihter and S. Mladenović: Synthesis of 3,5-dihydroxy-3',4', 6,7-tetramethoxyflavone</i>	497
<i>M. Lj. Mihailović, N. Orbović, D. Marinković and S. Konstantinović: Formation of cyclic ethers from olefinic alcohols. V. Acid-catalyzed ring closure reactions of some open-chain unsaturated alcohols</i>	597
<i>D. Jeremić, M. Stefanović, D. Đoković and S. Milosavljević: Flavonols from <i>Artemisia annua</i> L.</i>	615
<i>I. Aljančić-Šolaja, M. Bralović, B. Šolaja and M. Stefanović: Oxidation of steroids with oxygen in the presence of diisobutylaluminium hydride (DIBAH)</i>	671

ХЕМИЈА ПРИРОДНИХ ПРОИЗВОДА

<i>M. Bastić and J. A. Jovanović: Analysis of unsaponifiable matter in vegetable oils</i>	257
<i>J. A. Jovanović and M. Bastić: Composition of sterol fractions in some vegetable oils</i>	313
<i>N. P. Dogović, M. Spiteller and M. J. Gašić: Sterols from marine sponge <i>Disidea tupa</i></i>	321
<i>L. J. Jovanović, M. V. Đuričić, D.K. Vitorović, B. D. Andresen and K. Biemann: Carboxylic acids isolated from aqueous extracts of Aleksinac oil shale</i>	605
<i>M. Bastić, Lj. Bastić and J. A. Jovanović: Triterpene alcohols in some vegetable oils</i>	619

ФИЗИЧКА ОРГАНСКА ХЕМИЈА

<i>I. M. Gutman: Two theorems on topological resonance energy</i>	173
<i>I. M. Gutman: On the dependence of π-electron charge distribution on molecular topology</i>	627

МАКРОМОЛЕКУЛИ

<i>J. Rolich i M. Bravar: Utjecaj vrste inicijatora i intenziteta miješanja reakcijske smjese na suspenzijsku polimerizaciju vinilacetata</i>	573
<i>P. Ситанковић, С. Јовановић и Ђ. Косановић: Утицај N-супституисаних нитразола на радикалну полимеризацију метилметакрилата у маси</i>	581
<i>S. D. Radosavljević, Lj. Stajić, V. J. Rekalic and M. Tenc-Popović: Splitting of disulfide bonds in polysulfide polymers obtained with bis-2-chloroethyl acetal</i>	631
<i>З. Пејровић и Ц. Мешић: Упоредбе стварне и теоријске расподеле молекулских тежина код епоксидних смола</i>	719

ОПШТА ФИЗИЧКА ХЕМИЈА

<i>U. B. Mioč and S. V. Ribnikar: Carbamates of the lower aliphatic amines. III. Chemical equilibria</i>	189
<i>P. B. Papić, M. M. Ćirić and K. F. Zmbov: Isotopic analysis of boron by negative thermal ionization</i>	195
<i>N. B. Milić and G. El Kass: Hydrolysis of the uranyl ion in a potassium chloride medium</i>	275
<i>R. N. Paunović, B. D. Škrbić, D. N. Mišević and A. Š. Tolić: Selection of constants in the BWR equation and its modifications for calculation of vapour-liquid equilibria in mixtures of natural gas</i>	291
<i>D. M. Petković and J. S. Marković: Dipole moments of some mercaptans</i>	535
<i>G. Srdanov, R. Herak, B. Prelesnik and M. Jeremić: Crystal structure of cadmium(II) thiocyanate</i>	561

ЕЛЕКТРОХЕМИЈА

<i>M. V. Šušić and N. A. Petranović</i> : Electrode processes of nitrate and halide inclusion complexes of a type A zeolite on platinum electrodes	265
<i>R. R. Adžić, M. Hofman, D. M. Dražić and A. R. Despić</i> : Oxidation of formates on a platinum electrode modified by foreign metal adatoms	417
<i>K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović and B. V. Jovanović</i> : Effect of the shape of pulsating overpotential on properties of electrodeposited copper powder particles	515
<i>M. G. Pješčić, V. Komnenić and D. Minić-Gvozdić</i> : Reduction of Sn(II) at a mercury electrode	519
<i>K. I. Popov, I. S. Bošković, M. G. Pavlović and M. D. Maksimović</i> : Critical overpotential of copper powder formation (Note)	531
<i>M. D. Maksimović, K. I. Popov, Lj. J. Jović and M. G. Pavlović</i> : Mechanism of electrode surface roughening in galvanostatic metal deposition at natural convection	547
<i>M. D. Maksimović, K. I. Popov, V. B. Milojković and D. M. Urošević</i> : Computer simulation of copper deposition by pulsating current	681
<i>M. D. Maksimović, K. I. Popov and M. G. Pavlović</i> : Mechanism of electrode surface roughening in galvanostatic metal deposition on a rotating disc electrode	687

СПЕКТРОСКОПИЈА, АТОМСКА

<i>B. Pavlović, D. Petrović, N. Krasnobaeva and N. Nedjalkova</i> : Axial distribution of temperatures, electron pressures and spectral line intensities in the arc column under different conditions of sample excitation and arc stabilization	203
<i>J. Prashad</i> : Studies of the Joshi effect and associated capacity changes (Note)	461

СПЕКТРОСКОПИЈА, МОЛЕКУЛСКА

<i>J. M. Баранац, Д. С. Веселиновић, Г. С. Русџић и Д. Ч. Сиридоновић</i> : Проучавање апсорпционих спектра ликопена са посебним освртом на њихову практично-аналитичку и научноистраживачку применљивост	179
<i>V. I. Srdanov and D. S. Pešić</i> : Electronic spectrum of Ag ₂ molecule in the near ultraviolet region	281
<i>I. Đ. Burić, K. I. Nikolić and A. Đ. Aleksić</i> : Luminescence excitation and emission spectra and the electronic structure of some octahedral compounds of manganese (II)	325
<i>V. N. Nikolić, V. M. Samac and A. A. Muk</i> : Pyrazole-azo-chromotropic acid derivatives. II. Spectrophotometric investigation of 2-(-2-pyrazolin-5-ylazo)-chromotropic acid	425
<i>M. Перућ</i> : Истраживање структуре молекулских спектра помоћу ab initio методе (Преглед)	456
<i>S. V. Ribnikar</i> : A method of fitting band contours (Note)	591
<i>P. I. Premović</i> : ESR behaviour as a possible geothermal indicator for ancient sediments (Preliminary communication)	657
<i>S. I. Macura and D. R. Vučelić</i> : Criterion for line shape estimation in motionally narrowed NMR spectra (Note)	661

ХЕМИЈА КОМПЛЕКСНИХ ЈЕДИЊЕЊА

<i>Đ. R. Stojaković and S. D. Radosavljević</i> : Planar coordination in ionic solids: bis ethylenediamino copper(II)-diphthalocuprate(II) (Preliminary communication)	309
<i>Đ. R. Stojaković and S. D. Radosavljević</i> : Bicentric chelate complexes. Synthesis and characterization of two new diphthalocuprate(II) derivatives (Preliminary communication)	363
<i>D. J. Radanović, D. S. Veselinović and S. A. Grujić</i> : The α -cis configuration of chelated ethylenediamine-N,N'-diacetate in [Cr(N ₂ (O) ₂] ₂ type complexes	503
<i>D. S. Veselinović, D. Malešev and Lj. Basarić-Dimić</i> : Investigation of the calcium-hydroxybenzene complex	511

<i>С. Д. Радосављевић и Д. Д. Пољетић</i> : Аддициона једињења алуминијумхлорида са триметил- и трифенил-фосфин-оксидом	639
<i>Z. M. Pavlović, D. N. Lošić, D.K. Hajman i V. V. Hajman</i> : Kompleksi bakra(II) u alkalnoj otopini u prisustvu tartarat iona	695

ПОВРШИНСКА ХЕМИЈА И КОЛОИДИ

<i>A. Š. Tolić, S. V. Isakovski, A. M. Cingara, J. Ghe. Gašpar, M. B. Vojinović et V. D. Carić</i> : Examen de la décoloration adsorbée du distillat fuselé — léger avec le tuf par le procédé de contact	223
<i>S.K. Milonjić, M. M. Kopečini and Z. E. Plić</i> : Natural magnetite as an adsorbent in gas-solid chromatography. II. Thermodynamics of adsorption of organic compounds	541

КАТАЛИЗА И РЕАКЦИОНА КИНЕТИКА

<i>B. M. Галоговца и М. В. Мишировић</i> : Кинетика и механизам термичког разлагања натријумбикарбоната у вакууму	211
<i>Ж. Д. Живковић</i> : Кинетика процеса термичког разлагања боксита хидраргилитног и бемитног типа	441
<i>С. Велковић, Л. Миховиловић и П. Туфегвић</i> : Специфичности у кинетици растварања TiO (Белешка)	587
<i>P. Putanov and G. Lomić</i> : Phase composition of a three-component model system of low-temperature carbon monoxide conversion catalysts thermally treated in air	645

ЗАШТИТА ПРИРОДНЕ СРЕДИНЕ

<i>N. D. Drndarski</i> : Concentrations of metals in recent sediments as an indication of environmental pollution (Note)	365
--	-----

МЕТАЛИКА

<i>A. З. Михајловић и О. М. Нешић</i> : Утицај хладне деформације на кинетику ојачавања и микроструктуру легура система Cu-Be-Ni-Zr при термичком таложењу	229
<i>N. Basković and M. Roguljić</i> : X-Ray analysis of an electroless Ni-P deposit	555

ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО

<i>М. А. Богосављевић, Р. Н. Пауновић, С. Д. Појов и Г. М. Тирић-Мајијевић</i> : Анализа процеса континуалне синтезе уротропина у неизотермском реактору са идеалним мешањем. I. Анализа стационарних стања процеса	339
<i>М. А. Богосављевић, Р. Н. Пауновић, С. Д. Појов и Г. М. Тирић-Мајијевић</i> : Анализа процеса континуалне синтезе уротропина у неизотермском реактору са идеалним мешањем. II. Анализа локалне и опште стабилности процеса	351
<i>J. B. Savković-Stevanović, G. D. Popović and D. M. Simonović</i> : New correlations for multi-component distillation	453
<i>Љ. Д. Мајданац и С. Ч. Сићанковић</i> : Приступачност и реактивност целулозе за хемијску прераду	525
<i>J. Пејировић и М. Богосављевић</i> : Изражавање оптималних параметара тракастог уређаја за екстракцију типа Де Смет	729
	737

ИНДЕКС АУТОРА

- Алексић А. Ђ. 325
 Алџанчић-Шолаја И. 671
 Андресен Б. Д. (Andresen В. D.) 605
 Антонијевић В. В. 651
 Аџић Р. Р. 417
- Баранац Ј. М. 179
 Басарић-Динић Љ. 511
 Бастић Љ. 619
 Бастић М. 257, 619
 Батић М. 313
 Бацковић Н. 555
 Биман К. (Biemann К.) 605
 Бијелић Д. 393
 Бихеловић Ј. 405
 Богосављевић М. А. 339, 351, 737
 Бошковић И. С. 531
 Бравар М. 573
 Браловић М. 671
 Бурић И. Ђ. 325
- Вајганд В. Ј. 651, 703
 Вајс В. 405
 Велашевић К. Р. 435
 Вельковић С. 587
 Веселиновић Д. С. 179, 503, 511
 Виторовић Д. К. 605
 Виторовић О. С. 567
 Војиновић М. Б. 223
 Вукојевић Н. 167
 Вучелић Д. Р. 661
- Галогажа В. М. 211
 Гашић М. Ј. 321, 393, 399
 Гашпар Ј. Г. 223
 Грујић С. А. 503
 Гутман И. М. 173, 627
- Деспић А. Р. 417
 Димитријевић Ђ. 237
 Договић Н. П. 321
 Дражић Д. М. 417
 Дрндарски Н. Д. 365
- Ђармати З. 393, 399
 Ђоковић, Д. 615
 Ђукановић А. Б. 435, 533
 Ђурђевић М. Д. 703
 Ђуричић М. В. 605
- Ел Кас Г. (El Kass G.) 275
- Живковић Ж. Д. 441
- Змбов К. Ф. 195
- Игов Р. П. 297, 711
 Илић З. Е. 541
 Исаковић С. В. 223
- Јањић Т. Ј. 447
 Јаредић М. Д. 711
 Јеремић Д. 405, 615
 Јермеић М. 561
 Јовановић Б. В. 515
 Јовановић Ј. А. 257, 313, 619
 Јовановић Ј. Ј. 605
 Јовановић С. 581
 Јовић Љ. Ј. 547
 Јокић А. 497
- Коменнић В. 519
 Константиновић С. 597
 Копечни М. М. 541
 Косановић Ђ. 581
 Краснобава Н. 203
 Крстић Љ. 243, 497
- Ломић Д. Н. 645
 Лошић Д. Н. 695
- Мајданац Љ. Д. 729
 Максимовић М. Д. 515, 531, 547, 681, 687
 Малешев Д. 511
 Маринковић Д. 597
 Маринковић С. Р. 303
 Марковић Ј. С. 535
 Маџура С. И. 661
 Мешић Ц. 719
 Милић Н. Б. 275
 Миловановић Г. А. 447
 Милојековић В. Б. 681
 Миловић С. К. 541
 Милосављевић С. 405, 615
 Миљковић Д.
 Минић-Гвоздић Д. 519
 Миоч У. Б. 189
 Митровић М. В. 211
 Мишовић И. В. 249
 Михаиловић М. Љ. 597
 Михајловић А. З. 229
 Миховиловић Ј. 587
 Мишић-Вуковић М. 237

- Мишчевић Д. Н. 291
 Младеновић С. 159, 243, 497
 Мојашевић М. М. 249
 Мук А. А. 425, 666
- Недјалкова Н. 203
 Нешић О. М. 229
 Николић В. Н. 425
 Николић К. И. 325
 Николић С. Д. 703
- Орбовић Н. 597
- Павловић Б. 203
 Павловић З. М. 695
 Павловић М. Г. 515, 531, 547, 687
 Пашић П. Б. 195
 Пастор Т. Ј. 651
 Пауновић Р. Н. 291, 339, 351
 Перић М. 465
 Петковић Ђ. М. 535
 Петрановић Н. А. 265
 Петровић Д. 203
 Петровић Ј. 737
 Петровић З. 719
 Пешаћ Д. С. 281
 Пјешчић М. Г. 519
 Покидишева И. Д. (Покидишева И. Д.) 666
 Полети Д. Д. 311, 567, 639, 669
 Попов К. И. 515, 531, 547, 681, 687
 Попов С. Д. 339, 351
 Поповић В. 333
 Поповић Г. Д. 525
 Поповић К. М. 249
 Прашад Ј. (Prashad J.) 461
 Прелесник Б. 561
 Премовић П. И. 657
 Прњат-Хедрих М. Ј. 567
 Пупезин Д. Д. 219
 Пуганов П. 645
- Радановић Д. Ј. 503
 Радовић З. В. 435
 Радосављевић С. Д. 303, 309, 311, 333, 363,
 631, 639, 669
 Рекалић В. Ј. 631
 Рибњикар С. В. 189, 591
 Ристић Г. С. 179
 Рихтер Б. 159, 497
- Рогулић М. 555
 Ролих Ј. 573
- Савковић-Стевановић Ј. Б. 453, 525
 Самац В. М. 425
 Сехета М. А. (Sekheta M. A.) 447
 Симоновић Д. М. 525
 Спиридоновић Д. Ч. 179
 Срданов В. И. 281
 Срданов Г. 561
 Станковић Б. С. 533
 Станковић Р. 581
 Станковић С. Ч. 729
 Сташић Јб. 631
 Стевић С. 333
 Стефановић М. 159, 243, 497, 615, 671
 Стојановић Д. Ђ. 703
 Стојаковић Ђ. Р. 309, 363
- Табаковић И. 409
 Тодић Ж. 237
 Тенц-Поповић М. 631
 Толић А. Ш. 223, 291
 Томашевић-Чановић М. Р. 219
 Трбојевић Ј. И. 249
 Трговица Т. С. 435
 Туфегџић П. 587
- Ђирић М. М. 195
 Ђирић-Магијевић Г. М. 339, 351
- Урошевић Д. М. 681
- Хајман В. В. 695
 Хајман Д. К. 695
 Херак Р. 561
 Хофман М. 417
 Хранисављевић Ј. 167
- Цанић В. Д. 223
 Цингара А. М. 223
- Чековић Ж. 409
- Шкрбић Б. Д. 291
 Шолаја Б. 671
 Шпителер М. (Spiteller M.) 321
 Шћепановић В. Ч. 303, 333
 Шушић М. В. 265

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

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

L'abonnement annuel à la revue est 50,00 \$ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga“, B. p. 36, YU-11001 Belgrade, Yougoslavie.

The Bulletin de la Société chimique Beograd publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian, and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 50.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga“. P. O. Box 36, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемјског друштва Београд“ публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Сlobодан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 50 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Югословенская книга“, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, YU-11001 Belgrade

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, 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. MIĆO, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ,
M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ,
V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VBLIČKOVIĆ

Editeur: Société chimique de Serbie 4, rue Carnegie, B. p. 462, YU-11001 Belgrade

САДРЖАЈ

*И. Аљачић-Шолаја, М. Браловић, Б. Шолаја и М. Стефановић: Оксидација стероида кисеоником у присуству диизобутилалуминијум хидрида (DIBAH)	671
*М. Д. Максимовић, К. И. Попов, В. Б. Милојковић и Д. М. Урошевић: Дигитална симулација таложена бакра пулсирајућом струјом	681
*М. Д. Максимовић, К. И. Попов и М. Г. Павловић: Механизам пораста храпавости електродне површине при галваностатском таложеноу метала на ротирајућој диск електроди	687
З. М. Павловић, Д. Н. Лошић, Д. К. Хајман и В. В. Хајман: Комплекси бакра(II) у алкалној отопини у присуству тартарат иона.	695
*Д. Ђ. Стојановић, В. Ј. Вајганд, М. Д. Ђурђевић и С. Д. Николић: Проучавање фосфатних једињења мангана и магнезијума методом атомско-апсорпционе ослобађајуће инхибиторске титрације	703
Р. П. Игов и М. Д. Јаређић: Кинетичко одређивање ултрамикро-количина Со(II) каталитичком оксидацијом 1,4-диоксмантрахинона водоникпероксидом	711
З. Петровић и Ц. Мешић: Упоредбе стварне и теоријске расподеле молекулских тежина код епоксидних смола	719
Љ. Д. Мајданац и С. Џ. Станковић: Приступачност и реактивност целулозе за хемијску прераду	729
Ј. Петровић и М. Богосављевић: Изналажење оптималних параметара тракастог уређаја за екстракцију типа Де Смет	737
Садржај књиге 44	745
Индекс аутора	749

* На страном језику

CONTENTS

I. Aljacija Solaja, M. Bralović, B. Šolaja, and M. Stefanović: Oxidation of steroids with oxygen in the presence of diisobutylaluminium hydride (DIBAH)	671
M. D. Maksimović, K. I. Popov, V. B. Milojković, and D. M. Urošević: Computer simulation of copper deposition by pulsating current	681
M. D. Maksimović, K. I. Popov, and M. G. Pavlović: Mechanism of electrode surface roughening in galvanostatic metal deposition on a rotating disc electrode	687
*Z. M. Pavlović, D. N. Lošić, D.K. Hajman, and V. V. Hajman: Copper(II) complexes in alkaline solution in the presence of tartrate ions	695
D. Đ. Stojanović, M. D. Đurđević, V. J. Vajgand, and S. D. Nikolić: Study of lanthanum and magnesium phosphate compounds by atomic absorption release titration	703
*R. P. Igov and M. D. Jaredić: Kinetic determination of ultramicro amounts of Co(II) by catalytic oxidation of 1,4-dioxanthraquinone with hydrogen peroxide	711
*Z. Petrović and D. Ž. Mešić: Comparison of the actual and theoretical molecular weight distributions in epoxy resins	719
*Lj. D. Majdanac and S. Č. Stanković: Accessibility and reactivity of cellulose for chemical processing	729
*J. Petrović and M. Bogosavljević: Parameters of a stripped extractor of the De Smet type	737
Contents of Volume 44	745
Author index	749

* In Serbo-Croatian with English abstracts

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд