
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>



hys. Sci.
2 D
1
577

GHDBAX 45 (1-2) (C 1-2 172 (1980)
YU-ISSN 017-0941

Српско хемичко друштво

DOCUMENTA CHEMICA JUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

BEOGRAD

КЊИГА 45 VOLUME

СВЕСКА 1-2 NO

PHYSICAL SCIENCE

APR 30 1980

LIBRARY



1980

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 Самоуправе интелектуалне 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

Редактори ове свеске: ДРАГУТИН ДРАЖИЋ и МИЛАН МИТРОВИЋ

Технички уредник: СТЕЈПАН 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. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Ј. ЛОРЕНЦИ, 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. ШЕЉАНОВИЋ

Издавач Српско хемичко друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11001 Београд

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
45 (1—2) (1980)

II ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ
О ХЕМИЈСКОМ ИНЖЕЊЕРСТВУ
И
XXII САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРБИЈЕ

★

2nd YUGOSLAV SYMPOSIUM
ON CHEMICAL ENGINEERING
and
22nd ANNUAL MEETING
OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY
January 16—19, 1980

НА
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКОМ ФАКУЛТЕТУ
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ
16—19. јануара 1980

**II ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ
О ХЕМИЈСКОМ ИНЖЕЊЕРСТВУ**

ИЗВОДИ РАДОВА

ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА

Р-1. ГАСИФИКАЦИЈА УГЉА И БИОМАСЕ

K. R. Westerterp

Twente Технички универзитет, Еншеде, Холандија

Гасификација угља и биомасе представља начин да се произведу сировине за низ хемијских производа и да се произведе гасовити преносник енергије. Гасовито гориво може да се произведе на једном месту у производњи великог обима за касније коришћење на великом броју различитих локација. Далеко најбоље развијен индустријски процес за гасификацију угља је Лурги процес. Он ће бити дискутован укратко. Много конкурентних процеса су у развоју, али су сви заостали у развоју за Лургијевим процесом. Приказани су принципи ових процеса. Два од ових процеса су детаљније дискутована:

- Шел-Копур-процес за гасификацију угља у великом обиму;
- Твенте-процес за гасификацију угља и биомасе у малом и средњем обиму.

Ова два процеса имају неке перспективне карактеристике које у будућности могу да им даду место у индустрији заједно са Лурги-процесом.

Р-2. МАТЕМАТИЧКИ И ФИЗИЧКИ МОДЕЛИ У ПРЕДВИЂАЊУ И КОНТРОЛИ ЗАГАЂЕЊА ВАЗДУХА

G. Ferraiolo

Хемијско-инжењерски одсек, Универзитет у Бенови, Италија

Технике моделирања су неопходан алат у хемијско-инжењерској пракси, а нарочито у подручју загађења ваздуха, због сложености феномена. Типови модела, математички или физички, који спадају у делатност хемијских инжењера су они који тесно повезују емисију и квалитет ваздуха кроз познавање понашања загађивача у атмосфери. Математички модели могу бити засновани на статистичкој анализи раније измерених података, или на „једначинама измене“ и гаусовским приступима опису транспортних процеса полутаната у атмосфери, или на крају на процени трошкова да би се постигла оптимална контрола емисије из одређеног извора. Физички модели су коришћени за симулацију неких аспеката поменутих процеса, репродукујући их на малим моделима у аеро-тунелима, резервоарима са водом или воденим каналима. Анализа ових техника моделовања је дата у односу на поузданост резултата, трошкове и време потребно за добијање резултата. Такође су дискутовани проблеми везани за прописе о заштити ваздуха и критеријуме њиховог спровођења.

Р-3. МЕМБРАНСКИ ПРОЦЕСИ У ХЕМИЈИ, ХЕМИЈСКОМ ИНЖЕЊЕРСТВУ И ЕНЕРГЕТИЦИ

М. Митровић

Технолошко-металурички факултет, Београд

Извршена је подела мембранских система према погонским силама, флуксевима, фазним или хемијским трансформацијама у мембрани, граничним величинама честица које пролазе кроз мембрану, материјалу и начину добијања, дебљини и структури мембрана. Мембрански процеси су подељени на сепарационе, енергетске и хемијске, а опрема је класификована према облику мембрана и типу апарата.

Формиран је општи модел мембранског сепарационог процеса са притиском или концентрацијом као погонском силом. На основу модела дискутовани су гасна дифузија, перм-испаривање, диализа, пиезодиализа, хиперфилтрација, ултрафилтрација и филтрација. Дефинисани су фактори који утичу на коефицијенте коришћења материјала које се сепаришу и енергије: пермеабилност, селективност и компресибилност мембране; концентрациона поларизација; притисци, флуксеви и однос пермеат-концентрат. Анализиране су могућности редног везивања сепарационих ћелија.

Показано је да алуминијумоксидне мембране добијене анодном оксидацијом имају специфичну структуру и карактеристике и да се могу користити за перм-испаривање, хиперфилтрацију и ултрафилтрацију. Дискутоване су методе модификовања површина и структуре ових мембрана. Приказана је могућност конверзије оксида у мембрани у $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и коришћења модификованих мембрана као проводника за Na-јоне. Индицирана је могућност употребе алуминијумоксидних мембрана за имобилизацију ензима.

Уведен је нови појам двојне мембранске сепарације са мембранама супротних карактеристика у истој ћелији. Моделиран је хиперфилтрациони и ултрафилтрациони двојни систем и показани ефекти уштеде енергије и елиминације концентрационе поларизације као негативног фактора. Дате су шеме везивања двојних сепарационих система у батерију. Приказани су резултати испитивања двојног ултрафилтрационог раздвајања емулзије и двојног хиперфилтрационог раздвајања смеша алкохола. Анализиран је нови мембрански екстакциони систем мешач — двојни ултрафилтар.

Дат је преглед коришћења мембранских процеса у енергетици и анализирана могућност изградње осмотских централа.

СЕКЦИЈА I. ТЕОРИЈСКИ АСПЕКТИ ХЕМИЈСКОГ ИНЖЕЊЕРСТВА

НИ-I-1. ПРЕНОС КОЛИЧИНЕ КРЕТАЊА И ТОПЛОТЕ ПРИ СТРУЈАЊУ ДВОФАЗНОГ ФЛУИДА У КАНАЛУ

А. Јаковенко

Дњепропетровски универзитет, Дњепропетровск, СССР

Разматран је проблем одређивања поља брзина и температура, размена количине кретања и топлоте, као и закона кретања граница фаза течности и паре при њиховом струјању у вертикалном каналу. Испитан је утицај Галилејовог критеријума на пренос количине кретања и топлоте, и формирање аксијалних градијента температуре при супротном току течне и парне фазе.

НИ-I-2. ПРИМЕНА REDLICH—KWONG-ОВЕ ЈЕДНАЧИНЕ СТАЊА СА ТЕМПЕРАТУРНО ЗАВИСНИМ ПАРАМЕТРИМА НА ИЗРАЧУНАВАЊЕ ТОПЛОТНИХ КАПАЦИТЕТА ЧИСТИХ СУПСТАНАЦИ

Б. Ђорђевић, А. Михајлов-Дудуковић и С. Јовановић

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

У овом раду параметри Redlich—Kwong-ове једначине стања су корелисани у функцији редуковане температуре. Температурне зависности Ω_a и Ω_b је одређена по методи која је претходно предложена [Chem. Eng. Sci., 32, 1103 (1977)]. Четири корелациона модела за параметре су укључени у разматрање. Илустративни примери су дати на израчунавању топлотних капацитета чистих гасова. Добијени резултати за угљенмоксид и амонијак су упоређени са резултатима које даје оригинална Redlich—Kwong-ова једначина и нашим истраживањима која су претходно објављена [Adv. Ser. Sci. (Proc. Symp.), Трст, 1978; Chem. Eng. Sci., in press 1979.].

НИ-I-3 ПРЕДСКАЗИВАЊЕ ТЕРМОДИНАМИЧКИХ ВЕЛИЧИНА РАВНОТЕЖЕ ПАРА-ТЕЧНОСТ МОДИФИКАЦИЈАМА REDLICH— KWONG-ОВЕ ЈЕДНАЧИНЕ СТАЊА ЗА ЈЕДНОКОМПОНЕНТНЕ СИСТЕМЕ

А. Михајлов Дудуковић и М. Стевановић

Технолошки факултет, Нови Сад

У раду је систематски проверена могућност предсказивања молских запремина засићених фаза, напона пара, коефицијената фугацитета засићених фаза, ентропије и енталпије испаравања преко Redlich—Kwong-ове једна-

чине стања и њених модификација по Wilson-у, Soave-у, Kato-у са сарадницима, Hamam-у са сарадницима и по Грабовском. Анализа је извршена за 13 чистих супстанци: аргон, метан, етан, пропан, бутан, хептан, октан, изопетан, етилен, пропилен, водониксулфид и амонијак у области равнотеже пара-течност, у опсегу редуковане температуре од 0,441 до 0,986 и опсегу редукованог притиска од 0,0002 до 0,902. На основу анализе свих добијених резултата, за предсказивање величина засићене течне фазе, као и за предсказивање енталпија и ентропија испаравања утврђена је предност модификације Хамама и сарадника, док за предсказивање величина засићене парне фазе резултати модификација Катоа и сар., а затим и Грабовског, као и Soave-а, најбоље корелишу експерименталне вредности.

НИ-1-4. КОРЕЛИСАЊЕ ПОДАТАКА ИЗОТЕРМИЈСКЕ РАВНОТЕЖЕ ТЕЧНОСТ — ПАРА ЗА СИСТЕМ МЕТАНОЛ — 1,4 ДИОКСАН

В. Валент

Технолошко-механуришки факултет, Београд

Помоћу дво- и тропараметарских модела (Wilson, Margules, van Laar, Scatchard-Hamer) проверава се погодност корелисања експерименталних података изотермијске равнотеже течност-пара. Равнотежни подаци (p, x, y) одређени су на температурама 35°, 50° и 60 °С у апаратури са рециркулацијом фаза. Квалитет репродуктивности података праћен је преко стандардне девијације апроксимације (СДА). Добивени резултати показују да су одступања између састава парне фазе (Δy) за све моделе испод границе експерименталне грешке. Насупрот томе одступања у притиску већа су од експерименталне грешке. Најмање вредности СДА добивене су у двопараметарским моделима Wilson-а, Margules-а и van-Laar-а.

НИ-1-5. ИЗРАЧУНАВАЊЕ КОЕФИЦИЈЕНАТА ФУГАЦИТЕТА КОМПОНЕНАТА У БИНАРНОЈ СМЕШИ МЕТАН-ПРОПАН ПРЕКО РАЗЛИЧИТИХ МОДЕЛА REDLICH—KWONG-ОВЕ ЈЕДНАЧИНЕ СТАЊА И

С. Шербановић, Б. Ђорђевић, С. Терић и Д. Грозданић

Технолошко-механуришки факултет, Београд

У овом раду су коефицијенти фугацитета компонената у бинарној смеси израчунати коришћењем више модела Redlich—Kwong-ове једначине стања. Испитиван је систем метан-пропан у опсегу температура од 277,60 К до 510,86 К и за притиске од 1379 kPa до 68948 kPa. Добивени резултати су упоређени са одговарајућим експерименталним вредностима, које су одређене из експерименталних P-v-T података испитиване смеше.

НИ-1-6. ИЗРАЧУНАВАЊЕ РАВНОТЕЖНОГ САСТАВА ПАРНЕ ФАЗЕ КОРИШЋЕЊЕМ НУМЕРИЧКЕ МЕТОДЕ ОРТОГОНАЛНЕ КОЛОКАЦИЈЕ

М. Михајловић, Б. Ђорђевић, Д. Грозданић, С. Шербановић и А. Тасић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

У овом раду је примењена нумеричка метода ортогоналне колокације на израчунавање равнотежног састава парне фазе код изотермске равнотеже пара-течност неких бинарних система. Овај поступак укључује одређивање допунске Gibb-ове слободне енергије. За одређивање коефицијентата фугацитета парне фазе коришћена је Redlich—Kwong-ова једначина стања. Као пример је дат прорачун за бинарне смеше: угљендиоксид-етан, угљендиоксид-пропан, етан-пентан, етан-пропилен и метан-пропан.

НИ-1-7. КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ФАЗНЕ РАВНОТЕЖЕ ТЕЧНО-ТЕЧНО СИСТЕМА: ТРИМЕТИЛФОСФАТ-АРОМАТИ-ПАРАФИНИ

З. Максимовић, А. Толић, М. Совиљ и Г. Лалић

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, Винча и Институт за њејрохемију, Јас, нафту и хемијско инжењерство, Нови Сад

У раду су приказани резултати одређивања фазне равнотеже вишекомпонентног система: триметилфосфат-аромати-парафини на температурама 40, 50, 60 и 70 °С, а при повишеном притиску. Подаци за спојне линије су одређивани методом анализе уравнотежених фаза а за бинодалну линију методом замаглења. Резултати одређивања су приказани помоћу фазних дијаграма, дијаграма раздвајања и дијаграма селективности. Добијени резултати фазне карактеризације су упоређивани са резултатима добијеним при раздвајању исте смеше аромати-парафини другим растварачима.

НИ-1-8. ПРЕДСКАЗИВАЊЕ УТИЦАЈА СИНТЕЗНИХ УСЛОВА НА ОСНОВНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ПОЛИТИЛЕНА НИСКЕ ГУСТИНЕ

В. Богдановић, А. Тасић и Б. Ђорђевић

Хемијска Индустрија „Панчево“, Панчево и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Коришћењем теорије слободних запремина полимерних система предсказан је утицај температуре, притиска и степена конверзије на вредност средње бројне и тежинске молекулске тежине полиетилена ниске густине. Прорачун је извршен за услове који одговарају индустријским условима настајања полиетилена под високим притиском. На бази добијених резултата могуће је извршити оптимизацију процеса, са гледишта побољшања оних особина насталог полимера, које су битне за прераду и разне врсте примене. Најзад, добијени резултати су упоређени са литературним подацима и добијена су добра слагања, посебно на вишим притисцима.

НИ-1-9. КРИТИЧКА ПРОВЕРА МЕТОДА ЗА ПРЕДСКАЗИВАЊЕ МУТУАЛНИХ КОЕФИЦИЈЕНАТА ДИФУЗИЈЕ У БИНАРНИМ АСОСОВАНИМ ТЕЧНОСТИМА КОРИШЋЕЊЕМ ПОДАТАКА ЗА СИСТЕМ АЦЕТОН-ЦИКЛОХЕКСАН НА 25 °С

А. Тасић, Б. Ђорђевић, С. Шербановић, и Д. Грозданић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

У раду су проверене методе које су предложили Haluska и Colver, Ratabun и Babb и Sanchez и Clifton, коришћењем података за систем ацетон-циклохексан на 25 °С, добивених у овом раду. Овај систем је погодно користити при тестирању имајући у виду његове структурне карактеристике а посебно његово неидеално понашање. Показано је да све методе зависе од вредности коефицијената дифузије за бесконачна разблажења а нарочито од термодинамичког фактора $\beta = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln r} + 1 \right)$ који одражава све грешке начињене при мерењима података за равнотежу пара-течност. Може се закључити, на основу резултата ових истраживања, да процедура предложена од стране Sanchez-а и Clifton-а има значајну предност над другим методама које су провераване.

НИ-1-10. НОВИ ТИП АПАРАТУРЕ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ ВОЛУМЕТРИЈСКИХ ОСОБИНА ГАСОВА

Н. Радојковић, А. Тасић, Б. Ђорђевић, Д. Грозданић и Д. Малић

Технички факултет, Ниш и Технолошко-металуршки факултет, Београд

У овом раду је описан нови тип апаратуре за одређивање волуметријских особина гасова. Тестирани су волуметријски подаци ваздуха и пропилена. Опсег притиска тестираних супстанци је био: за ваздух од 1 до 50 бар, а за пропилен од 1 до 12 бар. Релативна одступања израчунатих притисака помоћу Redlich—Kwong-ове и Beattie—Bridgeman-ове једначине од експерименталних за ваздух (испод 0,4%) и израчунатих притисака коришћењем Benedict—Webb—Rubin-ове једначине (одступања испод 0,08%) указују на изванредно добро корелисање испитиваних супстанци.

НИ-1-11. НАНОШЕЊЕ ЊУТНОВСКИХ ТЕЧНОСТИ НА КОСЕ ПОВРШИНЕ

М. Н. Текић и С. Јовановић

Технолошки факултет, Нови Сад

Наношење течних превлака на површине је процес који се среће у многим индустријама. Индустријске примене, међутим, често укључују кретање површина под углом. У овом раду је из једначине кретања граничног слоја изведен израз који омогућује предвиђање дебљине филма као функције физичких особина флуида и угла извлачења. Дати су нумерички примери који илуструју утицај појединих параметара на дебљину филма.

НИ-1-12. ТАЛАСНИ ТОК ТАНКОГ ФИЛМА ПСЕУДОПЛАСТИЧНЕ ТЕЧНОСТИ У ПРИСУСТВУ ГАСНЕ СТРУЈЕ

М. Н. Текић и М. Митровић

Технолошко-механички факултет, Београд

Ток течног филма у присуству гасне струје се веома често среће у индустријској пракси, али се већи део од бројних радова о овом проблему бави њутновским течностима, мада се филмови неџутновских течности користе у многим практичним случајевима. У овом раду је аналитички анализиран утицај паралелног тока гаса на карактеристике таласног тока псеудопластичног течног филма. Изабране су псеудопластичне течности јер су оне у практичним проблемима уобичајене неџутновске течности.

НИ-1-13. УТИЦАЈ СТЕРЕОХЕМИЈСКИХ ФАКТОРА НА МОДЕЛУ ТЕЧЕЊА АКРИЛАТНИХ ЕМУЛЗИЈА

Ф. Поповска, Р. Кипријанова, М. Брајовић, В. Најденова и Л. Жежова

Технолошки факултет, Скопје

Познавање реолошких карактеристика полимерних система са различитим саставима, морфологијама, молекуларним масама и дистрибуцијама молекуларних маса, даје могућност научног стварања и правилног избора оперативних услова за компјутерско вођење и контролу производње и прераду истих. У ту сврху, направљена је серија синтеза акрилатних емулзија типа RM — MMA са променом радикала R. За синтетизоване емулзије испитиване су криве течења τ — γ и аномалије вискозитета у функцији силе смицања τ односно брзине деформирања $\dot{\gamma}$. Од експерименталних резултата направљен је покушај да се нађе аналитички облик кривих течења. Интензитет и облик кривих течења говоре за утицај стеричких фактора на понашање система у пољу деформација.

НИ-1-14. НЕСТАЦИОНАРНО СТРУЈАЊЕ НЕЏУТНОВСКИХ ТЕЧНОСТИ У КАНАЛУ

А. Јаковенко

Дњепропетровски Универзитет

Дати су резултати реолошког испитивања нестационарног струјања неџутновских флуида типа Шведов—Бингам у каналима кружног и правоугаоног пресека. На бројним примерима је показан утицај параметра Сен—Венан—Иљушин и бездимензионог пада притиска на распоред брзина и положај границе између вискозног граничног слоја и језгра тока.

HI-I-15. DJELOVANJE VALOVITE MEĐUFAZNE POVRŠINE NA PAD TLAKA PRI DVOFAZNOM STRUJANJU U CIJEVIMA

Ž. Olujić

Tehnološki fakultet, Zagreb

Kod valovitog dvofaznog strujanja u cijevima plinovita faza struji omeđena s gornje strane stijenkom cijevi i s donje strane kapljevinom, koja se giba sporije u odnosu na plinovitu fazu. U ovom radu se promatra model vladanja pada tlaka plinovite faze, temeljen na pojednostavljenoj fizičkoj predodžbi valovitog dvofaznog strujanja u cijevima. Odgovarajućom jednadžbom, u koju se uvrstilo eksperimentalno određene karakteristične dimenzije valovite međupovršine, dobilo se vrijednosti pada tlaka koje se dobro slažu s eksperimentalno dobivenim vrijednostima pada tlaka valovitog dvofaznog strujanja.

HI-I-16. ODVAJANJE GRANIČNIH SLOJEVA OD CIJLINDRA PRI MALIM REJNOLDSOVIM BROJEVIMA

S. Končar-Burđević i A. Tučević

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Проучавање одвајања граничних слојева при малим Рејнолдсовим бројевима ($Re_d < 200$) је врло тешко, пошто се ради о ефектима слабих енергија који га прате. Зато, колико је нама познато, има мало оваквих истраживања. Адсорпциона метода за проучавање преноса масе и струјања флуида, може при овоме да пружи изузетну помоћ, пошто је мерна енергија потребна за истраживање њоме занемарљиво мала. У нашим истраживањима испитива смо области Рејнолдсових бројева, рачунатих преко пречника цилиндра, од $Re_d = 200$ до $Re_d = 30$; цилиндар је имао коначну висину, $h = 12$ cm, пречника $d = 2,5$ cm, а брзина воденог раствора метиленско-плавог од $w = 0,8$ cm/s до $w = 0,12$ cm/s. Захваљујући продуженом излагању адсорпције, добили смо довољно издиференциране хроматограме; тако смо могли да идентификујемо поједине зоне одвајања граничних слојева и да их интерпретирамо. Продискутовани су резултати и с обзиром на евентуални утицај осцилација апаратуре и распореда брзина у каналу у коме смо радили.

HI-I-17. PRISILNA KOALESCENCA SEKUNDARNIH DISPERZIJA NA VLAKNATIH SLOJH

J. Golob, V. Grilc in R. Modic

Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Ljubljana

Za ločitev manjše množine disperzne faze v obliki zelo finih kapljic, porazdeljenih v zvezni fazi, je zelo uveljavljen postopek pretakanja sekundarne disperzije skozi sloj stisnjenih drobnih vlaken iz naravnega ali umetnega materiala. Za merjenje učinkovitosti takih slojev se uveljavlja koncept kritične hitrosti toka, tj. povprečne hitrosti toka disperzije skozi sloj, pri kateri le-ta začne disperzno fazo prepuščati nekoalescirano. Avtorji so preiskovali vpliv debeline sloja steklenih vlaken L , povprečno hitrost toka disperzije U in snovnih lastnosti dvofaznega tekočega sistema na kvaliteto delovanja koalescerja in določili ustrezne kritične

hitrosti ločitve pri raznih pogojih. Najprej so ugotovili zvezo med omenjenimi spremenljivkami za sistem voda (disperzna faza) — kerosen, pri katerem so spreminjali medfazno površinsko napetost γ z dodatki tenzida. Zvezo so za preiskano območje spremenljivk podali v obliki dimenzijske enačbe (SI enote):

$$U_{\text{krit}} = 2 \times 10^7 \gamma^{4,0} L^{1,67}$$

Delo so nadaljevali z naravnimi sistemi, kjer so zvezno fazo predstavljala različna organska topila (čisti kerosen, butilacetat, etilacetat, butanol) ter ugotovili podobno zvezo:

$$U_{\text{krit}} = 387 \gamma^{1,37} L^{0,97}$$

Očito je, da medfazna napetost poleg debeline sloja bistveno vpliva na dopustni pretok disperzije. Ostale lastnosti snovnega sistema kot viskoznost faz in njuna razlika v gostoti pa nimajo opaznega vpliva v preiskanem območju. Vpliv povprečne debeline kapljic v disperziji pri vstopu v sloj ima določen vpliv, medtem ko vpliv debeline vlaken še ni bil preiskan.

НИ-I-18. УТИЦАЈ МАКРОХРАПАВОСТИ ПОВРШИНЕ НА ПРЕНОС ТОПЛОТЕ ПРИ СТРУЈАЊУ ИЗМЕЂУ ДВЕ ПАРАЛЕЛНЕ ПЛОЧЕ

Д. Милојевић

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

У раду су дати резултати експерименталног истраживања прелаза топлоте са ваздуха који струји између паралелне плоче, од којих је једна потпуно покривена челичним куглицама. У раду су дати и резултати експеримената за коефицијент прелаза топлоте на глатку плочу, а извршена је и теоријска провера резултата за глатку плочу апроксимативним решењем једначине температурског граничног слоја у интегралном облику. Резултати показују да храпавост знатно доприноси интензификацији преноса топлоте. За испитивање куглице пречника 3,92—6,74 mm коефицијенти прелаза топлоте су за око 90% већи него за глатку плочу.

НИ-I-19. РАЗМЕНА ТОПЛОТЕ ЗРАЧЕЊЕМ У АПСОРПЦИОНОЈ СРЕДИНИ

М. Новаковић, М. Ђурић и Љ. Брдарих

Применом Monte Carlo методе насумичне емисије зрака решен је проблем одређивања фактора облика између две црне, коначне, паралелне површине (дефинисане аналитички или табеларно), међусобно раздвојене изотропним гасом са апсорпционим својствима као доминантном карактеристиком.

HI-I-20. GLOBALNI EFEKTIVNOSTNI FAKTOR V KAPALNEM REAKTORJU

S. Pavko in J. Levec

Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza Edvarda Kardelja, Ljubljana

V kapalnem reaktorju so delci katalizatorja lahko le delno omočeni. Ker je na neomočenem delu površine koncentracija plinskega (limitnega) reaktanta večja, se tudi globalna reakcijska hitrost z zmanjšanjem omočenega dela površine veča. Če predpostavimo uniformno koncentracijo limitnega reaktanta v plinski fazi, lahko globalno reakcijsko hitrost izrazimo s produktom konstante kemijske reakcije, koncentracije limitnega reaktanta v plinski fazi in globalnega efektivnostnega faktorja. Tega lahko napovemo s pomočjo modela delne omočitve. Ob znani konstanti hitrosti kemijske reakcije in odvisnosti globalne reakcijske hitrosti od koncentracije limitnega reaktanta v plinski fazi ga lahko določimo tudi eksperimentalno. Merili smo globalno reakcijsko hitrost katalitske oksidacije SO_2 na aktivnem oglju v prisotnosti vode pri 20°C in 1 atm. Razvili smo tudi model delne omočitve za napoved globalne reakcijske hitrosti oziroma globalnega efektivnostnega faktorja. Primerjava eksperimentalnih in napovedanih rezultatov kaže na uporabnost modela delne omočitve. Edini parameter, ki ga je potrebno primerno izbrati je vrednost omočenega dela površine. Njegova vrednost za uporabljene velikosti delcev in pretoke tekoče faze znaša $f = 0.75$.

HI-I-21. EFEKTIVNOSTI FAKTORJI V KAPALNEM REAKTORJU ZA REVERZIBILNE REAKCIJE N-TEGA REDA

A. Lakota in J. Levec

Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza Edvarda Kardelja, Ljubljana

V kapalnem reaktorju zunanja površina katalizatorskih zrn navadno ni vsa omočena, zato se v zrni formira koncentracijski profil, ki je odvisen od oddaljenosti od površine in deleža omočitve zunanje površine. V takih primerih konvencionalne rešitve za efektivnostne faktorje ni uporabne. Globalni efektivnostni faktor, ki je definiran na osnovi pogojev v glavni masi tekočine in ne s pogoji na površini zrna, je za delno omočeno zrno mogoče izračunati le z zamudnim numeričnim reševanjem robnega problema. V pričujočem prispevku je za zrna kroglaste oblike in reakcije 1., 1/2. in 2. reda, ko se limitni reaktant nahaja v plinasti ali kapljevinski fazi, prikazana razlika med aproksimativno in numerično rešitvijo. Rezultati kažejo, da so razlike majhne ($\sim 1\%$) pri nizkih ($< 0,2$) in večje (okoli 5%) pri višjih (> 2) vrednostih Thiele-jevega modula. V vmesnem območju znašajo razlike do 15% .

HI-I-22. ОДРЕЂИВАЊЕ КИНЕТИЧКИХ ПАРАМЕТАРА РЕАКЦИЈЕ ХЕТЕРОГЕНЕ КАТАЛИТИЧКЕ ОКСИДАЦИЈЕ АМОНИЈАКА У ПРЕЛАЗНОЈ И ДИФУЗИОНОЈ ОБЛАСТИ

С. Јоксимовић-Тјапкин, Н. Благојевић и М. Митровић

Технолошко-машински факултет, Београд

Испитивана је кинетика каталитичке оксидације амонијака на површини електрично загрејаног ротирајућег диска, начињеног од легуре платине са 10% ренијума, у стационарним условима. Полазећи од топлотног

биланса реакционе површине одређиване су брзине реакције оксидације амонијака у смеши са ваздухом, у зависности од концентрације и температуре. Зависност брзина реакције — температура је показала да се овај хетерогени процес у условима експеримената претежно одигравао у прелазној и дифузионој области. Једнако-доступност површине ротирајућег диска у ламинарној области омогућила је израчунавање концентрације амонијака на реакционој површини и одређивање стварних кинетичких параметара хетерогене каталитичке оксидације амонијака у условима великих градијената температуре и концентрације.

HI-I-23. КАЛОРИМЕТРИЈА КАО МЕТОДА ЗА ИЗУЧАВАЊЕ КИНЕТИКЕ РАСТВОРАЊА

Р. В. Стевановић, С. К. Миловић и М. М. Копечни

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

У раду је описана могућност примене калориметрије за праћење кинетике растварања. Примењен је квази-адијабатски калориметар диференцијалног типа конструисан у нашој Лабораторији. На пример растварања шећера, калијум хлорида и натријум хлорида у води, при 298 К, показана је могућност примене оваквих једноставних калориметара за одређивање константи брзине растварања. Испитан је утицај брзине мешања (од 70—470 обрт./min) на кинетику растварања поменутих једињења. Такође је показано како се експериментални подаци добијени у непроточном суду са мешањем (калориметру) могу користити за пројектовање континуалних процеса растварања.

HI-I-24. KINETIKA HIDRIRANJA BENZENA NA Ni—Al₂O₃ KATALIZATORU. TROVANJE KATALIZATORA

Z. Gomzi i S. Zrnčević

Tehnološki fakultet, Zagreb

Trovanje Ni—Al₂O₃ katalizatora u reakciji hidriranja benzena istraženo je u diferencijalnom cijevnom reaktoru. Eksperimentalni rezultati slažu se s kinetičkim modelom za paralelnu deaktivaciju $A \xrightarrow{k} B + P$. Na osnovi tog modela izračunate su konstante deaktivacije za različite temperature, $k_d(100^\circ) = 0,38 \text{ h}^{-1}$, $k_d(130^\circ) = 0,43 \text{ h}^{-1}$ i $k_d(144^\circ) = 0,46 \text{ h}^{-1}$. Trovanjek atalizatora objašnjava se nastajanjem niza međuprodukata koji blokiraju aktivna mjesta na površini katalizatora. Ovakav zaključak izveden je iz predloženog mehanizma reakcije hidriranja.

HI-I-25. МАТЕМАТИЧКА И ФИЗИЧКА ИНТЕРПРЕТАЦИЈА ПРОМЕНЕ БРЗИНЕ ЈОНСКЕ ИЗМЕНЕ У ФУНКЦИЈИ ВРЕМЕНА И ЗАПРЕМИНСКОГ ПРОТОКА ЗА СИСТЕМ MoHCl — AMBERLITE XE — 100

М. Брајовић и В. Најденова

Технолошки факултет, Скопје

Праћењем кинетике јонске измене при различитим запреминским протоцима напојне струје и математичком интерпретацијом добивених резултата добивене су једначине које омогућују праћење броја равнотежних подова у функцији запреминског протока и времена.

HI-I-26. MODELIRANJE I IDENTIFIKACIJA PARAMETARA MODELA REAKTORA ZA DEHIDROGENACIJU ETILBENZINA U STIREN

E. Beer i D. Lukec

INA — Organsko kemijska industrija, Zagreb

Postavljen je kinetički jednodimenzionalan model stacionarnog stanja za reaktor sa fiksnim slojem katalizatora. Model obuhvaća 6 kemijskih reakcija:



iz kojih se računa bilanca mase sa kinetičkim jednadžbama uz učešće konstanti brzina reakcije, konstante ravnoteže i parcijalnih tlakova sudionika reakcija. Bilanca topline računa se iz toplina reakcija i konverzija a za proračun pada tlaka koriste se Ergunova jednadžba. Analizom parametara modela i raspoloživih podataka za njihove brojčane vrijednosti problem identifikacije sveden je na određivanje frekvencionih faktora u Arrheniusovim izrazima za konstante brzina reakcija. Njihovo određivanje izvedeno je na osnovu podataka iz pogona koristeći Rosenbrockov postupak za traženje ekstrema funkcije cilja. Funkcija cilja je postavljena u obliku sume kvadrata razlika zadanih i računanih konverzija pojedinih reakcija. Radi međusobne ovisnosti kemijskih reakcija najbolji rezultati su postignuti postepenim određivanjem parametara po grupama: I. reakcije 1, 2 i 3; II. reakcije 4 i 5 i III. reakcija 6.

HI-I-27. СИМУЛАЦИЈА ПРОЦЕСА ХЕТЕРОГЕНЕ КАТАЛИТИЧКЕ ОКСИДАЦИЈЕ АМОНИЈАКА НА АНАЛОГНОМ РАЧУНАРУ

Г. Поповић, С. Јоксимовић-Тјапкин и Н. Благојевић

Технолошко-металушки факултет, Београд

Нестационарни процес каталитичке оксидације амонијака на површини ротирајућег диска начињеног од легуре платине и родијума симулиран је на аналогном рачунару. Пошло се од математичког модела овог процеса који чини диференцијална једначина добијена постављањем топлотног биланса, тј.:

$$C_p \rho \frac{dT}{dt} = q_e + A e^{-E/RT} C^n \Delta H_R - G(T)$$

Вредности сталних параметара једначине узети су из експеримената извођених у стационарним условима. Кинетички параметри су приликом симулације овог процеса претпостављани. Упоредивање добијених резултата са експерименталним кривама омогућило је да се одреде стварни кинетички параметри.

НИ-1-28. СТОХАСТИЧКО МОДЕЛОВАЊЕ ПРЕНОСА МАСЕ**Ж. Лазић и Д. В. Вуковић***Војнотехнички институт, Београд и Технолошко-металуршки факултет, Београд*

У раду су приказани резултати испитивања преноса масе при адсорпцији фенола из воденог раствора активним угљем у лабораторијском адсорберу са експандованим фонтанско-флуидизованим слојем адсорбента. Експерименти су статистички планирани, а обрада резултата обављена је статистичком анализом. Добијен је стохастички модел адсорпције за испитивани систем у облику критеријалне једначине који може да послужи као основа за пројектовање адсорбера већих размера (scale-up).

НИ-1-29. ПРОГРАМ ЗА МОДЕЛОВАЊЕ НЕПРЕКИДНИХ СИСТЕМА И ЊЕГОВ ОДНОС ПРЕМА ПРОГРАМИМА ЗА АНАЛОГНИ РАЧУНАР**Г. Поповић, Ј. Савковић-Стевановић и Д. Грозданић***Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Ова два система програмирања упоређивана су са више тачака гледишта. *Прво*: CSMP је посматран као наставак програмирања за аналогни рачунар у случајевима кад реализација програма на њему није могућна услед недостатка елемената или немогућности постављања размера на рачунару. У вези са тим упоређивани су потреба за елементима аналогног рачунара са потребом за интерном меморијом и код дигиталног рачунара. *Друго*: упоређивана је лакоћа „on-line“ експериментисања на ова два начина, и то у виду промене бројних вредности параметара и почетних услова проблема који се симулира.

НИ-1-30. МАТЕМАТИЧКИ МОДЕЛ КОЛОНЕ ЗА КОНТИНУИРАНО ДОБИВАЊЕ БЕНЗИЛ ХЛОРИДА**М. Брајовић и Д. Јанкуловска***Технолошки факултет, Скопје и Хемијска фармацеушка козметичка индустрија, Скопје*

Описан је један нов технолошки поступак за континуирано добивање бензил хлорида у једној посебно конструираној колони са пуњењем у којој се паралелно одвијају два процеса, хемијске реакција међу почетним компонентама (толуол и хлор) и сепарација продуката дестилацијом. Изведене су основне једначине за материјални и енергетски биланс, равнотежне односе и хемијску кинетику, са којима је дефиниран математички модел дате колоне. Користећи експериментално добијене резултате за температурни градијент по дужини колоне, како и стање протока на улазу и излазу колоне и решавајући систем једначина којим је дефинисан модел, добиле би се кречне вредности за температурни, концентрацијски и проточан градијент по дужини колоне. Тиме би био одређен оптимални режим рада.

HI-I-31. НЕКИ АСПЕКТИ ПРОУЧАВАЊА РАСТА ЗРНА У ХЕТЕРОГЕНИМ СИСТЕМИМА ПРИМЕНОМ НУМЕРИЧКОГ МЕТОДА

З. С. Николић и М. М. Ристић

Електронски факултет Универзитета у Нишу и Институт техничких наука САНУ, Београд

Раст зрна у хетерогеним системима представља веома важан процес за добијање нових материјала. Различити механизми који доводе до раста зрна су, међутим, још увек недовољно разјашњени. Проучавање раста зрна се у највећем броју случајева огледа у директном преношењу законитости добијених на модел системима на реалне системе. За приближно одређивање раста зрна потребно је најпре увести извесна упрошћења, што у ствари значи нужно коришћење модела кугла-раван. У овом раду је, за моделе просте геометрије, описан транспорт материјала кроз течну фазу и проучаван раст зрна применом нумеричког метода.

HI-I-32. МОГУЋНОСТИ КОМБИНОВАЊА ДВА ПРОГРАМСКА ЈЕЗИКА У ХЕМИЈСКО-ИНЖЕЊЕРСКИМ ПРОРАЧУНИМА

П. Стајчић и Г. Поповић

Технолошко-металуришки факултет, Београд

Већина истраживања и прорачуна у хемијском инжењерству захтева обраду великог броја нумеричких података. Пошто различити програмски језици располажу различитим могућностима начина организације и обраде датотека са подацима, то смо ради бољег искоришћења меморије и машинског времена, решење потражили у комбинацији два програмска језика за решавање једног специфичног задатка. Искористили смо могућности програмског језика RPG у организовању индекс-секвенцијалних датотека и њиховој обради, а са друге стране предности FORTRAN-а за сам прорачун.

HI-I-33. DOBIVANJE POLAZNIH PROFILA TEMPERATURE I PROTOKA PLINA PRI EGZAKTNOM PRORAČUNAVANJU KOLONA ZA APSORPCIJU UGLJIKOVODIKA

Ž. Olujić i V. Janeš

Tehnološki fakultet, Zagreb

Analiza poznatih postupaka proračunavanja apsorpcijskih kolona je pokazala da ti postupci kao polazne vrijednosti proračuna upotrebljavaju proizvoljno zadane vrijednosti temperatura, protoka plina i sl. Taj nedostatak je uklonjen ovim radom, gdje se prikazuje jednostavan postupak koji omogućuje izravno dobivanje približno točnih profila temperature i protoka plina, potrebnih za brzo i pouzdano proračunavanje kolona za apsorpciju ugljikovodika. Ovaj za primjenu jednostavni iteracijski postupak odlikuje se, kako se pokazalo u svim promatranim slučajevima, brzom i stabilnom konvergencijom.

НП-1-34. РАЗВИЈАЊЕ МАТЕМАТИЧКИХ МОДЕЛА ЗА СИМУЛИРАЊЕ НЕИДЕАЛНЕ ДИСКОНТИНУАЛНЕ ДЕСТИЛАЦИЈЕ**Ј. Савковић-Стевановић, Г. Поповић и Д. Симоновић***Технолошко-металуришки факултет, Београд*

У раду су развијени и модификовани математички модели за симулирање нестационарне дестилације са узимањем у обзир неидеалне термодинамичке равнотеже. Приказани су и проверени алгоритми према моделима Rose-а, Wisniak-а и Moonshine-а на неколико карактеристичних система. Добивени резултати су поређени са резултатима прорачуна добивеним при идеалној термодинамичкој равнотежи и са експерименталним подацима. Испитиван је ефекат задржавања на егзактност развијених модела.

СЕКЦИЈА II. ОСНОВНЕ ОПЕРАЦИЈЕ И ПРОЦЕСНА ОПРЕМА

II-II-1. ВИШЕФАЗНИ СИСТЕМИ ФЛУИД-ЧВРСТЕ ЧЕСТИЦЕ. ТЕОРИЈА И ПРИМЕНА

Д. В. Вуковић, Г. Вуњак-Новаковић и Ц. Е. Хаџисмајловић

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

Приказани су резултати теоријских и експерименталних истраживања механике двофазних и трофазних флуидизованих, фонтанских и фонтанско-флуидизованих система, испитивања преноса масе при јонској измени и реактора са фонтанским и фонтанско-флуидизованим слојем, обављених у току протеклих година на Технолошко-металуршком факултету у Београду. Разматране су могућности примене развијених и испитиваних система у појединим областима хемијског инжењерства.

II-II-2. NAČRTOVANJE KOLONE ZA AZEOTROPSKO DESTILACIJO

J. Golob, V. Grlic, K. Haile, M. Kopač in T. Recelj

*Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani
in Tovarna zdravil Krka, Novo mesto*

Azeotropski destilacijo uporabljamo predvsem za ločitev zmesi, katerih komponente kemijsko niso podobne in imajo temperaturo vrelišča preblizu skupaj. Komponenti binarnega azeotropa ločujemo s formiranjem ternarnega azeotropa z minimumom vrelišča. Ternarni azeotrop dobimo na vrhu kolone, čisto komponento binarnega azeotropa pa kot produkt dna kolone.

Teoretično število prekatov izganjalnega in rektifikacijskega dela kolone smo določili z računom od prekata do prekata. S pomočjo enačb 1 in 2 smo, računajoč od dna in vrha kolone, določili prekat, ko se razmerje deležev dveh komponent malo razlikuje od razmerja deležev istih komponent v napajalni zmesi. Ravnotežje med parno in tekočo fazo smo računali z enačbo 3. Za izračun aktivnostnega koeficijenta smo uporabili model UNIQUAC za izračun parnega tlaka pa Antoinovo enačbo.

$$x_{i(m+1)} = Q^{-1} Y_{i(m)} + (1 - Q^{-1}) x_{iB} \quad (1)$$

$$x_{i(n+1)} = \left(\frac{R+1}{R + \frac{Pr}{Pr+1}} \right) Y_{i(n)} + \left(1 - \frac{R+1}{R + \frac{Pr}{Pr+1}} \right) x_{iD} \quad (2)$$

$$Y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i}{P} \quad (3)$$

Na destilacijski koloni tovarne Krka z 35 prekati izganjalnega in 10 pre-kati rektifikacijskega dela smo dehidrirali zmes etanola in vode z benzenom. Do-bljeni etanol je bil 99,7% čist.

Ugotovili smo dobro ujemanje med našimi in v literaturi dosegljivimi podatki.

НИ-П-3. РЕКТИФИКАЦИЈА АЗЕОТРОПНЕ СМЕШЕ ИЗОПРОПАНОЛ-ВОДА ПЕРКОЛАЦИЈОМ РЕФЛУКСА КРОЗ КАЛЦИЈУМ ХЛОРИД

К. Бицок и Д. Симоновић

Центар за процесно инжењерство, Београд, и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Познато је да калцијум хлорид растворен у раствору алкохол-вода, који је обично азеотроп, помера равнотежу пара течност повећавајући концентрацију алкохола у парној фази. Уколико расте концентрација калцијум хлорида у раствору, повећава се и концентрација алкохола у парној фази. Уколико концентрација CaCl_2 у раствору изотропанол-вода буде већа од 4,4% (теж.), азеотропска тачка се може потпуно избећи. Ова чињеница је искоришћена да се добије скоро чист изопропанол у једној колони, перколацијом рефлукса кроз калцијум хлорид. Ректификација је изведена на лабораторијској колони под континуалним и дисконтинуалним условима концентрација шарже је била 45% (теж.) изопропанола док је дестилат био 98%, (азеотропска смеша је на 87,5%).

НИ-П-4. ИСПИТИВАЊЕ НЕТР У ПОЛУИНДУСТРИЈСКОЈ И ЛАБОРАТОРИЈСКОЈ ДЕСТИЛАЦИОНОЈ КОЛОНИ СА ПУЊЕЊЕМ

Ј. Савковић-Стевановић, Н. Кнарп и W. Witt

Технолошко-металуршки факултет, Београд, и Institut für Thermodynamik und Anlagentechnik, Technische Universität Berlin, Berlin

У једној полуиндустријској и лабораторијској дестилационој колони са пуњењем експериментално су одређиване вредности НЕТР у зависности од рефлуксног односа и брзине паре кроз колону. Као модел смеше за испитивање коришћена је смеша бензол-толуол. Експерименти су извођени према матрици потпуног факторног планирања експеримената. Показан је утицај хидродинамичких услова на НЕТР.

НИ-П-5. ИСПИТИВАЊЕ НЕТР ПРИ ДЕСТИЛАЦИЈИ АСОСОВАНИХ СИСТЕМА У ЛАБОРАТОРИЈСКОЈ КОЛОНИ СА ПУЊЕЊЕМ

Ј. Савковић-Стевановић, Н. Кнарп, W. Witt и Д. Симоновић

Технолошко-металуршки факултет, Београд, и Institut für Thermodynamik und Anlagentechnik, Technische Universität Berlin, Berlin

У овом раду, експериментално су одређиване вредности НЕТР у лабораторијској дестилационој колони са пуњењем у функцији рефлуксног односа и брзине паре кроз колону. Испитивани су асосовани системи са асоцијацијом једне компоненте у обе фазе, смеше сирћетне киселине, бензола и толуола. Експерименталне вредности НЕТР су поређене са прорачунатим према познатим емпиријским једначинама. У раду је показан ефекат константе асоцијације на НЕТР испитиваних смеша.

НИ-II-6. ПРОРАЧУН КОЛОНЕ ЗА ИЗДВАЈАЊЕ ЛАКОГ АЛКИЛАТА НА БАЗИ НЕПОТПУНИХ ПОДАТАКА

А. Гризо и Л. Тодоровски

Технолошки факултет, Скопје

Определени су потребни подаци о физикохемијским својствима алкилата, који су коришћени за извођење материјалног и топлотног биланса колоне за издвајање лаког алкилата из мултикомпонентне смеше алкилата. На бази ових података, за дати капацитет, определен је број теоретских подова, пад притиска и пречник колоне. Добијени подаци о потребним димензијама колоне, упоређени са димензијама постојеће колоне истог капацитета — при истим условима рада — показују задовољавајућу подударност. Констатирано је да постојећа колона има резерве у капацитету.

НИ-II-7. ПАКЕТ ПРОГРАМ ЗА ПРОРАЧУН РЕКТИФИКАЦИОНИХ И АПСОРПЦИОНИХ КОЛОНА И РЕБОЈЛОВАНИХ АПСОРБЕРА

М. Јанковић, Р. Пауновић, Б. Шкрбић и А. Толић

Технолошки факултет, Нови Сад

Формиран је пакет ФОРТРАН програма за прорачун ректификационих и апсорпционих колона и ребојлованих апсорбера. Обухваћени су познати методи: Метод тачке кључања, метод суме брзине, Tomich-ев метод и метод Ishii—Otto, као и нови метод који се базира на Ishii—Otto алгоритму а укључује Murphree ефикасност подова. Програми су тестирани и методе упоредно анализирани на различитим примерима сепарационих колона.

НИ-II-8. АПРОКСИМАТИВНЕ МЕТОДЕ ЗА ПРОЈЕКТОВАЊЕ И УПРАВЉАЊЕ ДЕСТИЛАЦИОНИМ КОЛОНАМА

А. Цингара

Технолошки факултет, Нови Сад

Апроксимативни аналитички израз изведен на основу Erbar—Maddox-ове корелације може се искористити за пројектовање и управљање дестилационим колонама. Једначина

$$N = N_M \sqrt[2.5]{\frac{10,6 \rho^2 - 12,8 \rho + (\alpha - 1) x_F}{\rho - 1}}$$

предвиђа број подова са грешком од око 2%.

НИ-II-9. ПРОУЧАВАЊЕ РАЗЛИКЕ ЈЕДНОФАЗНОГ И ДВОФАЗНОГ ТОКА У ВИБРАЦИОНОМ ЕКСТРАКТОРУ

В. Љ. Павасовић, Р. В. Стевановић и С. Ђ. Немода

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

У раду је изложен експериментални поступак за проверу модела који описује дејство сила у двофазном и једнофазном току у вибрационом екстрактору. Модел представља решење једначина макроскопског биланса количине

кретања за споменуте токове у контролној запремини вибрационог екстрактора. Експериментални поступак се састојао од следећих фаза:

- а) непосредна мерења пада притиска и радних параметара у екстрактору и њиховом регистровању на магнетофону,
- б) брза аквизација података на рачунару PDP-11 DIGITAL,
- в) развој програма за обраду података на рачунару.

Експерименти су издвојени на вибрационом екстрактору типа Karr. Једнофазни и двофазни токови у апарату остварени су помоћу уравнотеженог течно-течног система вода-толуол.

НИ-П-10. РАСПОДЕЛА ВЕЛИЧИНЕ КАПИ У ЕКСТРАКЦИОНОЈ КОЛОНИ СА РОТИРАЈУЋИМ ДИСКОВИМА

Б. Ватаји, М. Перуничкић, Л. Станојевић и А. Толић

Технолошки факултет, Нови Сад

У раду је испитивана расподела величине капи у екстракционој колони са ротирајућим дисковима типа „Kühni“, при чему је коришћена фотографска метода. Експерименти су вршени са равнотежним двофазним системима: вода — трихлоретилен и вода — керозин. Обрадом експерименталних података добијени су параметри једначине горње границе (Mugele—Evans) и Rosin—Rammler који описују расподелу величине капи. Осим тога приказана је и зависност средњег пречника капи d_{32} од параметара операције.

НИ-П-11. ИЗНАЛЕЖЕЊЕ ОПТИМАЛНИХ ПАРАМЕТАРА ТРАКАСТОГ УРЕЂАЈА ЗА ЕКСТРАКЦИЈУ ТИПА ДЕ-СМЕТ

Ј. Петровић

Индустрија „Милоје Закић“ — Крушевац

У раду је посматран тракасти уређај за екстракцију као вишесеквенцијални систем. За математички опис као основа је узет модел са повратним мешањем. Користећи методу динамичког програмирања одређени су оптимални параметри рада тракастог уређаја за екстракцију типа De-Smet.

НИ-П-12. ФЕНОМЕН ПОВРШИНСКЕ АЕРАЦИЈЕ У АЕРАТОРУ СА МЕХАНИЧКИМ МЕШАЊЕМ

Б. Б. Вељковић, К. М. Бицок и Д. М. Симоновић

*Технолошко-металушки факултет, Београд
и Центар за процесно инжењерство, Београд*

Феномен површинске аерације који је испитиван представља увлачење гаса кроз слободну површину изнад дисперзије гас-течност. Површинска аерација знатно утиче на хидродинамичке особине дисперзије, као што су: специфична контактна површина дисперзије, задржавање гаса и снага мешања. Резултати наших испитивања показују да постоје два механизма површинске аерације. Први механизам настаје при апсорпцији гаса изнад дисперзије у течности, а затим десорпцијом у дисперговане гасне мехуре. Други

механизам настаје механичким усисавањем гаса кроз турбулентну површину дисперзије. Овај механизам који је од посебног значаја, настаје при карактеристичној брзини обртаја мешалице, геометрији суда и протоку гаса испод мешалице. Феномен површине аерације је експериментално испитан коришћењем O_2 и CO_2 као гасних тресера.

НИ-II-13. ИСПИТИВАЊЕ МЕЋУФАЗНЕ ПОВРШИНЕ ГАС-ТЕЧНОСТ У КОЛОНИ СА ВИБРАЦИОНОМ МЕШАЛИЦОМ

Д. Скала, М. Мирковић и Ј. Мићић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитан је утицај интензитета вибрације, привидне брзине протицања гаса и течности на међуфазну површину гас-течности у колони са вибрационом мешалицом типа Кагг. За одређивање међуфазне површине коришћене су фотографска метода и хемијска метода апсорпције кисеоника у воденом раствору натријум сулфита. Корелациона зависност између међуфазне површине и одговарајућих радних услова изведена је на бази 2^n факторне матрице експеримената. Утврђено је да се са повећањем интензитета вибрације мешалице смањује средњи пречник мехура односно повећава међуфазна површина и то у границама од 0,6 до 22 cm^{-1} . Утицај брзине протицања течности је мали, док се са повећањем брзине протицања гаса увећава удео гаса у колони а тиме и међуфазна површина.

НИ-II-14. ЗАДРЖАВАЊЕ ГАСА У КОЛОНИ СА ВИБРАЦИОНОМ МЕШАЛИЦОМ

Д. Скала и Ј. Мићић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Одређивано је задржавање гаса у колони са вибрационом мешалицом при супротнострујном протицању гас-течности, методом заустављања и мерењем средњег времена задржавања течности у колони. Проток гаса (N_2) је међан од 15—55 l/h, течности (вода) од 8—22 l/h а интензитет вибрације у границама од 0,65 до 15 cm/s. Утврђено је да постоји корелација између релативне брзине кретања, протока и задржавања гаса, која се може изразити једначином:

$$\ln (U_p/\varepsilon_g) = \ln U_0 + K \cdot U_{g0}^a \cdot \varepsilon_g$$

где је: U_0 — карактеристична брзина једног мехура а ε_g — удео гаса у колони, U — релативна брзина флуида и U_{g0} — привидна брзина гаса.

НИ-II-15 ŠTUDIЈ MEŠANJA V FLUIDIZIRANIH SISTEMIH IONSKIH IZMENJEVALCEV

Т. Koloini, М. Žumer in Z. Kanduč

VTO Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerza Edvarda Kardelja, Ljubljana

Proučevali smo aksialno mešanje fluidiziranih ionskih izmenjevalcev pri različnih izvedbah kolon za fluidizacijo. Odvisnost intenzivnosti mešanja od točne hitrosti smo določali v vertikalni koloni z distributorjem in brez njega, v

rahlo nagnjeni koloni in v kolonah z ovirami, pri čemer smo delali z dvema izmenjalnima sistemoma. Kot kriterij za intenzivnost aksialnega mešanja smo izbrali velikost mešalne stopnje za trdno fazo, ki smo jo določili na osnovi analize prebojnih krivulj določenih pri ireverzibilni ionski izmenjavi. Ugotovili smo, da intenzivnost aksialnega mešanja delcev raste z rastočo tokovno hitrostjo, prav tako je ob enakem Re pri večjih zrnih intenzivnost večja. Rahel nagib kolone, odsotnost razdelilca raztopine sicer spremenijo cirkulacijo delcev, vendar le malo vplivajo na višino mešalne stopnje. Z obema uporabljenima tipoma ovir smo lahko močno zmanjšali aksialno mešanje.

НИ-П-16. НЕКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ОБРТНОГ СЛОЈА КАО ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКОГ РЕАКТОРА

В. Д. Станковић и Д. В. Вуковић

Технолошки факултет, Бор и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитиван је обртни слој проводних и непроводних честица, као електрохемијски реактор за добијање бакра из разблажених бакроносних раствора. Експериментална испитивања извођена су у апарату асиметричне геометрије. Електролит је у реакциони простор убациван тангенцијално кроз бочни прорез на дну, што је узроковало специфично усмерено кретање слоја по затвореној контури. Распдела времена боравка реагујуће јонске врсте у обртном слоју инертних честица одређивана је пулсном техником. Распдела порозности у слоју одређивана је методом електропроводљивости. Дати су подаци о степену извлачења бакра из раствора, струјном искоришћењу итд., добијени коришћењем обртног слоја проводних честица, као тродимензионалне катоде.

НИ-П-17. КРЕТАЊЕ ГАСА У ФЛУИДИЗОВАНОМ СЛОЈУ КРУПНИХ ЧЕСТИЦА — ЕКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЈА

Г. Јовановић и Н. Чатиновић

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

Проучавање флуидизације великих честица новијег је датума. Флуидизовани слојеви крупних честица су постали интересантни тек са порастом значаја технологија спаљивања угља у мобилним слојевима. У овом раду изнети су резултати истраживања на мешању гаса у дводимензионалном флуидизованом слоју крупних честица са и без уроњених цеви. Дисперзија гаса — обележене супстанце, који се континуално уводи у слој у виду линијског извора, одређена је из средњих временских вредности концентрација обележене супстанце. Концентрација обележене супстанце у било којој тачки у слоју може се успешно предвидети једнофазним моделом у коме се интерстицијална брзина гаса користи као карактеристична брзина флуидизације. За кретање гаса у флуидизованом слоју крупних честица предложен је нови модел — модел меандрирајућег протицања флуида. Суштина овог модела заснована је на стварним физичким карактеристикама протицања гаса у флуидизованом слоју. Предложен је и једноставан математички поступак за анализу експерименталних података. Први резултати примене новог модела довели су до дефинисања турбулентног и меандрирајућег дифузионог коефицијента.

НИ-II-18. ПРЕНОС ТОПЛОТЕ НА ХОРИЗОНТАЛНЕ ЦЕВИ У ФЛУИДИЗОВАНИМ СЛОЈЕВИМА — ЕКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЈА

Н. Чатиновић и Г. Јовановић

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

У раду су приказани експериментални резултати добијени за широк опсег радних услова у флуидизованом слоју са уроњеним хоризонталним цевима. Пречник честица креће се од 0,37 до 6,6 mm, а површинска брзина гаса од 0,1 до 5,6 m/s. Предложен је теоретски модел за пренос топлоте, који претпоставља да се топлотна размена између „хладног“ флуидизованог слоја и хоризонталне цеви одвија преко три паралелне путање. Пренос се врши преко група (пакета) честица, преко гаса који струји између честица и површине цеви и преко гасних межура или клипова. Дате су корелације за све три компоненте коефицијента преноса топлоте, као и за порозност слоја у непосредној близини цеви. Показано је да се са становишта преноса топлоте флуидизоване честице могу класификовати у fine ($d_p < 0,4$ mm), средње ($0,4$ mm $< d_p < 1$ mm) и крупне ($d_p > 1$ mm). Прогнозе ба основу предложеног модела веома добро се слажу са експерименталним резултатима овог рада, као и са подацима из литературе.

НИ-II-19. ИНСТРУМЕНТАЦИЈА ЗА МЕРЕЊЕ КРЕТАЊА ГАСА У ФЛУИДИЗОВАНОМ СЛОЈУ

Г. Јовановић и Н. Чатиновић

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

У раду је описан систем инструмената за увођење и узроковање гаса — обележене супстанце у флуидизованом слоју. Инструментација се састоји из кондензаторске сонде за увођење обележене супстанце у слој, сонде за узорковање гаса и фотојонизујућег детектора. Ови инструменти омогућују истовремено мерење тренутних и средњих локалних концентрација обележене супстанце и порозности слоја у свакој тачки флуидизованог слоја. На овај начин долази се до значајних информација о карактеристикама преноса масе и динамике флуида. Примена инструментације илустрована је сигналима и резултатима добијеним у флуидизованом слоју крупних честица ($d_p > 1,3$ mm).

НИ-II-20. ИНСТРУМЕНТАЦИЈА ЗА МЕРЕЊЕ ПРЕНОСА ТОПЛОТЕ У ФЛУИДИЗОВАНИМ СЛОЈЕВИМА СА УРОЊЕНИМ ЦЕВИМА

Н. Чатиновић и Г. Јовановић

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

У раду је описан цилиндар са већим бројем мерних елемената, који служи за проучавање преноса топлоте на цеви уроњене у флуидизован слој. Цилиндар се може уметнути као део хоризонталне или вертикалне цеви. Инструментација се састоји из елемената за мерење преноса топлоте, кондензаторских елемената и претварача притиска. Ови инструменти омогућују истовремено

мерење тренутних и просечних локалних коефицијената преноса топлоте, порозности слоја и површинских варијација притиска на неколико места по обиму цеви. На овај начин долази се до значајних информација о карактеристикама преноса топлоте и динамике флуида око цеви уроњене у слој. Примена инструментације илустрована је сигналима и резултатима добијеним у флуидизованом слоју крупних честица ($d_p > 0,4 \text{ mm}$) са хоризонталним цевима.

НИ-II-21. ФОНТАНСКИ СЛОЈ СА ЗАВОЈНИМ МЛАЗЕВИМА

Д. Н. Крстић и Д. В. Вуковић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Извршена су испитивања флуидно-механичких особина двофазног фонтанског слоја, течност-чврсте честице, са завојним млазевима. Обављена су упоређивања понашања испитиваног система са фонтанским и фонтанско-флуидизованим слојем. Она указују да испитивани систем поседује одређене специфичности у поређењу са фонтанским и фонтанско-флуидизованим слојем.

НИ-II-22. МОДЕЛИРАЊЕ КОНВЕКТИВНОГ ПРЕНОСА ТОПЛОТЕ НА ОРЕБРЕНЕ ЦЕВИ

Д. Гајић, С. Пановић и С. Цвијовић

*Ваљаница бакра и алуминијума, Севојно и
Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Циљ овог рада је приказивање примена адсорпционе методе за моделирање конвективног преноса топлоте на оребрене цеви. Добијени резултати су искоришћени да прикажу поступак одређивања одговарајућег коефицијента расподеле и његове примене за пројектовање система са оребреним цевима. Метод је демонстриран на појединачној цеви са различитим растојањима ребара у унакрсном току. Расподела брзина преноса масе на ребра је искоришћена да се срачунају одговарајући коефицијенти преноса топлоте и њихова расподела. Приказан је поступак прорачуна једног хладњака ваздуха.

НИ-II-23. PRIMJENA TOPLINSKE PUMPE U KEMIJSKOJ INDUSTRIJI

Е. Perlov-Narančić i В. Tripalo

Технолошки факултет, Загреб

U ovom radu su prikazani neki aspekti primjene toplinske pumpe u kemijskoj industriji. Prikazan je način proračuna na primjeru postrojenja za uparavanje.

НИ-П-24. ЛАБОРАТОРИЈСКИ ПОСТУПАК СИМУЛАЦИЈЕ ПРОЦЕСА СУШЕЊА ЗРНА КУКУРУЗА

П. М. Пипер, М. Ј. Михајловић и Д. В. Вуковић

*Институт за кукуруз, Земун Поље и
Технолошко-металушки факултет, Београд*

Сушење представља комплексан континуиран процес где се температуре ваздуха и зрна као и садржај воде у зрну и влажност ваздуха мењају симултано. Ако се још зна да се биолошки материјали, као што је кукуруз суше само око 60 дана годишње јасно је да је упознавање процеса и дефинисање свих променљивих могуће једино математичком симулацијом. Метод проучавања процеса сушења жељеног материјала поред параметара материјала и агенса сушења мора обухватити и параметре постројења за сушење што посебно отежава добијање коректних резултата у лабораторијским условима. У том циљу је, у лабораторији за технолошка испитивања у Институту за кукуруз — Земун Поље, конструисано лабораторијско постројење које омогућава добијање екзактних параметара за симулациони математички модел. Лабораторијско постројење омогућава задавање и непрекидну контролу улазних параметара, као и непрекидно праћење и регистровање њихових промена. Обрада, математичким методама, тако добијених вредности даје добре резултате у поступцима оптимизације постојећих и испитивања нових система сушења. Иако се у лабораторији за технолошка испитивања Института за кукуруз ради са кукурузом и неким другим житима, једначине модела и лабораторијска постројења се могу користити за анализу процеса сушења и влажења других зрнастих материјала, уз претходно дефинисање осталих зависности карактеристичних за материјал.

НИ-П-25. МАТЕМАТИЧКО МОДЕЛОВАЊЕ ПРОЦЕСА СУШЕЊА СИСТЕМА ГЛИНА-ВОДА

Д. Извонар, Љ. Павловић, М. Тецилазић-Стевановић и Т. Јанаћковић

*Индустрија електричног порцелана Аранђеловац и
Технолошко-металушки факултет, Београд*

Математичко моделовање операције сушења система глина-вода имало је за циљ његову оптимизацију. Дефинисана је функционална зависност између критичне воде глине, W_k , као излазне функције и температуре, t , и релативне влажности, ϕ , агенса за сушење као утицајних фактора, применом Вох—Вилсон-овог модела израђеног на концепту више факторних ортогоналних планова. Добијана је следећа зависност:

$$W_k = 11,05 + 0,09 t + 0,075 \phi$$

Применом овог модела добијено је одговарајуће добро слагање израчунатих вредности са експерименталним резултатима. У експерименталном раду коришћена је рецикулациона сушница са могућношћу прецизне регулације температуре, релативне влажности и брзине струјања агенса за сушење. Конструкција сушнице је омогућавала континуално праћење влажности сушеног узорка. Као полазни материјал за експерименте је била домаћа глина „Врбница“, глина каолонитског типа.

НИ-П-26. ХИДРОДИНАМИЧКА ИСПИТИВАЊА ВЕНТУРИ СКРУБЕРА СА САМОУСИСАВАЊЕМ И САМОРАСПРШАВАЊЕМ ТЕЧНОСТИ

Д. В. Вуковић, С. В. Алић, С. В. Влајчић и Г. Поповић

*Технолошко-металушки факултет, Београд
„Машинопројект“, Београд и „Техносервис“, Београд*

Развијен је модификовани Вентури скрубер са самоусисавањем и самораспршавањем течности уграђивањем посебно обликованог елемента у његов конфузор. Овим је постигнуто да скрубер ради без непожељне циркулације течности. Експериментална испитивања указују да испитивани скрубер поседује особине мокрог колектора средње енергије са високим односом протока течност/гас. Упоређени су резултати пада притиска оствареног у испитиваном скруберу са постојећим моделима за предвиђање пада притиска у Вентури скруберима.

НИ-П-27. РЕАКТОРИ ЗА КОНТИНУАЛНУ ИЗОМЕРИЗАЦИЈУ ГЛУКОЗЕ У ФРУКТОЗУ

Б. Барл и З. Бебић

Институт за кукуруз, Земун Поље

Рад је усмерен на истраживање процеса изомеризације раствора глукозе са комерцијалним препаратима имобилисане глукозо-изомеразе (Sweezyme А, S, Q) до тзв. фруктозног сирупа. Циљ је решавање извесних проблема везаних за дизајн реактора и оптималне услове деловања реактора, који је од важности за индустријску примену овога ензима. Процес континуалне изомеризације је вршен на колонама са термостатираним плаштом и силазним струјањем субстрата кроз непокретни слој ензима. Услови рада на колонама су следећи: раствор глукозе са концентрацијом од 40% суве материје, рН субстрата 8,20 и температура ензимске реакције 62 °С. Како је пад притиска кроз слој ензима лимитирајући фактор за димензије реактора, вршено је испитивање утицаја односа висине према пречнику реактора (H/D) на овај феномен. Коришћене су колоне различитог пречника у опсегу од 1—4 cm при константној дужини од 40 cm, при чему је разлика притисака мерена на улазу и излазу из колоне. Резултати испитивања наводе на закључак да однос H/D колоне утиче, како на пропустљивост ензимског слоја, тако и на његову продуктивност. Експерименти су такође омогућили упоређивање хидромеханичких својстава три облика примењене глукозо-изомеразе.

НИ-П-28. СИГУРНОСТ СУДОВА ПОД ПРИТИСКОМ СА ГРЕШКОМ У ЗАВАРЕНОМ СПОЈУ

С. Седмак и Б. Петровски

Технолошко-металушки факултет, Београд

Сигурност судова под притиском у експлоатацији зависи од различитих фактора. Један од најзначајнијих је постојање грешке у завареном споју. Разматран је утицај и значај грешке завареног споја за сигурност суда под притиском. Први проблем је како открити постојећу грешку, а други како одредити величину допуштене грешке која се не мора отклонити. Радиографија, ултразвук и акустична емисија су технике испитивања без разарања,

које омогућавају откривање величине грешке у завареним спојевима судова под притиском. За одређивање величине допуштене грешке у завареном споју морају се узети у обзир различити подаци: примењен материјал, радни услови, геометријски облик конструкције и завара, укључујући концентрацију напона. Примена челика високе чврстоће, код којих је граница течења блиска затезној чврстоћи, за судове под притиском, захтева даљу дискусију о сигурности заварених спојева. Вероватноћа појаве кртог лома условљава смањење величине допуштене грешке у завареном споју.

СЕКЦИЈА III. ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО У ИНДУСТРИЈИ И ХЕМИЈСКО-ИНЖЕЊЕРСКИ СИСТЕМИ

III-III-1. ПРИМЕНА ЈЕДИЊЕЊА ФЛУОРА У ЕНЕРГЕТИЦИ

Ж. Портије

Лабораторија хемије чврстој стања,

Универзитет у Бордоу, Француска

Органски и неоргански флуориди се примењују у многобројним енергетским системима, због њихових изузетних топлотних особина које долазе од електронегативности флуора. Флуор има важну улогу у класичним нуклеарним генераторима енергије, али такође у напреднијој технологији, као у реакторима са истопљеним солима или енергијом фузије. Различити флуориди се користе у соларној енергији: истопљени или чврсти јонски флуориди, органо-флуорна једињења, флуорополимери. Енергетски акумулатори, било термички или електрохемијски, могу се извести коришћењем специфичних термодинамичких особина флуорида. Уштеда енергије може се реализовати са флуоридима. Термички циклус са високим искоришћењем, смањивање трења и корозије.

III-III-2. ГАСИФИКАЦИЈА УГЉА И ЊЕНЕ ПЕРСПЕКТИВЕ КОД НАС

М. Јовановић

Институт за хемију, технологију и металургију,

ООУР Центар за техноекономику, Београд

У свету је до данас развијен низ процеса хемијске прераде угља гасификацијом које се могу сврстати у три генерације процеса за гасификацију угља. Као посебне целине могу се издвојити процеси подземне гасификације угља и процеси гасификације угља који су развијени у циљу генерације електричне енергије. Гасификација угља има изузетно велику перспективу. Анализа наших угљених резерви у први план истиче лигнит који се може подврћи процесима хемијске прераде у циљу добијања гаса различитог квалитета. С обзиром на брз развој технологије у овој области потребно је на бази техно-економских параметара развоја утврдити перспективе гасификације угља код нас.

НИ-III-3. ТЕХНОЛОГИЈЕ ЛИКВЕФАКЦИЈЕ УГЉА

М. Јовановић

*Институт за хемију, технологију и металургију,
ООУР Центар за технономију, Београд*

У овом раду је дат преглед до данас развијених процеса за ликвефакцију угља са циљем упознавања основних процеса овог подручја: хидроликвефакције, екстракције, пиролизе и индиректне ликвефакције, те читавог низа технологија за ликвефакцију угља које се тренутно у свету развијају. Индустриско коришћење процеса за ликвефакцију угља се у свету очекује после 1985. године, што истиче актуелност ове проблематике и намеће потребу за проценом наших могућности у ликвефакцији угља. Квалитетнији угљени имају веће изгледе за коришћење у пиролитичким процесима и процесима индиректне ликвефакције за све врсте угљева па би у наступајућем периоду било неопходно пратити развој процеса који раде са млађим угљевима и евентуално отпочети развој неког новог процеса који би био прилагођен нашим угљевима.

НИ-III-4. ОПТИМИЗАЦИЈА СТРУКТУРЕ ПЕТРОХЕМИЈСКЕ ИНДУСТРИЈЕ

М. Сокић и Д. Стеванчевић

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

Одређена је оптимална структура система петрохемијске индустрије методом линеарног програмирања уз критеријум оптималности заснован на минималној потрошњи примарних сировина. Истом методом оптимизоване су структуре подсистема који представљају делове петрохемијске индустрије, засноване на одређеним групама примарних сировина (аромати, C_2-C_4 олефини, C_1-C_4 парафини). Поређењем добијених резултата испитана је подударност локалних и општих оптимума и на основу тога процењена је могућност независних оптимизација делова петрохемијске индустрије.

НИ-III-5. MOGUĆNOST EKSTRAKCIJE ALUMINIJA IZ BOKSITA ORGANSKIM OTPALIMA

Н. Iveković i А. Janeković

Екстракција алуминија из бемита и гипсита поводи се загријавањем у ацетилacetону уз стално мијешање код $140-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ током 4 до 6 сати. Алуминиј као и жељезо из боксита прелазе при том у отопину сувишка ацетилacetона као Al -односно, Fe -трисацетилacetонати. Додатком H_2SO_4 (1 : 3) излучује се Al у облику sulfата хексадекаhidрата $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16 H_2O$, док $Fe(II)$ и $Fe(III)$ — ацетилacetонати остају отопљени у сувишку отапала. По декантацији отопине добива се кристалични $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16 H_2O$, који се непосредно може употребити у индустрији папира, за штављење коже и другдје.

Жели ли се из њега добити глиница треба га пржити на $500-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ при чему се добива глиница Al_2O_3 и регенерира H_2SO_4 . Током процеса регенерира се ацетилacetон ректификацијом. У процесу може се добити Fe -sulfат, док крути остатак садржи углавном каолинит и TiO_2 . Postotак SiO_2 не игра у овом поступку никакву улогу.

НИ-III-6. ПОБОЉШАЊЕ ПРОИЗВОДЊЕ КОМПЛЕКСНИХ ЂУБРИВА У ХЕМИЈСКОЈ ИНДУСТРИЈИ „ЗОРКА“ — ШАБАЦ

Т. Степановић, М. Радошевић, Д. Бокић и Д. Симоновић

*Хемијска индустрија „Зорка“ — Шабац и
Технолошко-механурички факултет, Београд*

У току протеклих пар година предузето је систематско испитивање процеса производње у фабрикама ђубрива Хемијске индустрије „Зорка“ у Шапцу. Ова истраживања су обухватила поред осталих и производњу комплексних ђубрива. Хемијско-инжењерска анализа и контрола полутаната открила је извесне недостатке у овој производњи, посебно на сатуратору, циклонима и систему за испирање гаса. Уграђен је нови апсорбер са унакрсним током и отклоњени су други недостаци, што је довело до знатног побошљања производње, као и заштите животне средине.

НИ-III-7. МАТЕМАТИЧКИ МОДЕЛ ЗА ЛУЖЕЊЕ ХАЛКОПИРИТНЕ РУДЕ У КОЛОНАМА

А. Н. Гризо и Ф. А. Попоска

Технолошки факултет, Скопје

Испитан је утицај гранулометриског састава на примену једначине:

$$C_p/C_{p0} = a \cdot t + e^{-bt}$$

где је:

C_p/C_{p0} — однос количине халкопирита у било ком времену (C_p) према почетној количини халкопирита

a и b — експерименталне константе

t — време

која је добијена при испитивању кинетике лужења халкопирита са површине ситнијих фракција, (max. — 2 mm). Покушај примене ове једначине на крупније фракције (— 6 + 4 mm до + 20 mm) указује на промену члана који приказује дифузију. Нова једначина, применљива на крупне фракције, има сада изглед:

$$C_p/C_{p0} = f'(t) + e^{-bt}$$

где је:

$$f'(t) = m + a \cdot t$$

m — експериментална константа.

Експериментално је утврђено време важења ове једначине у зависности од гранулометријског састава и рН-вредности средине.

НИ-III-8. ИСПИТИВАЊЕ АДСОРПЦИОНИХ КАРАКТЕРИСТИКА БОКСИТА „БАРАЊИ“, „ПОЉАНЕ“ И „ЛИСКОВИЦА“ СА ЛОКАЛИТЕТА ЈАЈЦЕ ПРИ ПРЕЧИШЋАВАЊУ РАФИНАТА ТРАФО ДЕСТИЛАТА КОНТАКТНИМ ПОСТУПКОМ

М. Војиновић, А. Толић, Б. Живановић, С. Исаковски, В. Цанић и Ј. Раногојец

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

Испитиване су адсорпционе карактеристике домаћих боксита са локалитета Јајце при пречишћавању рафината трафо дестилата контактним поступком. Анализиране су адсорпционе карактеристике испитиваних боксита и увозног адсорбенса „Пороцела“ са аспекта њиховог минеролошког састава и физичко-хемијских карактеристика. Адсорпциони ефекат боксита праћен је у функцији масе, гранулације адсорбенса и температуре. На основу физичко-хемијских карактеристика пречишћеног уља закључено је да домаћи боксити, а посебно боксит „Барањи“, показују добре адсорпционе особине и могу успешно да се користе за пречишћавање рафината трафо дестилата.

НИ-III-9. ОСВАЈАЊЕ ПРОИЗВОДЊЕ N-(ОКСАДИЕТИЛЕН)-БЕНЗОТИАЗОЛ-2-СУЛФЕНАМИДА

Н. Б. Орбовић и И. Шантић

УНИС — РО „Синђевии“ ООУР „Развој“, Београд

Извршена су лабораторијска испитивања синтезе N-(оксадиетилена)-бензотиазол-2-сулфенамида у циљу освајања таквог технолошког процеса производње коју би се могао уклопити у већ постојећа постројења за производњу убрзивача вулканизације, водећи рачуна и о његовој економској оправданости. Оксидативна кондензација натријумове соли 2-меркапто-бензотиазола и морфолина помоћу раствора натријум-хипохлорита даје задовољавајуће резултате само ако се употреби вишак морфолина (5 мола). Реакција N-хлор-морфолина са бензотиазолним компонентама није у детаље испитивана јер нисмо успели да освојимо економски оправдану синтезу N-хлор-морфолина. Реакција бензотиазол-2-сулфенамида са морфолином даје задовољавајуће резултате, али се ова реакција изводи у два ступња, и захтева употребу органских растварача (морфолин, толуол, бензен). Најбољи резултати добивени су оксидативном кондензацијом 2,2'-добензотиазолдисулфида и морфолина помоћу натријум-хипохлорита на повишеној температури. У овој реакцији употребљавају се приближно стехиометријске количине реагујућих супстанци, а приноси производа били су од 90—95%, рачунато на дисулфид. Испитиван је утицај, промене односа реактаната, температуре реакције, мешање реакционе масе, квалитета раствора натријум-хипохлорита на принос и квалитет финалног производа.

НИ-III-10. ПРИЛОГ ПРОЈЕКТОВАЊУ ТЕХНОЛОШКИХ СИСТЕМА У ИНДУСТРИЈИ КОЖЕ И ОБУЋЕ УЗ ОДАБРАНЕ КРИТЕРИЈУМЕ

М. Бугарски

Виша техничка школа, Технолошки одсек, Београд

Истраживања показују да се потребне операције за производњу коже и производњу обуће одређују само на основу анализе производа а да недостаје примена системског прилаза и критеријума у пројектовању технологије. Један

од релевантних критеријума је критеријум непрекидности ($t_1 + 1/t_1$), који говори о степену уједначености времена операција и прекидима производње, а може се пратити на Гантограмима како је и дато на одабраном примеру за горњиште обуће. Ако уједначење времена није могуће, постоји и други пут за веће искоришћење радних места и мање прекиде: може се извршити груписање сродних операција по радним местима. То је могуће за само по искуственим критеријумима, како се у индустрији коже и индустрији обуће обично чини, већ и применом објективног критеријума.

$(t - t_{\min}) < t_p < t$, где су:

t = време такта у производњи,

t_{\min} = време најкраће операције

t_p = време посматраних операција (једне, две или више)

($p = i, j+k, l+m+n$, итд.).

Уз услов $t_p > (t - t_{\min})$ посматраном скупу операција не може се придружити ниједна друга операција, а уз услов $t_p < (t - t_{\min})$ може. Овакво груписање врши се у корацама, док се не распореде све операције.

НИ-III-11. ПРИМЕНА АНАЛИЗЕ ВАРИЈАНСЕ У ОБРАДИ ПРОЦЕСНИХ РЕЗУЛТАТА

Ж. Лазић

Војноинженерски институт, Београд

У овом раду приказано је коришћење једне савремене методе дизајна експеримената — анализа варијансе за откривање узрока у варијацији вискозитета у процесу производње вискозе. Експериментални резултати добијени су директним експериментисањем на индустријском систему.

НИ-III-12. МОДЕЛИРАЊЕ ПРОЦЕСА КУХАЊА ЦЕЛУЛОЗЕ ПО Са-БИСУЛФИТНОМ ПОСТУПКУ, ПОМОЋУ МЕТОДЕ ФАКТОРНОГ ЕКСПЕРИМЕНТА

С. Мутић-Шајновић, М. Шајновић и Ј. Божичевић

*Технолошки факултет, Бања Лука, Комбинаи „ИНЦЕЛ“, Бања Лука
и Хемијско-технолошки факултет, Зајреб*

У сврху оптимирања процеса кухања целулозе по Са-бисулфитном поступку, који се примјењује у Комбинату „INCEL“ — Бања Лука, развијен је модел процеса. Коришћена је метода пуног факторног експеримента типа 2^4 , а као фактори узети су: температура кухања, ефективно вријеме кухања, концентрација SO_2 у киселини за кухање, концентрација СаО у киселини за кухање, те вриједност перманганатног броја. Обухваћено је подручје промјене температуре од 138° до $141^\circ C$, концентрације SO_2 од 2,5% до 5,1%, концентрације СаО од 0,95% до 1,1%, те ефективно вријеме трајања кухања од 225 мин до 300 мин. Као одзив је праћена промјена вриједности перманганатног броја. Апроксимацијски модел је добијен обрадом резултата регресионом методом, а показао се довољно добрим за практичну употребу.

**НИ-III-13. АНАЛИТИЧКИ ИЗРАЗИ ПОГОДНИ ЗА ИЗРАЖАВАЊЕ
СТАЊА ГРУБО ДИСПЕРЗНИХ СУСТАВА**

М. Храсте, А. Гласновић и З. Нубер.

Технолошки факултет, Загреб

Студирани су аналитички изрази погодни за изражавање стања грубо дисперзних сустава насталих уситњавањем и агломерирањем. Расподјеле величина честица одређиване су при томе на узорцима цементног клинкера мљевеног у кугличном млину, те кварцног пијеска агломерираног у бубњу уз воду као везивни материјал. Добивени резултати указују на карактеристичне сличности проучаваних односа.

СЕКЦИЈА IV. ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО И ЗАШТИТА ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ

НИ-IV-1. ПРЕГЛЕД ПРОУЧАВАЊА РАСПРОСТИРАЊА ЗАГАЂИВАЧА НА ФИЗИЧКИМ МОДЕЛИМА ПОМОЋУ АДСОРПЦИОНЕ МЕТОДЕ

С. Кончар-Бурђевих, С. Цвијових, Р. Цвијових и О. Стојанових

Технолошко-механички факултет, Београд

Приказан је вишегодишњи рад на развоју и примени адсорпционе методе при проучавању распрострањавања загађивача на физичким моделима грађевинских и географских елемената, као и на моделима биљних заштитних појасева. Примењена адсорпциона метода обухвата у својим двама варијантама одређивање пренете масе објекта у загађеној зони и одређивање средњих временских концентрација изнад објеката. Овако добијени резултати пружају нове могућности при проучавању распрострањавања загађивача непосредно изнад и око објекта. Полазећи од регистрованих збивања на самим површинама објеката — интензитета обојења, омогућује се реконструисање струјних поља у простору изнад граничних слојева, што доприноси бољем разумевању распрострањавања загађивача. Фотографском техником допуњавају се оваква истраживања и потврђују резултати до којих се дошло. Дат је низ квалитативних и квантитативних резултата ових истраживања и приказана су нова сазнања до којих се дошло.

НИ-IV-2. ИСПИТИВАЊЕ ПРЕЧИШЋАВАЊА ОТПАДНИХ ВОДА РАФИ- НЕРИЈЕ ПРОЦЕСОМ АКТИВНОГ МУЉА

М. Попових

Завод за водопривреду, Сарајево

Извршена су испитивања пречишћавања рефинеријских отпадних вода процесом активног муља у лабораторијским условима. Истраживања су обављена паралелно у 5 лабораторијских биоаерационих јединица са различитим органским оптерећењем (0,11—0,71 kg BPK₅/kg муља · дан). Израчунавање основних технолошких параметара извршено је помоћу Eckenfelder-ог математичког модела. Максимално органско оптерећење при коме се добијају задовољавајући резултати износи 0,35 kg/kg · дан. При овом оптерећењу потребно време аерације износи 6 h, брзина акумулације активног муља — 110 g/m³ · дан, а брзина потрошње кисеоника — 390 gO₂/m³ · дан. Ефекти пречишћавања износили су: BPK₅ — 95%, НРК — 79%, екстракт п-хексана — 91%, сулфиди — 100%, фенол — 82%.

III-IV-3. MORFOLOŠKE KARAKTERISTIKE AKTIVNOG MUĽA ПРИ ПРЕЧИШЋАВАЊУ РАФИНЕРИЈСКИХ ОТПАДНИХ ВОДА

И. Брковић-Поповић

Завод за водопривреду, Сарајево

У току лабораторијског испитивања процеса пречишћавања рафинеријских отпадних вода одређиване су морфолошке и биолошке карактеристике активног муља. Испитивана су следећа оптерећења: 0,11, 0,24, 0,37, 0,43 и 0,71 kg BPK₅/kg муља · дан. Микроскопска слика, облик и структура пакуљница указују да је при оптерећењима од 0,11 до 0,37 kg/kg · дан систем добро разрађен и уравнотежен. При већим оптерећењима (0,43 и 0,71) муљ постаје густ и слузав, при чему се јавља већи удео пакуљница мрежастог изгледа и желатинозне структуре са обилним растом *Sphaerotilus*-а. Према је индекс муља било задовољавајући, морфолошке карактеристике активног муља указују да би при дугој експозицији могло доћи до „надувавања“ муља у уређајима са оптерећењем од 0,43 и 0,71 kg/kg · дан. Разлог је неповољно деловање минералног уља. Концентрација минералног уља у отпадној води која не делује неповољно на процес мора задовољавати услов да оптерећење не буде веће од 0,1 kg минералног уља по kg муља на дан.

III-IV-4. АПАРАТУРА ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ КИНЕТИКЕ БПК

Р. Стевановић, З. Илић и М. Тртањ

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

Конструисана је апаратура за континуално мерење биохемијске потрошње кисеоника (БПК) отпадних вода. Растворени кисеоник утрошен од стране микроорганизама за разградњу органских материја у отпадној води се надокнађује из гасне фазе суда интензивним мешањем. Промена притиска, која је пропорционална утрошку кисеоника, се континуално мери помоћу индуктивног претварача притиска и бел. жси на писачу. Тачност рада апаратуре проверена је мерећи утрошак кисеоника за оксидацију натријум сулфита (уз Co^{2+} као катализатор). Апаратура је коришћена за мерење БПК за раствор глюкозе, канализационе отпадне воде и отпадне воде текстилне индустрије.

III-IV-5. MOGUĆNOSTI PRIMJENE TRANSPORTNOG CJEVOVODA KAO REAKTORA ZA OKSIDACIJU ŽELJEZA IZ OTPADNIH VODA OD DEKAPIRANJA ČELIKA

Ž. Olujić, V. Simončić i I. Zorko

Tehnološki fakultet, Zagreb i Metalurški fakultet, Sisak

Kod tretiranja većine отпадних вода од декапиранија челика не применује се еколошки најприкладнији поступак регенерације. Након неутрализације и често непотпуне оксидације двовалентног жељеза у тровалентно, отпадне воде се одводе у реципиент или се скапа са исталоженим муљем одлажу у депоњима. При томе се суспензија, која у правилу садржи знатне количине двовалентног жељеза, до депонија већином транспортирају цјевоводима. У овом раду се испитала могућност употребе транспортног цјевовода као цијевног реактора за оксидацију (техничким кисиком) жељеза у отпадној води од декапиранија челика. Navode се резултати labo-

ratorijskog i poluindustrijskog istraživanja, koji su omogućili da se iznađe zavisnost brzine kemijske reakcije o hidrodinamičkim svojstvima dvofaznog strujanja, na temelju čega se može izvršiti procjena parametara za industrijsku provedbu promatranog procesa.

НИ-IV-6. АДСОРПЦИЈА ФЕНОЛА ИЗ ОТПАДНИХ ВОДА ПОМОЋУ ПЕПЕЛА ИЗ ТЕРМОЕЛЕКТРАНЕ „КОСОВО“

С. Рашани и А. Души

Рударско-металуршки факултет, Косовска Митровица

У раду је испитивана могућност издвајања фенола из отпадних вода сушаре и гасификације адсорпцијом на пепелу из термоелектране „Косово“ у Обилићу. Овај пепео има јако базичан карактер због знатног садржаја СаО и других оксида, док се у води поред фенола налазе и хуминске киселине, тако да се органска једињења из воде могу везати за пепео адсорпцијом или хемијском реакцијом. Везивање фенола из воде на пепео испитивано је лабораторијски. Грађен је утицај количине пепела и времена мешања на количину адсорбованих фенола. Да би се утврдио карактер адсорпције вршена је десорпција адсорбованих фенола хладном и топлим водом. Константовано је да су најповољнији услови за адсорпцију фенола при тежинским односима пепео-вода 1 : 5,6. Додавањем веће количине пепела адсорпција фенола се битно не мења. Испитивањем садржаја укупних фенола у филтрату после адсорпције констатовано је да се део фенола не адсорбује. Претпостављено је да су у питању полифеноли. Неадсорбоване концентрације фенола износе 50—60 mg/l воде. Закључено је да се пепео из ТЕ „Косово“ може употребити као адсорпционо средство за феноле из отпадних вода сушаре и гасификације.

НИ-IV-7. ПРЕГЛЕД МЕТОДА ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ КОЕФИЦИЈЕНТА УЗДУЖНЕ ТУРБУЛЕНТНЕ ДИСПЕРЗИЈЕ

Х. Бајрактаревић-Добран

Републичка управа за водопривреду, Сарајево

Дате су основне напомене и дефиниција за транспортне процесе, зване дифузија и дисперзија, који представљају основни механизам који одређује пријемни капацитет неког водотока у односу на стабилне пераметре загађења (одређивање положаја и концентрације неподвижно убачених опасних материја у водоток или распростирање отпадних вода насеља и индустрије код уобичајених случајева загађења). У наставку је дат веома кратак приказ теорије уздужне турбулентне дисперзије која се успјешно примењује на брдске отворене водотоке. Будући да се за примјену теорије удружне дисперзије тражи познавање коефицијента уздужне дисперзије у раду је дат хронолошки преглед већине постојећих метода за његово одређивање одабраних према њиховој важности и применљивости. На бази овог прегледа дат је избор метода које најбоље одговарају за природне отворене брдске водотоке.

НИ-IV-8. МЕРЕЊЕ РАСПОДЕЛЕ КОНЦЕНТРАЦИЈА НА МОДЕЛУ ДИМНЕ ПЕРЈАНИЦЕ

Р. Цвијовић, М. Митровић, С. Цвијовић и П. Јованић

Технолошко-металушки факултет, Београд

Испитивано је понашање хидрауличког модела димне перјанице која се формира при истицању млаза раствора боје из извора у основни ток флуида и воденом каналу. Додавањем алкохола или соли у раствор боје симулирано је неизотермско кретање перјанице, тако да је омогућена симулација кретања перјаница различитих температура, са различитим односима брзине истицања према брзини базног струјања и при променљивом Re базног струјања. На овако формираном моделу мерене су локалне концентрације боје у основном току и на тај начин одређиван облик димне перјанице и расподела концентрација низводно од извора. Мерење концентрација је вршено посредно применом адсорпционе методе. У ту сврху је нормално на правац струјања постављена мрежа начињена од танких жица превучених слојем Al_2O_3 , који је представљао адсорптив за растворену боју. Колориметрисањем жица у одбијеној светлости одређиване су адсорбоване количине боје дуж жица, а на основу тога и концентрације раствора у контакту са њима. Померањем мреже праћене су промене карактеристика димне перјанице дуж тока. На основу ових мерења израчунати су градијенти концентрација у правцу струјања као и нормално на правац струјања и одређени потребни коефицијенти у моделу димне перјанице. Примењени су математички модели Сатона и TVA у бездимензионом облику и добијена је добра корелација између ових модела и резултата мерења на хидрауличном моделу.

НИ-IV-9. ПРОУЧАВАЊЕ НА МОДЕЛИМА РАСПРОСТИРАЊА ГАСОВИТИХ ФЛУИДА ТЕЖИХ ОД ВАЗДУХА

С. Кончар-Ђурђевић и Х. Исабеговић

Технолошко-металушки факултет, Београд

При проучавању распрострањања гасовитих медијума кроз атмосферу, најчешће се ради са гасовима лакшим од околног ваздуха. У неким случајевима у животну средину се испуштају и гасови тежи од околног ваздуха; то је случај, на пример, при раду са тешким органским парама, смешама хлора са гасовима и када су у питању хладни гасови. У овим случајевима може се очекивати неуобичајен ток перјанице и захтева специјалне приступе и мере да би се штетни ефекти умањили. У овом раду је на физичким моделима, у хидрауличком каналу, проучаван такав случај. Сам физички модел је представљао део индустријског предузећа, које испушта повремено мање количине хлора у атмосферу. Циљ је био да се помоћу адсорпционе методе, уз примену обојеног млаза, проучи како се хлор распростире по најближој околини постројења. Приказани су неки карактеристични случајеви.

НИ-IV-10. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ ТЕШКИХ УГЉОВОДОНИКА У ВАЗДУХУ

О. Мацура, Б. Симоновић, С. Мацура и Д. Вучелић

Центар за мултидисциплинарне студије, Београд, Институт за хемију, технолозију и металургију, Београд и Природно-математички факултет, Београд

Описана је UV спектрофотометријска метода за одређивање садржаја тешких угљоводоника (минералних мазивих уља) у ваздуху. Као растварач коришћен је р.а. циклохексан. Спектри су снимани у области од 200—300 nm. На 260 nm добијено је добро слагање са Беровим законом. Узорци су узимани провођењем испитиваног ваздуха помоћу филтера од ацетатцелулозних влакана. Осетљивост одређивања износи 1 ppm уља у ваздуху.

НИ-IV-11. ОДРЕЂИВАЊЕ ТЕРМИЧКИХ КАРАКТЕРИСТИКА ОБРАБЕНОГ ЦЕЛУЛОЗНОГ МАТЕРИЈАЛА ПРОТИВ ЗАПАЉИВОСТИ

М. Митровић и С. Младеновић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Целулозни материјал различитих својстава обрађен је средством против запаљивости у циљу утврђивања степена заштите од дејства ватре и других термичких карактеристика. Вредности запаљивости и индекса кисеоника показују на могућност постизања високе отпорности обрађеног материјала на деловање пламена. Величине ендотермичких и егзотермних ефеката, добијене диференцијалном сканинг калориметријом су дате у функцији параметара обраде. Кинетика пиролизе проучавана је термогравиметријском методом и утврђен утицај адитива на термичку деградацију.

НИ-IV-12. САНИТАРНО ДЕПОНОВАЊЕ КОМУНАЛНОГ СМЕЂА КОМБИНОВАНО СА ПОЉСКИМ КОМПСТИРАЊЕМ ИСТОГ, ИЛУСТРОВАНО НА ПРИМЕРУ БЕОГРАДСКЕ ДЕПОНИЈЕ СМЕЂА У ВИНЧИ

Б. С. Танасић

Завод за пројектовање, ИХТМ, Београд

У раду су дати неки основни принципи санитарног депоновања (планског насипања) и пољског компстирања (био-термичке ферментације), на отвореном пољу у природним условима, комуналног чврстог отпада (смеђа). Посебно је посвећена пажња могућности комбиновања ова два начина хигијенске неутрализације комуналног смеђа. На примеру београдске депоније смеђа у Винчи, илустрована је ова метода. Повод да се овој теми посвети пажња су учестали пожари на депонијама, као и снажне експлозије запаљивих гасова депоније.

ИНДЕКС УЧЕСНИКА СИМПОЗИЈУМА

- Алџић, С. В., 29
 Бајрактаревић-Добран Х., 39
 Барл Б., 29
 Бебић З., 29
 Бер Е., 16
 Биљок К., 21, 23
 Благојевић Н., 14, 16
 Богдановић В., 9
 Божичевић Ј., 35
 Брајовић М., 11, 15, 17
 Брдарић Љ., 13
 Брковић-Поповић И., 38
 Бугарски М., 34

 Валент В., 8
 Ватаји Ђ., 23
 Вељковић Б. Б., 23
 Вестертерп К. Р., 5
 Вит В., 21
 Влајчић С. В., 29
 Војиновић М., 34
 Вуковић Д. В., 17, 20, 25, 27, 28, 29
 Вуџак-Новаковић Г., 20
 Вучелић Д., 41

 Гајић Д., 27
 Гласновић А., 36
 Голоб Ј., 12, 20
 Гомзи З., 15
 Гризо А., 22, 33
 Грлиц В., 12, 20
 Гроздановић Д., 8, 9, 10, 17

 Души А., 39

 Бокић Д., 33
 Борђевић Б., 7, 8, 9, 10
 Бурић М., 13

 Жежова Л., 11
 Живановић Б., 34
 Жумер М., 24

 Зорко И., 38
 Зринчевић С., 15

 Ивковић Х., 32
 Извонар Д., 28
 Илић З., 38
 Исабеговић Х., 40
 Исаковски С., 34

 Јаковенко А., 7, 11
 Јанаћковић Т., 28
 Јанковић А., 32
 Јанеш В., 18
 Јанковић М., 22
 Јанкуловска Д., 17
 Јованић П., 40
 Јовановић Г., 25, 26
 Јовановић М., 31, 32
 Јовановић С., 7, 10
 Јокић-Тјапкин С., 14, 16

 Кандуч З., 24
 Кипријанова Р., 11
 Кнап Х., 21
 Колоџић Т., 24
 Кончар-Бурђевић С., 12, 37, 40
 Копач М., 20
 Копечни М., 15
 Крстић Д. Н., 27

 Лазић Ж., 17, 35
 Лакота А., 14
 Лалић Г., 9
 Левец Ј., 14
 Лукец Д., 16

 Максимовић З., 9
 Малић Д., 10
 Мацура О., 41
 Мацура С., 41
 Милојевић Д., 13
 Миловић С. К., 15
 Мирковић М., 24
 Митровић М., 6, 11, 14, 40, 41
 Мићић Ј., 24
 Михајлов-Дудуковић А., 7
 Михајловић М., 9
 Михајловић М. Ј., 28
 Младеновић С., 41
 Модић Р., 12
 Мудић-Шајновић С., 35

 Јденова В., 11, 15
 Немода С. Ђ., 22
 Николић З. С., 18
 Новаковић М., 13
 Нубер З., 36

 Олујић Ж., 12, 18, 38
 Орбовић Н. Б., 34

 Павасовић В. Љ., 22
 Павко С., 14
 Павловић Љ., 28
 Пановић С., 27
 Пауновић Р., 22
 Перлов-Наранчић Е., 27
 Перунички М., 23
 Петровић Ј., 23
 Петровски Б., 29
 Пипер П. М., 28
 Поповић Г., 16, 17, 18, 19, 29
 Поповић М., 37
 Поповска Ф., 11
 Попоска Ф. А., 33
 Портије Ж., 31

 Радојковић Н., 10
 Радошевић М., 33
 Рангајец Ј., 34
 Рашани С., 39
 Рецељ Т., 20
 Ристић М. М., 18

Савковић-Стевановић Ј., 17, 19, 21
 Седмак С., 29
 Симоновић Б., 41
 Симоновић Д., 19, 21, 33
 Симоновић Д. М., 23
 Симончић В., 38
 Скала Д., 24
 Совиљ М., 9
 Сокић М., 32
 Стајчић П., 18

 Станковић В. Д., 25
 Станојевић Ј., 23
 Стевановић М., 7
 Стевановић Р., 38
 Стевановић Р. В., 15, 22
 Стеванчевић Д., 32
 Степановић Т., 33
 Стојановић О., 37

 Танасић Б. С., 41
 Тасић А., 9, 10
 Текић М. Н., 10, 11
 Терих С., 8

Тецилазић-Стевановић М., 28
 Тодоровски Ј., 22
 Толић А., 9, 22, 23, 34
 Трипало Б., 27
 Тртањ М., 38
 Туцовић А., 12

 Ферајоло Г., 5

 Хаиле К., 20
 Хаџисмајловић Џ. Е., 20
 Храсте М., 36

 Цанић В., 34
 Цвијовић Р., 37, 40
 Цвијовић С., 27, 37, 40
 Цингара А., 22

 Чатиновић Н., 25, 26

 Шајновић М., 35
 Шантић И., 34
 Шербановић С., 8, 9, 10
 Шкрбић Б., 22

**2nd YUGOSLAV SYMPOSIUM
ON CHEMICAL ENGINEERING**

ABSTRACTS OF PAPERS

PLENARY LECTURES

P-1. COAL AND BIOMASS GASIFICATION

K. R. Westerterp

Twente University of Technology, Enschede, Netherlands

Gasification of coal and biomass is a mean to produce feedstock for a range of chemicals and to produce a gaseous energy carrier. The gaseous fuel can be produced at our side on a large scale for later consumption at a large variety of locations. By far the best developed, industrial operating process for coal gasification is the Lurgi process. This will be discussed shortly. Many competing processes are being developed, but the all lay considerably behind in this development; the process principles of these developments will be reviewed. Two of these will be discussed more in detail:

- the Shell-Koppur process or large scale gasification of coal.
- the Twente process for medium and small scale gasification of biomass and coal.

These two processes have some promising features which in the long run may give them a place in industry besides the Lurgi process.

P-2. MATHEMATICAL AND PHYSICAL MODELS IN PREDICTION AND CONTROL OF AIR POLLUTION

G. Ferraiolo

Chemical Engineering Department, University of Genova, Italy

Modelling techniques are an essential tool in the chemical engineering practice and, particularly, in air pollution field for the complexity of the phenomena involved.

The types of models, mathematical or physicals, more strictly concerning chemical engineers are those intended to provide a close link between emissions and air quality through the knowledge of the pollutant atmospheric behaviour.

Mathematical models are those based on statistical analysis of past air quality monitoring data, or on the „equations of change“ and on the Gaussian approaches for the description of the transport processes of pollutants in the atmosphere, or, at last, on the evaluation of the costs in order to achieve the best source control measures.

Physical models are used to simulate some aspects of the aforesaid processes reproducing them in small-scale systems in wind tunnels, water tanks or water channels.

An analysis of these modelling techniques is given in terms of reliability of the results, costs involved, and time necessary to achieve the results themselves.

Considerations are also made with reference to the regulation and enforcement criteria.

P-3. MEMBRANE PROCESSES IN CHEMISTRY, CHEMICAL ENGINEERING AND ENERGETICS

M. Mitrović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The classification of membrane processes is performed according to driving forces, fluxes, phase or chemical transformations in the membrane, sizes of particles transported through the membrane, materials and production processes, thicknesses and structures of the membrane. Membrane processes are classified to separation, energy transformation and chemical processes, and equipment is classified according to the membrane shape and the type of modulus.

The general model of a membrane separation process, with the pressure or the concentration as a driving force, is developed. Based on this model, gas diffusion, perm evaporation, dialysis, piezodialysis, hyperfiltration, ultrafiltration and filtration are discussed. Factors influencing materials and energy consumption: e.g. permeability, selectivity and compressibility of membranes; the concentration polarization; pressures, fluxes and the ratio permeate-concentrate, are considered. Possibilities of a serial connection of separation cells are analysed.

It has been shown that aluminium oxide membranes, obtained by the anodic oxidation, have specific structure and characteristics and could be used for perm evaporation, hyper- and ultrafiltration. Methods of surface modification and the change of structure are discussed. Possibility of the oxide conversion into β - Al_2O_3 and uses of modified membranes as conductors for Na-ions are considered. The use of aluminium oxide membranes for the enzyme immobilization is indicated.

A new process of dual membrane separation, with two membranes of opposite characteristics in the same cell, is introduced. A dual hyper- and ultrafiltration system is modelled and improvements in the energy consumption and the elimination of the concentration polarization negative effects are shown. Flow-sheets for connecting dual cells into the battery are given. Results of experiments with a dual ultrafiltration of emulsions and dual separation by hyperfiltration of alcohols mixtures are presented. A new membrane separation system mixer — dual ultrafilter is analysed.

A review of membrane processes in the energy production is given and possibility of osmotic power stations construction is considered.

SECTION I. CHEMICAL ENGINEERING THEORY

HI-I-1. MOMENTUM AND HEAT TRANSFER IN TWO-PHASE FLUID FLOW IN CHANNELS

A. Yakovenko

Dnepropetrovsk University, Dnepropetrovsk, USSR

Determination of velocity and temperature fields, momentum and heat transfer, as well as the laws governing motion of interphase between liquid and vapour phase flowing in vertical channels were considered. The influence of Galileo's criterion on momentum and heat transfer and formation of temperature axial gradients under condition of liquid and vapour phase countercurrent flow, were also examined.

HI-I-2. APPLICATION OF THE REDLICH-KWONG EQUATION OF STATE WITH TEMPERATURE DEPENDENT PARAMETERS TO THE CALCULATION OF HEAT CAPACITY OF PURE SUBSTANCES

B. Dorđević, A. Mihajlov-Duduković and S. Jovanović

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

In this work parameters of the Redlich-Kwong equation of state are correlated as a function of reduced temperature. The temperature dependence of Ω_a and Ω_b was established as suggested by the method proposed previously (Chem. Eng. Sci., **32**, 1103, 1977). Four correlating models are considered. Illustrative examples are given for the calculation of the heat capacity of pure gases. The obtained results (for CO and NH₃) are compared with those of the original BK equation and with the results previously reported (Adv. Sep. Sci. Proc. Symp., Trieste 1978; Chem. Eng. Sci., in press 1979).

HI-I-3. PREDICTION OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIA BY MODIFICATIONS OF THE REDLICH-KWONG EQUATION OF STATE FOR SINGLE COMPONENT SYSTEMS

A. Mihajlov-Duduković and M. Stevanović

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

In this study molar volumes of saturated phases, vapour pressures, fugacity coefficients of saturated phases, enthalpy and entropy of vaporization, are calculated by the Redlich-Kwong equation of state and its modifications by Wilson,

Soave, Kato *et al.*, Hamam *et al.* and Grabowsky. The results for 13 pure substances: argon, methane, ethane, propane, butane, heptane, octane, isopentane, ethylene, propylene, hydrogen sulphide and ammonia in the vapour-liquid equilibrium region (reduced temperature from 0.441 to 0.986 and reduced pressures from 0.0002 to 0.902) are included in the analysis. The results obtained in this work indicate that for prediction of the thermodynamic values of saturated liquids, and for enthalpy and entropy of vaporization, the modification by Hamam *et al.* is superior. But, for calculation of the thermodynamic properties for saturated vapour, results of Kato *et al.*, as well as by Grabowsky and by Soave, are to be preferred to the results of the other modifications.

HI-I-4. CORRELATION OF ISOTHERMAL VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM DATA FOR THE SYSTEM METHANOL — 1,4-DIOXAN

V. Valent

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Using two- and three-parameter models (Wilson, Margules, van Laar, Scatchard-Hamer) experimental data on isothermal liquid-vapour equilibrium are correlated. Equilibrium data (p , x , y) are determined for the temperatures of 35°, 50° and 60 °C in an apparatus with the recirculation of phases. The quality of correlation is measured by the standard deviation approximation (SDA). The results obtained show that the deviations in the vapour phase composition (Δy) for all models are smaller than the experimental error. Contrary to this, the deviations in pressure are greater than the experimental error. The smallest SDA values are obtained for two parameter models (Wilson, Margules, van Laar).

HI-I-5. CALCULATION OF FUGACITY COEFFICIENTS OF COMPONENTS IN BINARY MIXTURE METHANE-PROPANE BY MEANS OF VARIOUS MODELS OF REDLICH-KWONG EQUATION OF STATE

S. Šerbanović, B. Đorđević, S. Terić and D. Grozdanić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The fugacity coefficients of components of binary mixtures were computed using some of the models of the Redlich — Kwong equation of state. For this analysis the methane — propane mixture in the temperature range from 277.6 K to 510.9 K at pressures from 1379 kPa to 68.9 MPa was taken. The obtained results were compared with corresponding experimental values of fugacity coefficients obtained from p - V - T data.

HI-I-6. COMPUTATION OF EQUILIBRIUM VAPOR COMPOSITIONS USING NUMERICAL METHOD OF ORTHOGONAL COLLOCATION

M. Mihajlović, B. Đorđević, D. Grozdanić, S. Šerbanović, and A. Tasić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The numerical method of orthogonal collocation was applied for calculations of the equilibrium vapour composition at the isothermal vapour-liquid equilibrium of some binary systems. This procedure involves determination of the excess Gibbs free energy. To estimate vapour phase fugacity coefficients, the

Redlich — Kwong equation of state was applied. Examples are given for binary mixtures such as carbon dioxide — ethane, carbon dioxide — propane, ethane — pentane, ethane — propylene, and methane — propane.

HI-I-7. CHARACTERIZATION OF PHASE EQUILIBRIUM OF THE LIQUID-LIQUID SYSTEM: TRIMETHYLPHOSPHATE-AROMATICS-PARAFFINS

Z. Maksimović, A. Tolić, M. Sovilj, and G. Lalić

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade — Vinča, and Institute of Petrochemistry, Oil, Naphta, and Chemical Engineering, Novi Sad

In this paper experimental determinations of equilibrium data of multi-component liquid-liquid system: trimethylphosphate-aromatics-paraffins at temperatures 40, 50, 60 and 70 °C but at increased pressure, are presented. The equilibrium data are determined using the analysis of the equilibrium phases and the binodal data by the turbidity method. The results are given by phase diagrams, distribution curve and selectivity curve. The results obtained in this paper are compared with the results obtained by extraction of the same mixture of the aromatics-paraffins with some other solvents.

HI-I-8. PREDICTION OF THE INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE BASIC CHARACTERISTICS OF LOW DENSITY POLYETHYLENE

V. Bogdanović, A. Tasić and B. Đorđević

Chemical Industry Pančevo, Pančevo, and Faculty of Tehnology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Using the free volume of polymer systems, the influence of temperature, pressure and percent of conversion on the average values of the numerical and weight molecular weights of low density polyethylene is predicted. The calculations are performed for the conditions which correspond to the industrial conditions of polyethylene production at high pressures. The obtained results can be used for the optimization of the process, from the point of view of improving those properties of the formed polymer, which are essential for processing and various fields of application. Finally, the obtained data are compared with the data from literature, and good agreement is found, especially at high pressures.

HI-I-9. CRITICAL TEST OF THE METHODS FOR PREDICTION OF MUTUAL DIFFUSIVITIES IN BINARY ASSOCIATED LIQUIDS USING THE DATA FOR THE ACETONE-CYCLOHEXANE SYSTEM AT 25 °C

A. Tasić, B. Đorđević, S. Šerbanović, and D. Grozdanić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The predictive abilities of the methods proposed by Haluska and Colver, Rathbun and Babb, and Sanchez and Clifton are tested using the diffusivity-composition data for the binary acetone-cyclohexane system at 25 °C. This system is suitable in the testing procedure for its particular structural characteristics and

its nonideal behaviour. It is shown that all of the methods depend on the values of limiting diffusivities and particularly on the thermodynamic factor $\delta \ln \gamma / \delta \ln x$ which greatly reflects the errors made during vapour-liquid experiments. It can be concluded from the results of the present investigation that the predictive procedure of Sanchez and Clifton has considerable advantages over the other methods tested.

HI-I-10. NEW TYPE APPARATUS FOR DETERMINATION OF VOLUMETRIC PROPERTIES OF GASES

N. Radojković, A. Tasić, B. Đorđević, D. Grozdanić and D. Malić

Technical Faculty, Niš University, Niš, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

A new type of apparatus for determination of volumetric properties of gases is described. Volumetric properties of air and propylene are tested. The investigated pressure range is: for air from 1 to 50 bar and for propylene from 1 to 12 bar. Relative deviations between the pressures calculated from the Redlich-Kwong and Beattie-Bridgeman equation for air and Benedict-Webb-Rubin equation for propylene and the experimentally obtained pressures indicate excellent correlations for investigated substances.

HI-I-11. COATING OF NEWTONIAN LIQUIDS ONTO A SLOPING SURFACE

M. N. Tekić and S. Jovanović

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

The application of liquid coatings on different surfaces is a process encountered in many industries. Industrial applications, frequently involve moving surface at angles other than vertical. In this paper a boundary layer equation of motion is solved to obtain expression which permits a prediction of the film thickness as a function of the fluid physical properties, withdrawal speed and angle of withdrawal. Numerical examples which illustrate the influence of some parameters on the film thickness are presented.

HI-I-12. WAVY FLOW OF THIN FILM OF PSEUDOPLASTIC LIQUID IN THE PRESENCE OF GAS STREAM

M. N. Tekić and M. Mitrović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Flow of the liquid film in the presence of a gas stream is quite common in the industrial practice, but main part of a large number of papers about this problem is dealing with Newtonian liquids, although in many practical cases non-Newtonian liquid films are used. In this paper the influence of a parallel gas flow on the characteristics of wavy flow of a pseudoplastic liquid film has been analytically studied.

HI-I-13. FLOW CURVES OF ACRYLATE EMULSIONS AFFECTED BY STEREOCHEMISTRY

F. Popovska, R. Kiprijanova, M. Brajović, V. Najdenova and L. Žežova

Faculty of Technology, Skopje University, Skopje

Knowing the rheological behaviour of polymeric materials as a function of molecular weight, molecular weight distribution, morphology, and composition, we are able to run the process of their production and processing scientifically using microprocessors. Series of syntheses of acrylate emulsions were carried out of RA — MMA with different radical groups. The flow curves and viscosity irregularities of the above emulsions were investigated. On the bases of experimental results, the analytical forms of the flow curves were obtained. From the intensity and shape of the flow curves, it can be judged about the stereochemical effect on the flow behaviour at different deformations.

HI-I-14. UNSTEADY FLOW OF NON-NEWTONIAN FLUIDS IN CHANNELS

A. Yakovenko

Dnepropetrovsk University, Dnepropetrovsk, USSR

Flow of a Schwedow-Bingham non-newtonian fluid in channels of circular and rectangular cross section was examined and the results concerning unsteady flow are given. Numerical examples have shown the influence of the Sen-Venan-Ilyushin parameter and the dimensionless pressure drop on velocity distribution and the position of the interface between viscous boundary layer and the bulk flow

HI-I-15. THE EFFECT OF A WAVY INTERFACE ON PRESSURE DROP FOR TWO-PHASE FLOW IN PIPES

Ž. Olujić

Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb

In the wavy two-phase flow the gas phase flows through a channel with a solid upper surface and a liquid lower surface, moving slowly relative to the gas flow. Using a mechanistic approach a simplified physical model for the pressure drop of the gas phase in developed. By introducing experimentally defined characteristic dimensions of wavy interface in the derived equation, the pressure drop values are obtained that are in reasonably good agreement with measured ones.

HI-I-16. SEPARATION OF BOUNDARY LAYERS FROM CYLINDERS FOR SMALL REYNOLDS NUMBERS

S. Končar-Đurđević and A. Tucović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Investigations of separation of boundary layers for small Reynolds numbers ($Re_a < 200$) are very difficult, because of small energy effects accompanying them. Therefore, by our knowledge, there are few of such experimental studies. The adsorption method for study of mass transfer and flow of fluids can give in these

cases an exceptional aid, since the measuring energy needed for such investigation is neglecting by small. In our studies we investigated in the fields of Reynolds numbers, calculated by cylinder's diameter, from $Re_d = 200$ to $Re_d = 30$; cylinders had finite heights diameter $d = 2.5$ cm; velocity of the water solution of methylene-blue was from $w = 0.8$ cm/s to $w = 0.12$ cm/s. Because of prolonged time of exposition to adsorption, sufficiently differentiated chromatograms were obtained. This made it possible to identify particular zones of separation of boundary layers and in the same time to interpret them. The results were discussed with regard to the eventual influence of the oscillations of the apparatus and velocity distribution in the channel we worked in.

HI-I-17. FORCED COALESCENCE OF SECONDARY DISPERSION IN FIBROUS BEDS

J. Golob, V. Grilc, and R. Modic

*Department for Chemistry and Chemical Technology,
Edvard Kardelj University, Ljubljana*

The separation of small amounts of the finely distributed droplet phase in a continuous phase, can successfully be accomplished by means of packed fibrous beds, composed of natural or artificial material. The efficiency of such beds can be measured in terms of the critical superficial flow velocity, above which beds fail to separate the phases completely. The authors have investigated the effects of the bed depth L , superficial velocity U and the physical properties of the phases on the performance of the coalescer under various conditions. They first examined one particular liquid-liquid system i.e. water (the dispersed phase) — kerosene, of which the interfacial tension γ was appropriately modified by using a surface active agent. The results were correlated in the form of a dimensional equation (SI units to be used):

$$U_{\text{crit}} = 2 \times 10^7 \gamma^{4.0} L^{1.67}.$$

This work was conducted using various pure organic solvents as the continuous phase (kerosene, buty acetate, ethyl acetate, butanol) and a similar relationship was obtained:

$$U_{\text{crit}} = 387 \gamma^{1.97} L^{0.97}.$$

It is obvious that the system interfacial tension and the fibrous bed depth control the process of droplet coalescence in fibrous beds. Other variables such as the viscosities and the density difference of the phases have very little effect in the examined region. A certain effect of the mean droplet size in the incoming stream was noticed. The effect of the fibre diameter has not yet been considered.

HI-I-18. THE INFLUENCE OF NACROROUGHNESS ON HEAT TRANSFER FOR THE FLOW BETWEEN TWO PARALLEL PLATES

D. Milojević

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences Belgrade — Vinča

The object of this experimental study is the investigation of heat transfer in a flow of air between two parallel plates, one being completely covered by steel spheres. Experimental results are compared with the results for the smooth plate.

The latter are theoretically checked by the approximative solution of the thermal boundary layer integral equation. The results show that roughness has a considerable influence on the intensification of heat transfer. Heat transfer coefficients are nearly 90% greater for the spheres 3.92—6.74 mm in diameter when compared to those for the smooth plate.

HI-I-19. RADIATION HEAT TRANSFER IN ABSORBING MEDIUM

M. Novaković, M. Đurić, and Lj. Brdarić

This paper presents a solution for radiation heat transfer between two finite parallel plane surfaces separated by an isotropic, absorbing medium. The surfaces can be defined analytically or by sets of contour points.

HI-I-20. OVERALL EFFECTIVENESS FACTOR IN TRICKLE-BED REACTORS

S. Pavko and J. Levec

*Department of Chemistry and Chemical Technology,
University of Ljubljana, Ljubljana*

Global reaction rates were measured for the catalytic oxidation of SO_2 with air using activated carbon, in the presence of water, as a catalyst in a trickle-bed reactor operated at 20 °C and 1 atm. A model was developed for predicting the global rate, or the overall effectiveness factor, for catalyst particles partially covered by liquid. Comparison between the predicted and experimental results show that the overall effectiveness factor can be predicted using a partial wetting model. The only adjustable parameter, is the wetting efficiency (part of the external catalyst surface covered by liquid). It has a value of 0.75 for the range of experimental conditions employed in this study.

HI-I-21. EFFECTIVENESS FACTORS OF N -TH ORDER KINETICS IN TRICKLE-BED REACTORS

A. Lakota and J. Levec

*Department of Chemistry and Chemical Technology
University of Ljubljana, Ljubljana*

In trickle-bed reactors conventional solutions for effectiveness factors are not applicable because parts of the external catalyst surface may be covered by liquid and others by gas. In this contribution approximate solutions for overall effectiveness factors are systematically compared with numerical solutions for a sphere model with symmetrical boundary conditions. The n -th order reaction is used to extend nonlinear kinetics and the finite difference method is adopted for the computations.

HI-I-22. DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS FOR HETEROGENEOUS CATALYTIC OXIDATION OF AMMONIA IN TRANSIENT AND DIFFUSIONAL RANGES

S. Joksimović-Tjapkin, N. Blagojević, and M. Mitrović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The kinetics of catalytic oxidation of ammonia at the surface of an electrically heated rotating disc, made of the 90% — 10% Rh alloy, were investigated in stationary conditions. Starting with the thermal balances of the reaction surface, reaction rates of ammonia — air mixtures, as a function of concentrations and temperatures, were determined. The reaction rate — temperature function showed that the heterogeneous process is mainly in transient and diffusional ranges. Equal accessibility of the rotating disc surfaces in the laminar range made possible the computation of ammonia concentrations at the catalysts surface and the determination of real kinetic parameters for heterogeneous catalytic oxidation of ammonia by high temperature and concentration gradients.

HI-I-23. CALORIMETRY AS A METHOD FOR THE STUDY OF KINETICS OF DISSOLUTION

R. V. Stevanović, S. K. Milonjić, and M. M. Kopećni

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences Belgrade — Vinča

The possibility of application of calorimetric methods for measuring the kinetics of dissolution is described. The quasi-adiabatic differential type calorimeter constructed in our laboratory is used. It is shown that this simple of calorimeter can be used for determination of the dissolution rate constants. The crystals of sugar, potassium chloride, and sodium chloride are investigated at 298 K. The influence of the rotation speed (from 70 to 470 rev./min) on the kinetics of dissolution of the mentioned compounds is studied. It is also shown how the data obtained in a batch stirred vessel (calorimeter) can be used for a design of the continuous dissolution processes.

HI-I-24. KINETICS OF HYDROGENATION OF BENZENE ON A Ni—Al₂O₃ CATALYST AND ITS POISONING

Z. Gomzi and Zrnčević

Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb

Poisoning of a Ni—Al₂O₃ catalyst in the reaction of hydrogenation of benzene is investigated in a differential plug flow reactor. Experimental results agree well with the postulated kinetic model for parallel deactivation $A \xrightarrow{k} B + P \downarrow$. Based on this model deactivation rate constants are calculated for various temperatures, $k_d(130^\circ) = 0.43 \text{ h}^{-1}$, $k_d(144^\circ) = 0.46 \text{ h}^{-1}$ and $k_d(700^\circ) = 0.38 \text{ h}^{-1}$. The presence of the reaction intermediates, which compete with benzene for active sites on the catalyst surface is the cause of the poisoning. This conclusion is deduced from the proposed reaction mechanism for benzene hydrogenation.

HI-I-25. MATHEMATICAL AND PHYSICAL INTERPRETATION OF ION EXCHANGE RATE IN RELATION TO TIME AND VOLUME FLOW FOR THE MoHCl — AMBERLITE XE — 100 SYSTEM

M. Brajović and V. Najdenova

Faculty of Technology, Skopje University, Skopje

The study of the ion exchange kinetics for different feed volume flows and mathematical interpretation of obtained experimental results, the derived mathematical relations can be a basis for an analytical study of the number of theoretical plates dependence on the feed volume flow.

HI-I-26. MODELLING AND IDENTIFICATION OF UNKNOWN PARAMETERS OF A REACTOR FOR DEXYDROGENATION OF ETHYLBENZENE TO STYRENE

E. Beer and D. Lukec

INA — Organic Chemical Industry, Zagreb

The dehydrogenation of ethylbenzene to styrene has been modelled. The reactor model was assumed to be steady-state, catalytic, adiabatic with plug flow, and radial uniformity. Six chemical reactions were chosen:

1. $C_6H_5-C_2H_5 = C_6H_5-C_2H_3 + H_2$
2. $C_6H_5-C_2H_5 = C_6H_6 + C_2H_4$
3. $C_6H_5-C_2H_5 + H_2 = C_6H_5-CH_3 + CH_4$
4. $C_2H_4 + 2 H_2O = 2 CO + 4 H_2$
5. $CH_4 + H_2O = CO + 3 H_2$
6. $CO + H_2O = CO_2 + H_2$

The conversion for each reaction has been expressed through kinetic equations with Arrhenius expressions for rate constants, equilibrium constants, and partial pressures of reactants. The heat balance was calculated with the heats of reaction and conversion and the Ergun equation was used for the pressure drop calculation. After analysis of the model parameters and the available data for their numerical values, the problem was reduced to the identification of frequency factors in the Arrhenius equations for rate constants. For fitting the frequency factors the Rosenbrock search was used. The sum of squares of differences between the actual and computed conversions was used as the objective function. Because of interactions of the chemical reactions the best results were achieved by solving the problem step by step: first fitting the frequency factors for reactions 1 — 3, then fitting the frequency factors for reactions 4 and 5, and at the end fitting the frequency factor for reaction 6.

HI-I-27. SIMULATION OF THE HETEROGENEOUS CATALYTIC AMMONIA OXIDATION PROCESS ON AN ANALOG COMPUTER

G. Popović, S. Joksimović-Tjapkin and N. Blagojević

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The unsteady state process of ammonia catalytic oxidation at the surface of a rotating disc made of a Pt — Rh alloy, has been simulated on an analog computer. The mathematical model of this process, obtained from heat balance expressions, is in the form of the equation

$$C_p \rho \frac{dT}{dt} = q_e + A e^{-RE/T} C^n \Delta H_R - G(T).$$

Values of constant parameters in the equation are obtained from steady state experiments. Values of kinetic parameters are presumed for the process simulation. By comparing results obtained by simulation with experimental data, real kinetic parameters of the oxidation process were obtained.

HI-I-28. STOCHASTIC MODELLING OF MASS TRANSFER

Ž. Lazić and D. V. Vuković

Military-technical Institute, Belgrade, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Results are presented of an investigation of mass transfer during the adsorption of phenol from aqueous solution with activated carbon in a laboratory absorber unit with a semispout-fluid bed of activated carbon adsorbent. The statistical design of experiments was used and the processing of data was performed by statistical analysis. A stochastic model of adsorption for the investigated system was obtained in the form of a critical equation which could be used as a basis for the design of larger units (scale-up).

HI-I-29. PROGRAM FOR CONTINUOUS SYSTEM MODELLING (CSMP) AND ITS RELATION TO PROGRAMS FOR ANALOG COMPUTERS

G. Popović, J. Savković-Stevanović, and D. Grozdanić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Several points of view of these two programming systems were compared. *First:* CSMP is considered as a kind of continuation of analog computer programming in the cases when an analog realization of a program is not possible due to a lack of analog machine elements or the impossibility of scaling the reference voltage. In connection with this, a comparison was made between the need for analog computer hardware and for digital computer internal memory. *Second:* Further comparison was made between the ease of „on-line“ experimentation in the two just mentioned ways of programming by changing the numerical values of the problem parameters and the initial values.

HI-I-30. MATHEMATICAL MODEL OF A COLUMN FOR CONTINUOUS PREPARATION OF BENZYL CHLORIDE

M. Brajović and D. Jankulovska

*Faculty of Technology, Skopje University, Skopje,
and Chemical Pharmaceutical Cosmetic Industry, Skopje*

A new technological method for continuous preparation of benzyl chloride in a specially designed packed column where both processes take place simultaneously, i.e. the chemical reaction between the initial components (toluene and chlorine) and the separation of the products by distillation, are described. The fundamental equation for the material and energy balances as well as the equilibrium relations and the chemical kinetics are developed. The mathematical model of the packed column is defined. Using the test results for the temperature gradient along the column as well as the flow rates at the inlet and outlet of the column and solving the system of equations, which determines the model, the exact temperature, concentration and flow gradient along the column could be obtained. Thus, the optimal operating conditions for the column could be determined.

HI-I-31. SOME ASPECTS OF GRAIN GROWTH STUDY IN HETEROGENEOUS SYSTEMS APPLYING THE NUMERICAL METHOD

Z. S. Nikolić and M. M. Ristić

*Faculty of Electronic Engineering, Niš University, Niš,
and Institute of Technical Sciences SASA, Belgrade*

Grain growth in heterogeneous systems is a very important process in the production of new materials. However, various mechanisms of grain growth are still not well understood. Grain growth study of real materials, in most cases, reflects in the direct transfer of laws obtained on model systems to real systems. For a theoretical approach to the determination of grain growth it is first necessary to adopt certain simplifications, a fact that due to necessity leads to the use of models incorporating spherical particles and plate as semi-infinite crystal. This paper describes the material transport through the liquid phase for models of simple geometry and gives a grain growth study applying the numerical solution techniques.

HI-I-32. THE CAPABILITY OF THE COMBINATION OF TWO PROGRAM LANGUAGES IN CHEMICAL ENGINEERING CALCULATIONS

P. Stajčić and G. Popović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Most of the research and calculations in chemical engineering require a great number of data processing. Some of the program languages have a different way of file organizing and processing. For better use of the memory and machine time we made a combination of two different program languages. We used the capability of the RPG program language in index-sequential file organization and their processing, and only for the calculations the FORTRAN program language was used.

HI-I-33. OBTAINING OF INITIAL TEMPERATURE AND GAS RATE PROFILES FOR RIGOROUS CALCULATION OF HYDROCARBON ABSORBERS**Ž. Olujić and V. Janež***Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb*

The analysis of commonly used absorber calculation methods has shown that these methods use as initial profiles estimates of column temperatures, gas rates etc. A simple computational procedure, that eliminates use of estimates of initial values, is developed for obtaining of accurate initial temperature and gas rate profiles for rigorous calculation of hydrocarbon absorbers. This easy to use computational procedure is iterative, and has shown in all cases studied a rapid and stable convergence.

HI-I-34. DEVELOPMENT OF MATHEMATICAL MODELS FOR SIMULATION OF NON-IDEAL BATCH DISTILLATION**J. Savković-Stevanović, G. Popović, and D. Simonović***Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade*

Mathematical models for the simulation of non-steady-state distillations were developed and modified taking into account the non-ideal thermodynamic equilibrium. Algorithms of Rose, Wisniak and Moonshine models were presented and verified for some characteristic systems. The obtained results were compared with the computed data, (obtained from the ideal thermodynamic equilibrium) and experimental data. The effect of the holdup on the accuracy of the developed models was also investigated.

SECTION II. UNIT OPERATIONS AND PROCESS EQUIPMENT

HI-II-1. MULTIPHASE SYSTEMS OF FLUID-SOLID PARTICLES. THEORY AND APPLICATIONS

D. V. Vuković, G. Vunjak-Novaković, and Dž. E. Hadžismajlović

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

Results of both the theoretical and experimental investigations of the mechanics of two- and three-phase fluidized, spouted, and spout-fluid bed systems, ion-exchange and mass transfer in these systems, and reactors with spouted and spout-fluid beds, investigated at the Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, are presented. Possibilities for the application of developed and investigated systems in various fields of chemical engineering are surveyed.

HI-II-2. DESIGN CALCULATIONS FOR AZEOTROPIC DISTILLATION PROCESSES — DCADP

J. Golob, V. Grlic, K. Haile, M. Kopač, and T. Recelj

*Department of Chemistry and Chemical Technology, Ljubljana
University, Ljubljana, and Krka Pharmaceutical Industry, Novo Mesto*

An azeotropic distillation process finds its principal use in the separation of a mixture whose components are chemically dissimilar and boil too close together. Minimum boiling azeotropes are very common. The added entrainer forms a heterogeneous ternary azeotrope with the components of a binary feed which we want to separate. The ternary azeotrope appears in the overhead product while the pure components leave the column as the bottom product. The number of theoretical plates in both sections of the column is determined using a plate-to-plate calculational procedure. The calculation is performed with the aid of equations 1 and 2, starting from both ends of the column until the ratio of components in the binary feed is satisfied. The equilibrium between the liquid and vapour phase is calculated using equation 3. The liquid phase activity coefficients and the pure component vapour pressures are calculated by employing the modified UNIQUAC model (Anderson and Prausnitz 1978) and the Antoine equation, respectively.

$$x_{i(m+1)} = Q^{-1}y_{i(m)} + 1 - Q^{-1}x_{iB} \quad (1)$$

$$x_{i(n+1)} = \left(\frac{R+1}{R + \frac{Pr}{Pr+1}} \right) y_{i(n)} + \left(1 - \frac{R+1}{R + \frac{Pr}{Pr+1}} \right) x_{iD} \quad (2)$$

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i}{P} \quad (3)$$

The dehydration of ethanol — water with benzene was performed in a column with 35 plates in the stripping and 10 plates in the rectifying sections at KRKA, Novo Mesto. The plant test yielded 99.7% pure ethanol. Good agreement between the data available in literature (Norman 1945 and Robinson, Gilliland 1950) and DCADP data is found.

Symbols: B — bottom product, D — distillate, m — counting index of plates in stripping section, n — counting index of plates in rectifying section, P_i — vapour pressure of component i , P — total pressure, Pr — phase ratio in decanter, Q — flow ratio, R — reflux ratio, x_i — liquid phase mole fraction of component i , y_i vapour phase mole fraction of component i , γ_i — activity coefficient of component i .

HI-II-3. DISTILLATION OF AN ISOPROPANOL-WATER AZEOTROPIC MIXTURE BY PERCOLATION OF THE REFLUX THROUGH CALCIUM CHLORIDE

K. Bicok and D. Simonović

Process Engineering Centre, Belgrade, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

It is known that calcium chloride dissolved in alcohol-water solution, which is usually azeotropic, displaces the vapour-liquid equilibrium increasing the alcoholic concentration in the vapour phase. When the calcium chloride concentration increases in the solution, the concentration of alcohol in the vapour phase grows. If the concentration of CaCl_2 in isopropanol-water solution is higher than 4.4% (by weight), the azeotropic point could be completely avoided. This fact has been used to get nearly pure isopropanol in the single distillation column, percolating the reflux through calcium chloride. Distillation has been performed in the laboratory column under continuous and batch wise conditions. Under continuous conditions the feed concentration of isopropanol was 45% (by weight) and of the distillate 98% (azeotropic mixture is on 87.5%).

HI-II-4. INVESTIGATION OF H.E.T.P. IN A PILOT-PLANT AND LABORATORY DISTILLATION PACKED COLUMN

J. Savković-Stevanović, H. Knapp, and W. Witt

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade and Institut für Thermodynamik und Anlagentechnik, Technische Universität Berlin

Values of HETP were experimentally determined as a function of the reflux ratio and the steam velocity in the pilot-plant and the laboratory fractional distillation column. As a model-mixture the mixture of benzene-toluene was used. Experiments were performed according to a full factorial design matrix. The effect of the hydrodynamic conditions on the HETP was also shown.

HI-II-5. INVESTIGATION OF H.E.T.P. BY DISTILLATION OF ASSOCIATED SYSTEMS IN A LABORATORY PACKED COLUMN

J. Savković-Stevanović, H. Knapp, W. Witt, and D. Simonović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and Institut für Thermodynamik and Anlagentechnik, Technische Universität Berlin, Berlin

Values of H.E.T.P. in a laboratory fractional distillation packed column were experimentally determined as a function of the reflux ratio and steam velocity. Associated systems with the association of one component in both phases, such as the mixtures of acetic acid, benzene, and toluene were investigated. The experimental values of H.E.T.P. were compared with the computed values, obtained from known empirical equations. The effect of the association constant upon the H.E.T.P. of the investigated mixtures is also shown.

HI-II-6. CALCULATION OF A COLUMN FOR SEPERATION OF LIGHT ALKYLATES FROM A MULTICOMPONENT MIXTURE OF ALKYLATES

A. N. Grizo and L. G. Todorovski

Faculty of Technology, Cyril and Methodius University, Skopje

Physico-chemical data of the alkylates necessary for the evaluation of the material and heat balance of a column for the separation of the light alkylates from a multicomponent mixture of alkylates were determined. According to the so obtained data, for a given capacity, the theoretical number of plates, the pressure drop and the diameter of the column were evaluated. Obtained data for the necessary dimensions of the column, were compared with the existing one, with the same capacity under the same vorking conditions. A satisfactory agreement was achieved. It was found that the existing column contains an excess of capacity

HI-II-7. COMPUTER PACKAGE FOR CALCULATIONS OF RECTIFICATION COLUMNS, DISTILLATION COLUMNS, AND REBOILED ABSORBERS

M. Janković, R. Paunović, B. Škrbić, and A. Tolić

Faculty of Technology, Nodi Sad. University, Novi Sad

A computer package for calculations of rectification columns, distillation columns, and reboiled absorbers is formed. It includes the known methods: Bubble-point, Sum-rates, Tomich's and Ishii-Otto's methods. Besides, a new algorithm of Ishii-Otto type incorporating Murphree tray efficiencies is included. The programs were tested and methods were compared on various separation columns.

HI-II-8. SHORT-CUT TECHNIQUES FOR DISTILLATION COLUMN DESIGN AND CONTROL

A. Cingara

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

An approximate analytical solution is derived from the Erbar-Maddox correlation, which can be used for distillation columns design and control. The equation

$$N = N_M \sqrt[2.5]{\frac{10,6 \rho^2 - 12,8 \rho + (\alpha - 1) x_F}{\rho - 1}}$$

gives predictions with an error of about 2%.

HI-II-9. THE STUDY OF DIFFERENCES BETWEEN A SINGLE AND TWO PHASE FLOW IN A VIBRATING PLATE EXTRACTOR

V. Lj. Pavasović, R. V. Stevanović, and S. Đ. Nemoda

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade — Vinča

An experimental procedure for verification of the model which describes the action of forces in two and a single phase flow in a vibrating plate extractor is presented. The model represents a solution to the equations of the macroscopic momentum balance for the mentioned flows in a control volume of the vibrating extractor. The experimental procedure consists of the following phases:

- a) direct measurement of the pressure drop and working characteristics and their recording on the tape recorder,
- b) fast acquisition of the data from the tape recorder to the computer PDP-11 DIGITAL,
- c) development of the program for data processing on the computer.

Experiments were performed on a Karr vibrating plate extractor. The single and two phase flows were performed in the apparatus using an equilibrated liquid-liquid system: water-toluene.

HI-II-10. DROP SIZE DISTRIBUTION IN THE „KUHNI“ EXTRACTION COLUMN WITH ROTATING DISCS

Đ. Vataji, M. Peruničić, L. Stanojević, and A. Tolić

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

This paper deals with the determination of the drop size distribution in the „Kühni“ extraction column with rotating discs by the photographic technique. Experiments were carried out with equilibrium two — phase systems: water — trichlorethylene and water — kerosene. The processing of the experimental results has given the parameters for the equations of the upper limit (Mugele-Evans) and Rosin-Rammler which represents the drop size distribution. The dependence of the drop mean diameter d_{32} on the parameters of operation is also given.

HI-II-11. FINDING OF THE OPTIMAL PARAMETERS OF A STRIPPED DEVICE FOR EXTRACTION OF THE DE-SMET TYPE

J. Petrović

The Miloje Zakić Industry, Kruševac

In this report a stripped device for extraction, as a multi-sequence system is regarded. As a basis for the mathematical description a model with reverse mixing is taken. Using a method of dynamic programming, the optimal set of operational parameters for the stripped extraction device, of the De-Smet type is determined.

HI-II-12. THE SURFACE AERATION PHENOMENON IN AERATED STIRRED TANKS

V. B. Veljković, K. M. Bicok, and D. M. Simonović

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade
and Process Engineering Centre, Belgrade*

The phenomenon of surface aeration in stirred tank aerators, which has been examined, represents the introduction of gas through the free surface above the gas-liquid dispersion. The surface aeration significantly effects the hydrodynamic properties of the dispersion such as the specific surface area of the dispersion, gas holdup, and the mixing power. The results of our examination show that there are two mechanisms of surface aeration. The first one is the absorption of the gas above the dispersion in the liquid, followed by desorption in the dispersed gas bubbles. Mechanical sucking of the gas through the turbulent surface of dispersion is the second mechanism. This mechanism, which is of particular interest, depends on the characteristic impeller speed, geometry of the vessel, and the gas flow rate below the impeller. The surface aeration phenomenon is experimentally examined using O_2 and CO_2 as the gas tracers.

HI-II-13. GAS-LIQUID INTERFACIAL AREA IN A VIBRATING PLATE COLUMN

D. Skala, M. Mirković, and J. Mičić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The influence of the intensity of vibration and the gas and liquid superficial flow rates on the gas-liquid interfacial area in a vibrating plate column (Karr type) was examined. The interfacial area was determined by two methods: physical, the photographic technique, and chemical, the absorption of oxygen in aqueous sodium sulphite solution. The correlation between the interfacial area and the operating conditions was obtained in experiments designed according to a two-level four factor matrix. It was found that the increased intensity of vibration causes the bubble mean diameter to decrease and the gas-liquid interfacial area to increase from 0.6 to 22 cm^{-1} . The influence of the liquid flow rate was negligible, but the gas flow rate had a significant effect on gas holdup and the interfacial area.

HI-II-14. GAS HOLDUP IN A VIBRATING PLATE COLUMN**D. Skala** and **J. Mičić***Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade*

The gas holdup in a vibrating plate column for counter current gas-liquid flow was measured by the stop method and by the mean residence time of the liquid. Flow rates of the gas (N_2) and liquid (water) were in the range (15—55 l/h) and (8—22 l/h) respectively. The intensity of vibration was 0.65—12 cm/s. The correlation between relative gas velocity, gas flow rates and gas holdup can be expressed by the equation:

$$\ln(U_r/\varepsilon_g) = \ln U_0 + K \cdot U_{g0}^a \cdot \varepsilon_g$$

where: U_0 — characteristic single bubble velocity, ε_g — gas hold-up, U_r — relative fluid velocity, U_{g0} — superficial gas velocity.

HI-II-15. A STUDY OF PARTICLE MIXING IN FLUIDIZED BEDS OF ION EXCHANGE RESINS**T. Koloini**, **M. Žumer**, and **Z. Kanduč***Department of Chemistry and Chemical Technology, Edvard Kardelj University, Ljubljana*

Axial mixing of fluidized ion exchange resins was studied in various modifications of the fluidizing system. The dependence of the mixing intensity on the flow rate was determined in a vertical column with and without a liquid distributor, in a slightly slanted column and in a column with built in internals. The height of the solid mixing stage, which was obtained by the analysis of the breakthrough curves measured with the irreversible exchanging system, was chosen as a criterion for the intensity of axial mixing. The axial mixing of particles was found to increase with increasing flow rate and particle size. Besides the flow rate, the presence of internals influences axial mixing of particles to a considerable extent. By proper choice of internals and flow rate the axial mixing can be reduced substantially.

HI-II-16. SOME CHARACTERISTICS OF VORTEX BED AS AN ELECTROCHEMICAL REACTOR**V. D. Stanković** and **D. V. Vuković***Technical Faculty, Bor, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade*

A vortex bed made of conducting and inert particles is investigated as an electrochemical reactor for copper winning from diluted solutions containing copper ions. Experiments are carried out in a geometrically asymmetric apparatus. The electrolyte is introduced into a reacting space tangentially through a slot at the bottom of the bed. Such introduction of the electrolyte causes a specific movement of dispersed particles in the bed, which follows a closed contour. Residence time distribution of reacting ionic species in the vortex bed of inert particles was determined by pulse technique using the copper ions as a tracer. Data on copper extraction from solution and current efficiency during this process at different experimental conditions in the vortex bed of conducting particles (acting as a three dimensional cathode) are presented.

HI-II-17. GAS FLOW IN FLUIDIZED BEDS OF LARGE PARTICLES. EXPERIMENT AND THEORY

G. Jovanović and N. Čatipović

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

Fluidization of large particles was not studied extensively until recently. Beds of coarse particles became more important with increased interest in moving bed coal combustion. Gas mixing was studied in a two-dimensional bed of large particles, with and without immersed tubes. The dispersion of tracer gas injected continuously through a line source above the distributor plate is determined from time-averaged concentration measurements. The tracer concentration at points within the bed is successfully predicted using a single-phase model with interstitial gas velocity as a characteristic fluidization velocity. A new model, called the meandering flow model, is proposed for gas flow through fluidized beds of large particles. The concept of meandering flow is developed on the basis of actual physical movement of the gas. A simple mathematical technique is suggested for the analysis of tracer data. As a result of the application of the meandering flow model the turbulent and meandering dispersion coefficient are defined.

HI-II-18. HEAT TRANSFER TO HORIZONTAL TUBES IN FLUIDIZED BEDS. EXPERIMENT AND THEORY

N. Čatipović and G. Jovanović

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

Experimental results obtained over a wide range of operating conditions in a fluidized bed with horizontal tubes, are presented. Particle diameters varied between 0.37 and 6.6 mm, while the superficial gas velocity ranged from 0.1 to 5.6 mm. A theoretical heat transfer model is proposed. It assumes that heat exchange between a „cold“ fluidized bed and a horizontal tube takes place by three parallel paths: heat is transferred by packets of particles, by gas percolating between the particles and the tube surface, and by gas bubbles or slugs. Correlations are presented for the corresponding particle convective, gas convective, and bubble heat transfer coefficients, as well as for the bed voidage around the tube. It is shown that, from a heat transfer standpoint, particles may be classified as fine ($d_p < 0.4$ mm), intermediate ($0.4 \text{ mm} < d_p < 1$ mm) and large ($d_p > 1$ mm). Predictions based on the proposed model are in very good agreement with experimental results of this study, as well as with literature data.

HI-II-19. INSTRUMENTATION FOR MEASURING GAS MOVEMENT IN FLUIDIZED BEDS

G. Jovanović and N. Čatipović

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

An instrumentation system for gas tracer injection and gas sampling in fluidized beds, is described. The instrumentation consists of a tracer injection capacitance probe, a gas sampling probe, and a photoionization detector, all of

which make possible the simultaneous measurement of instantaneous, as well as time-averaged, local tracer concentrations and the bed voidage at any desired point in the bed. Valuable information about mass transfer and fluid dynamic behaviour can thus be collected. The use of the instrumentation system is illustrated with signals and results obtained in a bed of coarse particles ($d_p > 1.3$ mm).

HI-II-20. INSTRUMENTATION FOR MEASURING HEAT TRANSFER TO IMMERSED TUBES IN FLUIDIZED BEDS

N. Čatipović and G. Jovanović

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

An instrumented cylinder for heat transfer studies, which can be inserted as a section of a horizontal or vertical tube, is described. The instrumentation consists of heat transfer measuring elements, capacitance elements, and pressure transducers, all of which make possible simultaneous measurements of instantaneous, as well as time-averaged, local heat transfer coefficients, bed voidage, and surface pressure variations at several positions around the tube circumference. Valuable information about heat transfer and fluid dynamic behavior in the vicinity of the instrumented tube can thus be collected. The use of the instrumented cylinder is illustrated with signals and results obtained in a bed of coarse particles ($d_p > 0.4$ mm) with horizontal tubes.

HI-II-21. SPOUTED BED WITH SWIRLING JETS

D. N. Krstić and D. V. Vuković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Fluid mechanical characteristics of the two-phase spouted bed liquid-solid particles with swirling jets, has been investigated. The behaviour of the investigated system was compared with spouted and spout-fluid beds. The specific features of the spouted bed with swirling jets are described and discussed.

HI-II-22. MODELLING OF CONVECTIVE HEAT TRANSFER TO FINNED TUBES

D. Gajić, S. Panović, and S. Cvijović

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

The aim of this paper is to present the application of the adsorption method in modelling of convective heat transfer distribution on finned tubes. The results obtained are used to present the procedure in the determination of the corresponding distribution coefficient and its application in the design of finned tube systems. A method has been demonstrated on a single tube with a variable spacing of fins in the crossflow. The mass transfer rates distribution on the fins is used to calculate the ratio of corresponding heat transfer coefficients and its distribution. The procedure of heat transfer calculations for an air cooler is presented.

HI-II-23. APPLICATION OF THE HEAT PUMP IN CHEMICAL INDUSTRY

E. Perlov-Narančić and B. Tripalo

Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb

In this work some aspects of application of the heat pump are shown and calculations which are in connection with operation of evaporating stations.

HI-II-24. A LABORATORY METHOD FOR SIMULATING THE PROCESS OF DRYING GRAIN MAIZE

P. M. Piper, M. J. Mihajlović, and D. V. Vuković

Maize Research Institute, Zemun Polje, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Drying is a complex continuous process where the temperature and the moisture content of the air and grain changes concurrently. If it is known that biological materials, such as maize, are dried yearly for only approximately 60 days, it is clear that familiarization with the process and definition of all the variables is possible only by means of mathematical simulation. The method for the investigation of the drying process for the material desired must include, besides the parameters for the material and drying agent, also parameters for the drying equipment. This makes it difficult to obtain correct results in laboratory conditions. Having this in mind, a device was constructed in the Maize Research Institute Zemun Polje, for the determination of the exact parameters used in the mathematical model for simulation. This laboratory device makes it possible to assign and continuously control input parameters as well as continuously observe and record respective changes. These data are then processed using mathematical methods and in this way good results are obtained in the optimization of existing and investigation of new systems of drying. Although maize and some other cereals are primarily used for research in the Institute the mathematical model and laboratory equipment can be used for the analysis of drying and humidification processes of other grain crops provided all characteristic variables of the material are defined earlier.

HI-II-25. MATHEMATICAL MODELLING OF THE CLAY-WATER SYSTEM DRYING PROCESS

D. Izvonar, Lj. Pavlović, M. Tecilazić-Stevanović, and T. Janačković

Electroporcelain Industry, Arandelovac and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The aim of the mathematical modelling of the clay-water system drying operation was its optimization. By using the Box-Wilson model based on the concept of several factor orthogonal plans, the functional dependence of the critical clay moisture, W_k , as the response function, and the temperature, t , and the relative moisture, φ , of the drying agent, as the influencing factors were defined. The following dependence was obtained:

$$W_k = 11.05 + 0.09 t + 0.075 \varphi.$$

By applying this model, a good agreement of the calculated values with the experimental results was obtained. A recircular dryer permitting a precise regulation of temperature, relative moisture, as well as the drying agent's flow rate was used. The construction of the dryer made possible a continuous moisture control of the sample dried. Yugoslav clay „Vrbica“, a kaolinite type clay, was used as the starting material.

HI-II-26. HYDRODYNAMICAL INVESTIGATION OF A SELF INDUCED AND SELF SPRAYED VENTURI SCRUBBER

D. V. Vuković, S. V. Alić, S. V. Vlačić, and G. Popović

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University,
„Mašinoprojekt“, Belgrade, and „Tehnoservis“, Belgrade*

A self-induced and self-sprayed liquid Venturi scrubber has been modified by building-in a specifically shaped element into its confusor. This modification eliminated the unfavourable circulation of the liquid in the scrubber. Experiments showed that the investigated scrubber operates as a wet collector of medium energy with a high liquid/gas ratio. Pressure drop data in the investigated unit were compared with existing models for predicting the pressure drop in Venturi scrubbers.

HI-II-27. REACTORS FOR THE CONTINUAL ISOMERISATION OF GLUCOSE INTO FRUCTOSE

B. Barl and Z. Bebić

Maize Research Institute, Zemun Polje, Belgrade

The subject of this work was to investigate the process of isomerisation of glucose solution by means of commercial agents of immobilized glucose-isomerase (Sweetzyme A, S, Q) into the so called fructose syrup. The aim was to find a solution to certain problems regarding the design of an immobilized glucose isomerase reactor system and optimum conditions for reactor operation significant for the industrial application of this enzyme. The process of continual isomerisation was carried out in columns with a thermostatic mantle and downward flow of the substrate through a fixed-bed of enzymes. The conditions for operation in the columns were the following: solution of glucose with a concentration of 40% dry matter, 8.20 pH value of the substrate, and the temperature of the enzymatic reaction 62 °C. As the pressure drop through the enzyme layer is a limiting factor for the dimensions of the reactor, investigations were made of the effect of the ratio of height to diameter of the reactor (H/D) on this phenomenon. Columns of different diameters were used ranging from 1—4 cm and a constant-length of 40 cm. The difference in pressure was measured both at the inlet and outlet of columns. The results of the investigation led to the conclusion that the H/D ratio of the columns affects both the permeability of the enzymatic layer and its productivity. The experiments also made it possible to compare hydro-mechanical characteristics of the three forms of glucose-isomerase applied.

HI-II-28. SAFETY OF PRESSURE VESSEL CONTAINING A DEFECT IN WELDED JOINT

S. Sedmak and B. Petrovski

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The safety of a pressure vessel in service depends on many different effects. One of the most important is a defect, existing in welded joints. The effect and significance of a defect in a pressure vessel welded joint is discussed. The first problem is how to detect existing defects, and the second one is how to determine the allowable defect size. Radiography, ultrasonic testing, and acoustic emission techniques can be used in non-destructive examination of pressure vessel welded joints for detection of defects. Many different data have to be used in order to determine the allowable defect size: material used, service conditions, structural and weld geometry, including stress concentration. The use of high strength steels, with yield points close to the tensile strength, for pressure vessel welded structure, requires further discussion about the safety of welded joints. The probability of brittle fracture implies to lay down the acceptance level for defects in welded joints.

SECTION III. CHEMICAL ENGINEERING IN INDUSTRY AND CHEMICAL ENGINEERING SYSTEMS

HI-III-1. USES OF FLUORINE COMPOUNDS IN THE FIELD OF ENERGY

J. Portier

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, Talence
Cedex, France*

Organic and inorganic fluorides are used in numerous energy applications because of their outstanding thermal properties due to fluorine electronegativity. Fluorine plays an important role in classical nuclear power generators but also in more advanced technologies such as molten salt reactors or fusion power. Various fluorides are used in solar energy: melted or solid ionic fluorides, organofluorine compounds, and fluoropolymers. Energy storage, either thermal or electrochemical, can be carried out using specific thermodynamic properties of the fluorides. Energy saving can be realized with fluorides: high yield thermal cycles, friction lowering and corrosion reduction.

HI-III-2. COAL GASIFICATION AND ITS PERSPECTIVES IN THE SFRY

M. Jovanović

Department of Technoeconomics, ICTM, Belgrade

Many processes of coal gasification have been developed in the world that can be classified in one of three generations of coal gasification processes. Particularly the processes for underground coal gasification and the processes of coal gasification developed for the purpose of electric energy generation, can be separated. Coal gasification has a markedly strong developing tendency. Analysis of domestic coal resources puts lignite ahead, because it can be gasified in order to get gas with different caloric values. Regarding the fast development of this field it is necessary to establish the perspectives of coal gasification in Yugoslavia, using techno-economical parameters.

HI-III-3. COAL LIQUEFACTION TECHNOLOGIES

M. Jovanović

Department of Technoeconomics, ICTM, Belgrade

In this work the coal liquefaction processes developed to date are discussed. The commercialisation of coal liquefaction processes in the world is expected after 1985. This stresses the actuality of the subject, and the need to make an evaluation of our own capabilities in coal liquefaction. Coals of better quality

have greater chances for uses in the processes of hydroliquefaction and extraction, while the chances for uses in pyrolitic processes and indirect liquefaction are equal for all kinds of coal. Our resources of coal are based totally on lignite, so in that case it would be necessary to look into the development of processes which use younger coals and eventually begin with some new process which would be suitable for domestic coals.

HI-III-4. STRUCTURAL OPTIMIZATION OF THE PETROCHEMICAL INDUSTRY

M. Sokić and D. Stevančević

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

The optimal structure of the petrochemical industry is obtained, using linear programming with the objective function based on minimal feedstock consumption. The same method is applied to subsystems (based on certain groups of feedstock; aromatics, C₂—C₄ olefins, C₁—C₄ paraffins), which represent parts of the petrochemical industry. The correspondence between local and global optima is investigated and the possibilities of independent partial optimizations of the petrochemical industry are estimated.

HI-III-5. POSSIBILITIES OF SOLVENT EXTRACTION OF ALUMINIUM FROM BAUXITE

H. Iveković and A. Janeković

The extraction of aluminium from boehmite and gibbsite in bauxite has been performed by acetylacetone by permanent stirring at 140—160 °C over 4 to 6 hours. Aluminium and iron are transferred to solution as soluble tris-acetylacetonates. The addition of H₂SO₄ (1 : 3) precipitates only Al₂(SO₄)₃ · 16 H₂O from this solution, while acetylacetonato complexes of iron(II) and iron(III) remain in the solution. Crystalline Al₂(SO₄)₃ · 16 H₂O is separated by decantation from the solution, washed with acetylacetone and freed of the solvent by evaporation. The obtained product may be used directly in paper and leather industry and elsewhere. If it is roasted at 500—800 °C it gives alumina and H₂SO₄ which can be recovered. At the same time acetylacetone is recovered by rectification. Iron sulphate also can be obtained by this procedure. The solid residue contains mainly kaolinite and TiO₂. The percentage of SiO₂ is of no importance in this procedure.

HI-III-6. IMPROVEMENT OF COMPLEX FERTILIZER PRODUCTION IN THE CHEMICAL INDUSTRY ZORKA — ŠABAC

T. Stepanović, M. Radošević, D. Đokić, and D. Simonović

*Chemical Industry Zorka, Šabac, and Faculty of Technology
and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade*

In the last few years a systematic investigation has been undertaken of the processes in the fertilizer plants of the Chemical Industry Zorka, Šabac. These investigations included among others, complex fertilizer production. The chemical engineering analysis and the pollutant ingredients control detected some defects

in this manufacturing process, particularly on the saturator, on the cyclones, and on the gas-washing system. The new crossflow absorber which has been built in, together with the removal of other imperfections resulted in a considerable improvement of production and protection of the environment.

HI-III-7. MATHEMATICAL MODEL FOR CHALCOPYRITE ORE LEACHING IN COLUMNS

A. N. Grizo and **F. A. Poposka**

Faculty of Technology, Skopje University, Skopje

The influence of the particle size was investigated on the applicability of the equation:

$$Cp/Cp_0 = a t + e^{-bt}$$

which was earlier developed in the investigations of the kinetics of chalcopryrite leaching from the surface of smaller particles (max. —2 mm). The attempt to use the above equation on bigger particles (—6 + 4 mm to +20 mm), points to a change of the term which describes diffusion. The new equation, applicable to larger grain sizes, has now the form:

$$Cp/Cp_0 = f'(t) + e^{-bt}$$

where:

$$f'(t) = m + a t$$

The time interval of validity of the above equation was experimentally determined according to particle size and the pH-values of the solution.

HI-III-8. INVESTIGATION OF ADSORBING CHARACTERISTICS OF DOMESTIC BAUXITES USED FOR RAFFINATION OF TRANSFORMER OIL BY THE CONTACT METHOD

M. Vojnović, A. Tolić, B. Živanović, S. Isakovski, V. Canić and J. Ranogajec

Faculty of Technology and Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

The adsorbing characteristics of domestic bauxites, from the locality Jajce, used for raffination of transformer oil by the contact method, were examined. Domestic bauxites used for experimental and imported adsorbing materials with the trade mark „Porocel“ were analysed from the aspect of their mineralogical composition and physico-chemical properties. Adsorbing capacities of bauxites were analysed as a function of their quantity, dispersity and the temperature of the system. According to the physico-chemical characteristics of refined oil it was concluded that domestic bauxites, particularly the bauxite „Barači“, can be used successfully for decoloration of transformer oil.

HI-III-9. PRODUCTION RESEARCH OF N-(OXADIETHYLENE)-BENZOTHIAZYL-2-SULFENAMIDE

N. B. Orbović, I. Šantić

UNIS — Sintevit, BOAL Razvoj, Belgrade

The work on laboratory syntheses of N-(oxadiethylene)-benzothiazyl-2-sulfenamide was accomplished in order to find out a process of production that could be run on the existing facilities for the production of accelerators for rubber vulcanization, having in mind production economy. Oxidative condensation of sodium hypochlorite, gives satisfactory results only if there is morpholine in excess (5 moles). The reaction of N-chloromorphine with benzothiazyl components was not studied in detail since the developing an economic synthesis was not successful. The reaction of benzothiazol-2-sulfenamide with morpholine gives good results, although this reaction runs in two steps and requires the use of organic solvents (morpholine, toluene, benzene). Best results are achieved with the oxidative condensation of 2,2'-dibenzothiazolyl-disulfide and morpholine with the aid of sodium-hypochlorite at higher temperatures. In this reaction the reactive substances were used at nearly stoichiometric relations; production yields were 90—95% with respect to disulfide. The quality and yield of the final product was studied by changing the reactants' ratios, reaction temperatures, the way of mixing, and the quality of the sodium hypochlorite solution.

HI-II-10. A CONTRIBUTION TO THE DESIGN OF TECHNOLOGICAL SYSTEMS IN LEATHER AND FOOTWEAR INDUSTRY BY SELECTED CRITERIA

M. Bugarski

Higher Technical School, Technology Department, Belgrade

Some investigations have shown that the operations required in leather production as well as in shoe manufacturing are defined on the basis of product analysis only, without a systematic approach and criteria in technological design. A relevant criterion is the continuity criterion t_{t+1}/t_t which gives an idea of the operation time balance and production stoppages, and could be followed on Ganttograms as is shown in an example of shoe upper production. If operation time balancing is not possible, there is another way for better work efficiency and less interruptions: a grouping of common operations on work places. That could be done not only by experience as is usually the case in leather production and shoe manufacturing, but by application of an objective criterion as follows:

$$(t - t_{\min}) < t < t_p$$

where: t = operation step time, t_{\min} = time required for the shortest operation, t_p = time for the observed operation (one, two or more) ($p = i, j + k, l + m + n$, etc.). Under the condition of $t > (t - t_{\min})$ no other operation can be added to the observed operation group, whereas under the condition $t < (t - t_{\min})$ it can be added. Thus grouping is made in steps until all the operations are placed.

HI-III-11. ANALYSIS OF VARIANCE APPLIED TO PROCESS DATA

Ž. Lazić

Military-technical Institute, Belgrade

The source of viscosity variations in the processing of chemical fibers is determined using the analysis of the variance method for the design of the experiments. Experimental data are obtained from a real industrial process.

HI-III-13. ANALYTICAL EXPRESSIONS CONVENIENT FOR DESCRIPTION OF THE STATE OF COARSE DISPERSED SYSTEMS

M. Hraste, A. Glasnović and Z. Nuber

Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb

Analytical expressions convenient for description of the state of coarsely dispersed systems produced by size reduction and agglomeration have been studied. Particle size distributions have been determined in this case on samples of cement ground in a ball mill, and of silica sand agglomerated in a drum in the presence of water as a bridging agent. The obtained results show characteristic similarities of the studied relations.

SECTION IV. CHEMICAL ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROTECTION

HI-IV-1. REVIEW OF RESULTS OF APPLICATION OF ADSORPTION METHOD IN INVESTIGATIONS OF AIR POLLUTION DISTRIBUTION ON PHYSICAL MODELS

S. Končar-Đurđević, S. Cvijović, R. Cvijović, and O. Stojanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The results obtained in development and application of the adsorption method for investigations in modelling of air pollutants distribution, in the past few years are presented. The hydraulic analogy has been applied in modelling of field and urban areas, as well as areas where the influence of protecting forest zones on the pollutant distribution was examined. Application of the adsorption method is based on the determination of the mass transferred to objects in zones of pollution and on the determination of local time-smoothed concentrations of pollutants around the object. These results give new possibilities in examination of air pollutant distribution in surroundings of the objects. On the basis of recorded mass transfer phenomena at the objects, the conclusions on stream fields in the basic flow can be determined leading to a better understanding of air pollutant distribution. These investigations are confirmed by the photographic technique. A review of qualitative and quantitative results and new conclusions based on these results are presented.

HI-IV-2. INVESTIGATION OF THE ACTIVATED SLUDGE OIL REFI- NERY WASTE WATER TREATMENT

M. Popović

Institute of Waterpower Engineering, Sarajevo

Oil refinery waste water treatment by the activated sludge process was investigated on a laboratory scale. The investigation was performed with five laboratory bioaeration units, each having a different organic loading (0.11—0.71 kg BOD₅/kg sludge dry substance · day). Basic technological parameters were calculated by the use of Eckenfelder's mathematical model. The maximum organic loading, allowing still satisfactory process performance, was found to be 0.35 kg/kg · day. The corresponding aeration time was 6 hours, the activated sludge accumulation rate 110 g/m³ · day and oxygen uptake rate 390 g O₂/m³ · day. The treatment effects achieved were: BOD₅ — 95%, COD — 79%, *n*-hexane extract — 91%, sulfides — 100% and phenols — 82%.

HI-IV-3. THE ACTIVATED SLUDGE MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS IN OIL REFINERY WASTE WATER TREATMENT

I. Brković-Popović

Institute of Waterpower Engineering, Sarajevo

The morphological and biological characteristics of the activated sludge were examined during the oil refinery waste water treatment process laboratory investigations. The following organic loadings were investigated: 0.11, 0.24, 0.37, 0.43 and 0.71 kg BOD₅/kg sludge dry substance · day. According to the microphotographic determination of flocks shape and structure, with loadings between 0.11 and 0.37 kg/kg · day, the system was well worked out and well balanced. With higher loadings (0.43 and 0.71 kg/kg · day) the sludge is thick and mucous, with the majority of flocks having netlike appearance and gelatinous structure and with an abundant growth of Sphaerotilus. Although the sludge index was satisfactory, according to the activated sludge morphological characteristics, the sludge bulking in the plant could be expected when the exposition is long enough and the organic loading is 0.43—0.71 kg/kg · day. The reason could be the unfavourable action of the mineral oil present. The maximum oil loading of the sludge, which does not act unfavourably to the process performance, is 0.1 kg mineral oil/kg sludge · day.

HI-IV-4. APPARATUS FOR DETERMINATION OF B.O.D. KINETICS

R. Stevanović, Z. Ilić, and M. Trtanj

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade — Vinča

An apparatus for continuous measurements of the biochemical oxygen demand (BOD) of waste water was constructed. The dissolved oxygen, consumed by microorganisms for oxidation of the organic substances in waste water, was replaced from the gas phase of the bottle by intensive mixing. The pressure change proportional to the oxygen uptake was measured, using an inductive pressure transducer, and recorded on the chart recorder. The accuracy of the apparatus was checked by measuring the amount of oxygen necessary to oxidize sodium sulphite (Co²⁺ was added as a catalyst). The apparatus was used for BOD measurements of glucose solution, municipal waste water and waste water of textile industry.

HI-IV-5. APPLICATION POSSIBILITIES OF A PIPE-LINE AS A REACTOR FOR THE OXIDATION OF IRON FROM STEEL PICKLING WASTE WATERS

Ž. Olujić, V. Simončić, and I. Zorko

Faculty of Technology, Zagreb, and Faculty of Metallurgy, Sisak, Zagreb University

By the treatment of steel pickling waste waters, in many cases an ecologically justifiable procedure is not applied. After the neutralisation and often incomplete oxidation of bivalent to trivalent iron, the waste waters are drained off or together with deposited sludge, are transported by pipelines to the depot. Due to incomplete oxidation the suspension of waste water and sludge could contain an appreciable amount of bivalent iron. In this work the possibility of the application of the pipe-line as a pipe-reactor for the oxidation of iron in waste water using technical

oxygen is investigated. The results of laboratory and pilot-plant scale tests are presented. On the basis of these results the dependence of the chemical reaction rate on the hydrodynamic properties of two-phase (oxygen-suspension) flow is obtained. The proposed correlation enables the evaluation of parameters for the industrial scale solution of the examined problem.

HI-IV-7. REVIEW OF METHODS FOR THE DETERMINATION OF THE LONGITUDINAL TURBULENT DISPERSION COEFFICIENT

H. Barjaktarević-Dobran

Republic Directory of Water, Sarajevo

Basic notes and definitions have been given for transport processes, so called diffusion and dispersion, which represent the basic mechanism that determines the recipient capacity of certain streams in relation to stable parameters of pollution (determination of the position and concentration of incidentally thrown dangerous materials into the stream or the spreading of waste waters of settlements and industries in normal cases of pollution). Furthermore, a very short consideration of longitudinal turbulent dispersion has been given which is successfully applied in mountainous open streams. Having in mind that the application of the theory of longitudinal dispersion calls for the knowledge of the longitudinal dispersion coefficient, the study gives a chronological survey of the majority of existing methods for its determination chosen by their importance and application. Based on this survey, a choice of methods has been given which are adequate for natural mountainous open streams.

HI-IV-8. PHYSICAL MODELLING OF CONCENTRATION DISTRIBUTION IN PLUMES

R. Cvijović, M. Mitrović, and P. Jovanić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Characteristics of the hydraulic model of a stack plume, formed by a jet of a dye solution outflowing from the source into the basic flow in the water channel, are investigated. By an addition of ethanol or salt into the dye solution nonisothermal plumes are simulated, which enables modelling of plumes with different temperatures, different ratios of the basic flow-plume outflow velocities and different Re -numbers of the basic flow. Using this plume model, local concentrations of the dye in the basic flow and the concentration distribution downstream from the source are determined. Dye concentrations are measured indirectly, using the adsorption method. Dye is adsorbed on a grid of thin aluminium wires covered with an aluminium oxide layer and positioned normally to the basic stream. Adsorbed quantities of dye along the wires are determined by reflected light colorimetry. Based on these results, local concentrations of dye in the contact with wires are calculated. Changes in the plume characteristics are obtained by moving the grid along the channel. Concentration gradients in the axial and lateral direction to the flow are calculated and corresponding coefficients in the plume model are obtained. Models of Sutton and TVA are applied in the dimensionless form and a good correlation between these models and the results obtained on this hydraulic model are obtained.

HI-IV-9. MODEL STUDY OF DISPERSION OF GASEOUS MEDIA DENSER THAN AIR

S. Končar-Durđević and H. Isabegović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Dispersion studies of gaseous media through the atmosphere are mostly connected with gases lighter than the surrounding air. In some cases gases denser than air are discharged in the environment. It occurs, for example, during the work with heavy organic vapours, gaseous mixtures of chlorine, or if the gases are cold. In such situations an unusual plume flow can be expected, for which special approaches and measures are necessary, which should be undertaken to decrease harmful effects. In this paper, on physical models, in a hydraulic channel such a situation was studied. The model represents a part of the plant, which, periodically discharges small quantities of chlorine into the atmosphere. The purpose of this investigation was to study the dispersion of chlorine close to the plant using the adsorption modelling method. Some characteristic cases are demonstrated.

HI-IV-10. SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF HEAVY HYDROCARBONS IN AIR

O. Macura, **B. Simonović**, S. Macura, and D. Vučelić

*Center of Multidisciplinary Studies, Belgrade,
Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade,
and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

An UV spectrophotometric method for the determination of heavy hydrocarbons (mineral lubricant oils) in air is described. As the solvent pure cyclohexane was used. Spectra were recorded in the 200—300 nm region. For the wavelength of 260 nm good agreement with Beer's law was obtained. The sampling was carried out either by passing the tested air through a system of saturators, filled with cyclohexane, or by filtrating with an acetate cellulose fiber filter. The sensitivity of 1 ppm of oil in air is obtained.

HI-IV-11. DETERMINATION OF THERMAL CHARACTERISTICS OF CELLULOSE MATERIALS TREATED WITH FLAME RETARDANTS

S. Mladenović and M. Mitrović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Cellulose materials with different characteristics are treated with flame retardants and their flammability and other thermal characteristics were investigated. Flammability values and O_2 index show a high resistance of treated materials against the flame action. Magnitudes of endothermal and exothermal effects obtained by differential scanning calorimetry are related to parameters of the treatment. Kinetics of the materials pyrolysis is investigated by the thermogravimetric method and the influence of additives on the thermal degradation is considered.

HI-IV-12. SANITARY DISPOSAL OF MUNICIPAL WASTE BY LANDFILLING COMBINED WITH THE OPEN-FIELD BIO-THERMIC FERMENTATION METHOD ILLUSTRATED ON THE EXAMPLE OF THE BELGRADE WASTE DISPOSAL FACILITY AT VINČA

B. Tanasić

The article deals with some basic principles of sanitary disposal of municipal solid waste by the method of planned landfilling and open-field bio-thermic fermentation under natural conditions. The possibility of combining these two methods of hygienic neutralization of municipal waste is stressed. This combined method is illustrated on the example of the Belgrade waste disposal facility at Vinča. This subject is of interest because of frequent cases of fire and gas explosions on disposal sites.

XXII САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРБИЈЕ

ИЗВОДИ РАДОВА

I. НЕОРГАНСКА ХЕМИЈА

I-1. УТИЦАЈ СТРУКТУРЕ НА БРЗИНУ ДИФУЗИЈЕ АЛКАЛНИХ ЈОНА У БОРО-СИЛИКАТНИМ СТАКЛИМА

М. Тодоровић, Љ. Радоњић и М. Јанчић

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

Брзина дифузије једног алкалног јона у стаклу смањује се у присуству других алкалних јона, што има утицаја на многе особине стакла, па је због тога предмет многих истраживања последњих година. На моделним дифузионим паровима, у боро-силикатном систему, одређиван је утицај структуре стакла на брзину дифузије једног алкалног јона у присуству других алкалних јона. Показано је да структура стакла, у зависности од изабраног система, има већи или мањи утицај, али не и једини, на брзину дифузије једног алкалног јона у присуству других алкалних јона.

I-2. ИСПИТИВАЊЕ УСЛОВА ДОБИЈАЊА СИТАЛА НА БАЗИ ЛИТИЈУМ-АЛУМОСИЛИКАТА

А. Михајловић, Љ. Радоњић и М. Јанчић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Ситали на бази литијум-алумосиликата због изузетно малог термичког коефицијента ширења са аспекта примене су изузетно интересантан материјал, па су данас предмет интензивних истраживања. Одређиван је утицај температуре и времена термичке обраде на врсту нуклеисаних фаза и раст насталих фаза за стакло датог почетног састава. Идентификација кристалних фаза извршена је рендгенском анализом (дифракцијом) и скенинг електронском микроскопијом. Утврђени су оптимални услови термичке обраде стакла за дати ситал. Такође је утврђено да изабрана температура раста фаворизује раст кристалне фазе која је носилац жељене особине.

I-3. ДОБИЈАЊЕ ВРЛО ПОРОЗНОГ КВАРЦНОГ СТАКЛА

С. Соколовић, Љ. Радоњић и М. Јанчић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

После фазног раздвајања у неким стаклима као што су натријумбор-силикатна стакла једна фаза се може лужењем да издвоји а преостала фаза чини веома порозну структуру са различитим могућностима примене. Термичком

обрадом је натријум-бор-силикатно стакло фазно раздвојено и експериментално су одређивани најпогоднији услови за лужење фазе богате са натријум-бор-оксидом. Одређено је да начин лужења секундарне фазе зависи од температуре фазног раздвајања, односно од финоће микро-структуре.

I-4. ПРИМЕНА ДИМЕНЗИОНАЛНЕ АНАЛИЗЕ У ПРОЦЕСУ ИЗВЛАЧЕЊА КРУТИХ СТАКЛЕНИХ ВЛАКАНА

Р. Алексић, Н. Јовановић и М. Јанчић

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

Теоријски модел процеса извлачења стаклених влакана из штапа није у потпуности развијен, па се за одређивање релације између силе и брзине извлачења користи дименциона анализа. У овом раду је експериментално мерена сила извлачења при одређеним брзинама извлачења, при променљивим температурама и за два различита аксијална температурна профила. Показано је да однос између силе и брзине извлачења зависи од температуре и ширине зоне, што је приказано математичким моделом.

I-5. ОДРЕЂИВАЊЕ УСЛОВА ИЗВЛАЧЕЊА КРУТИХ СТАКЛЕНИХ ВЛАКАНА СА МИНИМАЛНОМ ДИСПЕРЗИЈОМ ПРЕЧНИКА

Р. Алексић, Н. Јовановић и М. Јанчић

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

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

I-6. ПОНАШАЊЕ ДВОСЛОЈНИХ СИСТЕМА СТАКЛЕНИХ ШУПЉИХ ВЛАКАНА ПРИ ИЗВЛАЧЕЊУ

Н. Јовановић, Р. Алексић и М. Јанчић

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

Двослојно стаклено шупље влакно по свом понашању у процесу формирања, представља квалитативно различит систем у односу на влакна једнослојног стакла. Да би се пратила ова разлика, испитивана је промена дебљине зида једнослојних и двослојних стаклених цевчица, извучених из цеви, у функцији промене температуре, притиска раздувавања и односа извлачења. На основу експерименталних резултата извршена је упоредна анализа понашања наведена два система.

И-7. УТИЦАЈ МАСЕ И ГРАНУЛАЦИЈЕ УЗОРКА НА РЕЗУЛТАТЕ КВАЛИТАТИВНЕ ДИФЕРЕНЦИЈАЛНО ТЕРМИЈСКЕ АНАЛИЗЕ ПРАШКАСТИХ МАТЕРИЈАЛА

Ж. Д. Живковић

Технички факултет, Београдски универзитет, Бор

У овом раду презентирају се резултати проучавања утицаја масе и гранулације узорка на симетрију, T_1 , T_p , T_2 , ΔT и одступање ДТА криве од нулте линије код диференцијално термијске анализе магнезита и калцита у прашкастом стању. Утврђено је, да се ови елементи ДТА криве мењају са променом масе и гранулације узорка. Ово наводи да се предложи допуна постојећих еталона за квалитативну ДТА са подацима о величини средњег пречника честица испитиваног узорка у прашкастом стању.

И-8. ПЕРЕРАДА ФЛОТАЦИОНЕ ЈАЛОВИНЕ РУДНИКА БАКРА У БОРУ У ЦИЉУ ДОБИЈАЊА ГЛИНИЦЕ И ЦЕМЕНТА

Ж. Д. Живковић и Д. Ранђић

Технички факултет, Београдски универзитет, Бор

У раду се презентирају резултати истраживања процеса концентрације алумосиликатних минерала из флотационе јаловине рудника бакра у Бору, као и даља прерада овог производа у циљу добијања глинице и цемента. Утврђено је, да је могуће из полазне флотационе јаловине која садржи 10—15% Al_2O_3 добити концентрат алумосиликата који садржи 25—35% Al_2O_3 . Проучаван је „синтер-сода креч“ поступак за прераду оваквог производа у циљу добијања глинице и цемента, при чему су одређени основни технолошки параметри процеса синтеровања и процеса лужења.

И-9. ИСПИТИВАЊЕ ДЕЛОВАЊА АДТИВА НА ПОРАСТ ЧВРСТОЋЕ БЕТОНА

С. Исаковски, Б. Живановић, Ј. Ранogaјец и С. Ковачевић

Технолошки факултет, Нови Сад

У експерименталне сврхе је коришћен портланд цемент ознаке РС 15 Z 45, адитив делта-супер-флуид, шљунак и вода. Извршена су испитивања цемента у погледу одређивања физичких особина, хемијског састава и минералног састава. Адитиву су одређене физичке особине и хемијски састав. Коришћен је шљунак фракције од 0—4; 4—8; 8—16 и 16—31,5 mm. Испитана су бетонска опитна тела величине од $20 \times 20 \times 20$ cm, која су направљена од цемента, шљунка, са различитим водоцементним факторима, без и са адитивом. Испитивања су показала да нема разлика у чврстоћама између бетонских опитних тела. Адитив утиче на смањење воде за конзистенцију бетонских опитних тела. Када се изврши корекција водоцементног фактора у односу на конзистенцију, произилази да бетонска опитна тела са адитивом показују веће чврстоће од бетонских опитних тела без адитива.

I-10. ЗАКОНИТОСТИ ПОВРШИНСКИХ ПРОМЕНА НЕОРГАНСКИХ ОКСИДА У КИСЕЛИМ СРЕДИНАМА

С. Вељковић и Л. Миховиловић

Природно-математички факултет, Београд

Реактивност чистих и мешаних неорганских оксида (алуминијума, титана, цинка и др.) у воденим растворима киселина је одређена на основу праћења хидратације, протенизације растварања и дистрибуције наелектрираних врста на граничној површини: оксид-раствор. Хидратација је двојако сагледана, као неопходан фактор формирања и активирања површине, и као фактор разграђивања неких површинских облика. Дискутован је утицај константи стабилности одговарајућих површинских једињења. Анализом и корелацијом кинетичких параметара збирних промена формално је усаглашено нађено понашање и реактивност горњих оксида.

I-11. СИНТЕЗА И СТРУКТУРА БИС(ГЛИЦИЛ- β -АЛАНИНАТО)-КОБАЛТАТА(III)

С. Р. Никетић

Природно-математички факултет, Београд

У реакцији између натријум-трис(карбонато)-кобалтата(III) и глицил- β -аланина (Gly- β -Ala) добијен је бис(глицил- β -аланинато)-кобалтат(III) комплекс, $[\text{Co}(\text{Gly-}\beta\text{-Ala})_2]^-$. Хроматографијом на DEAE-Sephacel јоноизмењивачу изоловане су три хомогене супстанце за које је утврђено да представљају изомере $[\text{Co}(\text{Gly-}\beta\text{-Ala})_2]^-$ комплекса. Геометријске конфигурације ових изомера су предложене на основу анализе њихових електронских спектра и примене молекулско-орбиталне методе углаоног прекривања (Angular Overlap Model, AOM).

I-12. CIS-УТИЦАЈ У НЕКИМ КВАДРАТНО-ПЛАНАРНИМ ПЛАТИНА (II) КОМПЛЕКСИМА

К. W. Muir, L.J. M. Muir и Т. Соломун

На основу података о дифракцији X-зрака, анализиран је cis-угицај у низу сродних cis-PtCl₂(PEt₃)L комплекса, при чему је L анјонски или катјонски лиганд с различитим стерним и електронским особинама. Предложен је модел хемијске везе у овим комплексима.

I-13. ПРОУЧАВАЊЕ УТИЦАЈА САСТАВА ДИАМИНСКИХ ХЕЛАТНИХ ЛИГАНАДА НА ⁵⁹Co NMR ХЕМИЈСКЕ ПОМАКЕ КОБАЛТ(III) — КОМПЛЕКСА

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

Природно-математички факултет, Београд

⁵⁹Co NMR спектроскопијом испитани су комплекси типа $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{диамин})_2]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{диамин})_3]\text{Cl}_3$ који су садржавали 1,2-диамино-етан, 1,2-диамино-пропан, 1,3-диамино-пропан, 2,3-диамино-бутан или 1,4-диамино-бутан. Утврђено је да се ⁵⁹Co хемијски помак мења при замени једног диамин-

ског хелата другим, при промени геометријске изомерије комплекса и од једног до другог дијастереоизомера. На основу запажених разлика у заклањању кобалтовог језгра разматран је утицај састава диаминског хелата на јачину лигандног поља. Добијени резултати упоређени су са оним добијеним раније ^{59}Co НМР спектроскопијом кобалт(III)-комплекса који садрже аминок-карбоксилатне лиганде. [N. Juranić, M. B. Čelap, D. Vucelić, M. J. Malinar and P. N. Radivojša, J. Coord. Chem., 9, 117 (1979)].

I-14. ЗНАЧАЈ НЕФЕЛОКСЕТИЧНОГ ЕФЕКТА ЗА ИНТЕРПРЕТАЦИЈУ ^{59}Co NMR ФРЕКВЕНЦИЈА КОБАЛТ(III) — КОМПЛЕКСА

Н. Јуранић

Природно-математички факултет, Београд

Показано је да је одступање ^{59}Co NMR фреквенција од линеарне зависности са таласном дужином првог апсорпционог максимума $d-d$ електронског прелаза код кобалт(III)-комплекса откоадарске симетрије лигандног поља узроковано разликама у експанзији и деформацији d -орбитала у разматраним комплексима. Предложена је општија корелација по којој се ^{59}Co NMR фреквенције налазе у линеарној зависности са таласном дужином првог апсорпционог максимума редукованом за вредност нефелоксетичног односа β_{35} .

I-15. КРИСТАЛНЕ СТРУКТУРЕ АЦЕТАТО-БИС(S-МЕТИЛТИОСЕМИКАРБАЗОН АЦЕТОНА) КОБАЛТ(II)- И АЦЕТАТО-БИС(S-МЕТИЛТИОСЕМИКАРБАЗОН АЦЕТОНА) НИКАЛ(II)-ЈОДИДА

В. Дивјаковић и В. Леовац

Природно-математички факултет, Нови Сад

Кристаллографска истраживања једињења $[\text{MeL}_2(\text{CH}_3\text{COO})]_2$ где је $\text{M} = \text{Co(II)}$ и Ni(II) и $\text{L} = \text{S-метилтиосемикарбазон ацетона}$, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{NN} = \text{C}(\text{NH}_2)\text{SCH}_3$, су показала да се ради о изоструктурним једињењима. Кристали су триклински, просторне групе P1 . Рендгеноструктурном анализом насловних једињења је нађено да се $\text{S-метилтиосемикарбазон ацетона}$ понаша као бидентатни NN-лиганд на рачун координације атома азота NH_2 -групе и хидразинског остатка. Координација око кобалта је лако деформисана тригонална бипирамида коју чине четири атома азота хелатног лиганда и један атом кисеоника монодентатно везане ацетато-групе. За разлику од овога у аналогом никеловом комплексу оба кисеоника из ацетато-групе улазе у координацију, чиме се око Ni(II) реализује октаедарска координација.

I-16. КООРДИНАЦИОНА ЈЕДИЊЕЊА ХРОМА(III) И ВАНАДИЈУМА (III, IV, V) СА S-МЕТИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ САЛИЦИЛАЛДЕХИДА

В. Леовац и В. Цанић

Природно-математички факултет, Нови Сад

$\text{S-метилтиосемикарбазон салицилалдехида}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH} = \text{NN} = \text{C}(\text{NH}_2)\text{SCH}_3$, (H_2L) , за тровалентним хромом и ванадијумом даје два типа бис(лиганд) октаедарских комплекса опште формуле $[\text{M}(\text{HL})_2]\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{M}(\text{HL})-$

$L] \cdot nH_2O$. На основу депротонације NH_2 -групе, анализе IR спектра, као и анализе литературних података показано је да се у синтетизованим комплексима H_2L понаша као тридентатни NNO-лиганд. Ефективни магнетни моменти ових комплекса имају вредности блиске чисто спинским за одговарајуће d-системе. У случају ванадијума исти лиганд стабилизује и оксидациона стања IV и V у облику његових моно(лиганд) оксо-, односно диоксо-комплекса: $[VO(HL)Cl]$, $[(VOHL)_2SO_4]$ и $NH_4[VO_2(L)] \cdot H_2O$. Комплекси VO(IV) имају аномалне вредности магнетних момената, што је вероватно последица њихове димерне структуре.

I-17. СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НЕКИХ ЈЕДИЊЕЊА БАКРА СА ХЕЛАТНИМ ЛИГАНДИМА

Ђ. Стојаковић и С. Радосављевић

Технолошко-металушки факултет, Београд

Синтетисана су комплексна једињења опште бруто формуле $Cu(L)(phthal)$ ($phthal$) $phthal$ = дианјон фталне киселине; L = етилендиамин, триметилендиамин, 2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин). Без обзира на то да ли се услови синтезе контролишу с тежњом да се добије $[Cu(L)(phthal)]$, или пак одговарајући изомер-димер $[Cu(L)_2][Cu(phthal)_2]$, као производ реакције се у оба случаја добија једно исто једињење. Иако изгледа да подаци добијени инфрацрвеном као и електронском спектроскопијом унеколико фаворизују формулацију $[Cu(L)(phthal)]$, дефинитиван одговор треба очекивати од рентгенске кристалографије.

II. ОРГАНСКА ХЕМИЈА

II-1. УТЈЕКАЈ ГЛУКОЗЕ НА ОКСИДАЦИЈУ АДРЕНАЛИНА У АЛКАЛНОМ МЕДИЈУ

L. Balint, D. Hegedić, J. Momirović-Čuljat, R. Bonevski i D. Falandis

Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb

Naša ranija istraživanja o inhibiciji oksidacije adrenalina u slabo alkalnom mediju ukazala su na oksidativno djelovanje piro-sulfita pod određenim uvjetima. U ovom radu je istražen utjecaj glukoze na oksidaciju adrenalina u alkalnom mediju. Utvrđeni su izraziti efekti glukoze na oksidaciju adrenalina ovisno o njenoj koncentraciji i alkalitetu medija.

II-2. ПАРАМЕТРИ РАСТВОРЉИВОСТИ ПОЛИ(ДИ-*n*-АЛКИЛЦИКЛОХЕКСИЛ-ИТАКОНАТА)

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

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Параметри растворљивости следећих полимера: поли(дициклохексил-) поли(диметилциклохексил-), поли(диетициклохексил-) и поли(дипропилциклохексил-итаконата) одређени су преко граничних вискозитетних бројева у различитим органским растварачима и њиховим смешама. Коришћени растварачи се разликују по структури и поларности, а обухватају угљоводонике, хлороване угљоводонике и ацетате. Добијене вредности указују да растући парафински карактер посматраних полимера изазива опадање параметра растворљивости (од 19,2 до 16,8 J^{1/2} cm^{-3/2}). Експериментално одређене вредности се у извесној мери разликују од параметара растворљивости израчунатих помоћу густина и молских константи привлачења.

II-3. ИСПИТИВАЊЕ ПОНАШАЊА ПОЛИ(МЕТАКРИЛАТА) И СРОДНИХ ПОЛИМЕРА СА АРОМАТИЧНИМ СУПСТИТУЕНТИМА НА ПОВИШЕНОЈ ТЕМПЕРАТУРИ

J. С. Величковић и Д. Д. Ђукановић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитивано је термичко понашање поли(метакрилата) и поли(итаконата) са фенил и толуил супституентом, праћењем промене састава и величине молекула по деградацији. Рађено је у температурном интервалу од 150—450 °С, у евакуисаним ампулама и у присуству атмосферског кисеоника. У интервалу нижих температура запажено је првобитно смањење граничног

вискозитетног броја али и брзи губитак растворљивости у растварачима. При вишим температурама, упоредо са термогравиметријом, праћена је промена састава остатка инфрацрвеном спектроскопијом. Резултати су поређени са понашањем полистирола, РММА и РВС при сличним условима и претпо- стављени су неки елементи хемизма деградације при наведеним условима.

II-4. СОЛВОЛИЗА СЕКУНДАРНИХ 1-ЦИКЛОХЕКСИЛ-1-АРИЛ-2-ПРО- ПИЛТОЗИЛАТА

В. Крстић и М. Мушкатиновић

Технолошко-мешалуршки факултет, Београд

Испитана је ацетоллиза и формоллиза серије секундарних 1-циклохексил-1-арил-2-пропилтозилата. Константа брзине ацетоллизе је квантитативно раздвојена на компоненте које означавају два различита механизма, Fk_d [анхимерно асистирану реакцију (и k_a) анхимерно неасистирану реакцију]. Константе брзине ових двеју реакција одређене су на 75° . За ово раздвајање користили смо Hammett-ову корелацију $\log k_t/\sigma$.

II-5. ИНДУКТИВНЕ КОНСТАНТЕ α, β -НЕЗАСИЂЕНИХ СУПСТИ- ТУЕНАТА

Г. С. Николић, В. С. Чаби, С. М. Биочанин и М. Д. Мушкатиновић

Технолошко-мешалуршки факултет, Београд

У оквиру проучавања партиципације суседне двоструке везе у α, β -неза- сиђеним системима синтетизовани су: етил- α, β, β' -триметил-акрилкарбокси- лат, етил- α -метил- β, β' -диетил-акрилкарбоксилат, етил- α, β -диметил- β' -пропил- -акрилкарбоксилат, етил- α -метил- α' -циклохексилденацетат, етил- β, β' -диме- тил-акрилкарбоксилат, етил- β, β' -диетил-акрилкарбоксилат и етил-циклохек- силденацетат и одређене одговарајуће Taft-ове σ^* константе. Добијени ре- зултати су дискутовани.

II-6. ПАРЦИЈАЛНА СИНТЕЗА α -АНГЕЛОИЛОКСИ- И α -ТИГЛИНО- ИЛОКСИ-ДЕЗМЕТОКСИ ЛАТИФОЛОНА. ДОБИВАЊЕ МОДЕЛ СУП- СТАНЦИ ПРИРОДНОГ ПРОИЗВОДА α -АНГЕЛОИЛОКСИ-ЛАТИФО- ЛОНА

М. Стефановић, М. Николић, М. Браловић и И. В. Мићовић

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

Предмет овога рада је парцијална синтеза α -ангелоилокси- и α -тигли- ноилокси-дезметокси латифолона као модел супстанци природног производа α -ангелоилокси латифолона који су изоловали М. Стефановић и сарадници из биљне врсте *Laserpitium siler* L. (Тара, источна Србија). Синтеза α -анге- лоилокси и α -тиглиноилокси деривата остварена је купловањем диазо-катона с ангеличном и тигличном киселином. Нови природни производ α -ангелои- локси латифолон спада у групу ароматичних C_6C_3 шикамата, а биогенетски је повезан са ласерином, изомиристицином и латифолоном. Парцијална син- теза ових дезметокси деривата је део тоталне синтезе природног производа α -ангелоилокси латифолона.

II-7. УТВРЂИВАЊЕ СТРУКТУРЕ ПРОИЗВОДА МИКРОБИОЛОШКЕ ТРАНСФОРМАЦИЈЕ 16 β ,17 β -ЕПОКСИ-5 α -АНДРОСТАН-3-ОНА ПОМОЋУ *Dematiaceae* sp. M-202

Р. Јанков, В. Шошкић и М. Стефановић

Природно-математички факултет, Београд

Ради утврђивања утицаја стереохемије супстрата на ток и исход микробиолошке трансформације стероидних метаболита извршили смо синтезу 16 β ,17 β -епокси-5 α -андростан-3-она из DA у осам фаза. Добијени епоксид подвргнут је микробиолошкој трансформацији помоћу гљиве *Dematiaceae* sp. M-202. Реакциони производи су изоловани екстракцијом из подлоге, а затим раздвајани и пречишћавани хроматографијом на стубу. При томе су производи трансформације добијени у кристалном стању и утврђена је структура тих производа методама инструменталне органске анализе. Утврђено је да је у току микробиолошке трансформације дошло до хидроксиловања стероидног 16 β ,17 β -епоксида.

II-8. СИНТЕЗА И МИКРОБИОЛОШКА ТРАНСФОРМАЦИЈА 17 $\alpha\beta$ -ХИДРОКСИ-17 $\alpha\alpha$ -МЕТИЛ-D-ХОМО-АНДРОСТАН-3,17-ДИОНА

Р. Јанков, С. Хусинец и М. Стефановић

Природно-математички факултет, Београд

Извршена је синтеза 17 $\alpha\beta$ -хидрокси-17 $\alpha\alpha$ -метил-D-хomo-андростан-3,17-диона у пет фаза полазећи од дехидроепиандростерона, у циљу добијања стероидног супстрата са проширеним прстеном D стероидног молекула. Његовом микробиолошком трансформацијом помоћу микроорганизама *Dematiaceae* sp. M-202 добијена је смеша више производа који су раздвајани и пречишћавани хроматографијом. При томе су добијени производи у кристалном облику. Њихова структура је утврђена методама инструменталне органске анализе. Константовано је да микроорганизам показује знатно хидроксилајућу активност.

II-9. НОВА МЕТОДА ЗА СИНТЕЗУ ИЗОКСАЗОЛИДИНА

И. Јуранић и Љ. Лоренц

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

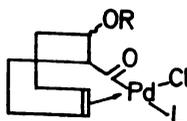
У овом раду описан је нов поступак за синтезу изоксазолидина. Оксидацијом 4-метил-4-амино-2-пентанола помоћу натријум-хипохлорита врши се интрамолекуларна циклизација и постаје 3,5,5-триметилизоксазолидин у приносу од преко 60%. Структура добијеног једињења одређена је на основу ИЦ, $^1\text{H-NMR}$ и $^{13}\text{C-NMR}$ спектара, као и анализом масеног спектра. Предложен је механизам оксидационе циклизације и испитано је понашање добијеног изоксазолидина при фотолитичким и оксидационим условима.

II-10. КАТАЛИТИЧКО КАРБОНИЛОВАЊЕ 1,5-ЦИКЛООКТАДИЕНА ПОД БЛАГИМ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИМ УСЛОВИМА У ПРИСУСТВУ Pd(II)-СОЛИ

Ц. Б. Андерсон и Р. Марковић

*Институт за хемију, Универзитет у Калифорнији,
Саниа Барбара, САД и Природно-математички факултет, Београд*

Проучавано је стехиометријско „уметање“ угљенмоноксида у σ -везу угљеник-паладијума(II) и даља реакција нестабилног ацил-металног интермедијера 1 са метанолом као нуклеофилним реактантом употребљеним као растварач.



1

L = CO или CH₃OH

R = —CH₃.

Реакција је од практичне синтетичке користи за грађење моноцикличних и бицикличних естара, јер се може изводити под благим и контролисаним експерименталним условима у присуству каталитичких количина Pd(II)-соли. С циљем да предвидимо исход реакције следеће променљиве су биле испитиване: катализатор и промена растварача, температура и притисак угљенмоноксида, оксидо-редукциони услови као и количина диена, оксидационог средства и базе.

II-11. СИНТЕЗЕ 3-(p-НИТРОЦИНАМОИЛ)-4,7-ДИХИДРОКСИКУМАРИНА И ЊЕГОВИХ ДЕРИВАТА

М. Лаћан, М. Чачић и В. Чизмар

Прехрамбено-технолошки факултет, Осиејек

Claisen—Schmidt-овом кондензацијом 3-ацетил-4,7-дихидроксикумарина са ароматским алдехидом супституираним у пара-положају нуклеофилом добили смо 3-(p-нитроцинамоил)-4,7-дихидроксикумарин. Синтеза је била вођена 4 сата у кlorоформу уз пиридин+пиперидин као катализатор. Тако синтетизиран чалкон на собној температури адира Br₂ дајући вицинални дибромид. Ако се бромирање врши на повишеној температури (100 °C) настаје 7-хидрокси-2-(p-нитро-бромбензил)-3H,4H-фуоро[2,3-с] [1]бензпиран-3,4-дион. Оксидацијом у DMSO код 85 °C кроз 8—10 сати добије се 7-хидрокси-2-(p-нитробензоил)-3H,4H-фуоро[2,3-с] [1]бензпиран-3,4-диона.

II-12. СИНТЕЗА НЕКИХ МОНО АЗО-ПИРАЗОЛ ДЕРИВАТА ХРОМОТРОПНЕ КИСЕЛИНЕ

В. Николић, В. Самац и А. Мук

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

Синтетизовани су нови реагенси: 1,8-диокси-2-(-2-пиразолин-5-илазо)-нафталин-3,6-дисулфонска киселина и 1,8-диокси-2-(-1-фенил-2-пиразолин-5-илазо)-тафталин-3,6-дисулфонска киселина. Испитани су и одређени услови диазотовања одговарајућих аминок-пиразола и услови купловања добиених диазо-једињења са хромotropном киселином. Идентификација је извршена на основу апсорпционих спектра.

II-13. ИСПИТИВАЊЕ ЕЛЕМЕНТАРНОГ САСТАВА ХУМИНСКИХ КИСЕЛИНА

П. Петровић

Природно-математички факултет, Приштина

Испитиван је елементарни састав хуминских киселина које су изоловане из сировог косовског лигнита и узорак овог лигнита оксидованих ваздухом, водоник-пероксидом и азотном киселином. Констатовано је да хуминске киселине изоловане из сировог лигнита имају већи садржај угљеника од хуминских киселина изолованих из оксидованих узорак лигнита. При драстичнијим условима оксидације постају хуминске киселине са мањим садржајем угљеника. Хуминске киселине богатије у водонику сиромашније су у кисеонику и обратно. Хуминске киселине изоловане из лигнита оксидованог са растворима азотне киселине имају навећи садржај азота, јер се при оксидацији азот уводи у структуру хуминских киселина.

II.14. ВЕЗИВАЊЕ ЕРГОЗИН МОНОМЕТАН СУЛФОНАТА, ДИХИДРО-ЕРГОЗИНА, ЕРГОЗИНИН МОНОМЕТАН-СУЛФОНАТА И 2-БРОМ-ЕРГОЗИНА ЗА ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНСКУ КИСЕЛИНУ (DNK) I N V I T R O

З. Јурањић, М. Кидрич, И. Јурањић, Д. Николић и Ј. Петровић

Медицински факултет, Београд, Природно-математички факултет, Београд, и Институт за биолошка истраживања „Синиша Станковић“, Београд

Ергот алкалоиди и многа сродна једињења се већ деценијама користе као фармаколошки активни агенси. Међутим, механизам њиховог деловања на молекуларном нивоу још увек није довољно разјашњен. Експерименти обухваћени овим радом имали су за циљ да унесу више разумевања у начин деловања ових супстанци у ћелијама таргет ткива и органа. Доказано је да се испитивани ергот алкалоиди (добијени љубазношћу Фармацеутске индустрије „ЛЕК“, Љубљана) и супституисани аналог 2-бром-ергозин везују за нативну DNK телећег тимуса на начин различит од познатих интеркалирајућих агенса. Добијени резултати показују да се тачка топљења и спектралне криве DNK мењају у присуству алкалоида што је доказ формирања мање или више стабилних комплекса.

II-15. УТИЦАЈ СВЕЛОСТИ НА ЗАСТУПЉЕНОСТ И ОСОВИНЕ ПО- ЈЕДИНИХ КЛАСА ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНСКИХ КИСЕЛИНА У ЈЕДРИМА И ХЛОРОПЛАСТИМА ГРАШКА

Д. Ваџић, М. Кидрич, Ђ. Стефановић и Ј. Петровић

Природно-математички факултет, Београд и Институт за биолошка истраживања „Синиша Спанковић“, Београд

Испитиване су дезоксирибонуклеинске киселине (DNK) изоловане из пречишћених једара и хлоропласта надземних изданака грашка (*Pisum sativum*, L.) гајеног осам дана на дневној светлости. Контролне биљке су држане све време у мраку. DNK су анализирани колонском хроматографијом на кизелгуру прекривеном метилованим албумином (МАК) у хидроксилапатиту (НАР). Добијени резултати показују да је релативни садржај DNK већи у једрима и хлоропластима осветљаваних биљака. Једарна DNK се МАК хроматографијом раздваја на четири, а DNK хлоропласта на три одвојене зоне. Утврђено је да релативна количина DNK у овим зонама зависи од тога да ли су биљке одгајане на светлости или у мраку. Колонска хроматографија на НАР-у уз примену дисконтинуираног температурног градијента је дала резултате који показују да једра биљака гајених на светлости садрже мање DNK фракција које се елуирају између 70 и 90 °C него једра контролних биљака, док су богатија фракцијом DNK која се елуира на 100 °C. Слични резултати су добијени за DNK хлоропласта. DNK изоловане из пречишћених једара и хлоропласта осветљаваних и контролних биљака карактеризоване су и одређивањем тачака топљења (T_m). Облик денатурационих кривих потврђује резултате добијене паралелно коришћеним методама.

II-16. КАРАКТЕРИЗОВАЊЕ ЈЕДАРНИХ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНСКИХ КИСЕЛИНА НЕКИХ ВИШИХ БИЉАКА

М. Кидрич, Д. Ваџић, З. Јуранић и Ј. Петровић

Природно-математички факултет, Београд, Медицински факултет, Београд и Институт за биолошка истраживања „Синиша Спанковић“, Београд

Проучаване су дезоксирибонуклеинске киселине (DNK) изоловане из пречишћених једара надземних делова грашка (*Pisum sativum*, L.) и лишћа спанаћа (*Spinacia oleracea*, L.). Пречишћене DNK су механички кидане и добијени фрагменти су карактеризовани термалном денатурацијом на колонама хидроксилапатита (НАР), термалном денатурацијом у раствору и кинетиком реасоцијације. Добијени резултати показују да се једарне DNK испитиваних биљака састоје из више компонената различитих како по нуклеотидном саставу, тако и по редоследу нуклеотида, одн. сложености.

II-17. САСТАВ И СТРУКТУРНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ХЕМИЦЕЛУЛОЗА ХРАСТОВОГ ЛИШАЈА *SETRARIA ISLANDICA* (L) ACH.

М. Хранисављевић-Јаковљевић, Ј. Миљковић-Стојановић,

Д. Милутиновић, Р. Димитријевић и В. М. Мићовић

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

Испитивани су полисахариди храстовог лишaja *Setraria islandica* (L) Ach, растворени у разблаженим алкалним хидроксидима. Утврђено је да су главне компоненте два кисела полисахарида од којих један полисахарид има $[\alpha]_D^{20} + 43^\circ$ (М натријум-хидроксид), а код другог полисахарида је $[\alpha]_D^{20} + 79^\circ$ (М натријум-хидроксид). На основу физичких особина и хемијске анализе констатовано је да је један полисахарид рачвасти, кисели β -D-полимер код кога су у основном низу D-глукопиранозне јединице и D-глукуронска киселина везане (1→3)-везама, а да глукозне јединице са (1→4) и/или (1→6)-везама представљају истовремено и положај у којима се врши рачвање. За други полисахарид је нађено да је рачвасти, кисели α - β -D-хетерогликан састављен од D-глукопиранозе, D-галактопиранозе, D-манопиранозе и D-глукуронске киселине које су међусобно везане (1→3)- и (1→6)-везама, Дискутоваће се о предложеним структурама за ове полисахариде.

II-18. ИНТЕРАКЦИЈА ТЕСТОСТЕРОНА СА СОЛУБИЛНИМ ПРОТЕИНИМА И СУБЪСЕЛИЈСКИМ ФРАКЦИЈАМА МИКРООГРАНИЗМА *Dematiaceae* sp. M-202

В. Шошкић, М. Кидрич, Ј. Петровић и Р. Јанков

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

Микроорганизам *Dematiaceae* sp. M-202 поседује ензиме који трансформишу стеридна једињења андростанске серије са којима граде комплексе типа ензим-супстрат. Резултати приказани у овом раду показују да ова једињења интерагују са солубилним протеинима цитоплазме стварајући комплексе који се молекулским сејањем искључују са колона од Sephadex-a G-25 у мртвој запремини. Јоноизмењивачком хроматографијом на колонама DEAE—Sephadex-a A-50 и електрофорезом у агарозном гелу је доказано да неколико класа солубилних протеина гради стабилне комплексе са тестостероном који је у овом раду коришћен као лиганд модел. Праћењем дистрибуције тестостерона на субселијском нивоу утврђено је да се тестостерон везује како за органеле, тако и за мембране ћелија *Dematiaceae* sp. M-202 што сугерише постојање мембранских рецептора за овај хормон.

II-19. УПОРЕДНИ РЕЗУЛТАТИ ВИШЕ МЕТОДА ЕЛЕКТРОФОРЕЗЕ КОРИШЋЕНИХ ЗА ИСПИТИВАЊЕ СЕРУМСКИХ ПРОТЕИНА У ПАЦИЈЕНАТА ОБОЛЕЛИХ ОД ВИРУСНИХ ХЕПАТИТИСА

А. М. Лисовац и И. Лисовац

Институт за КВБ, Сремска Каменица и „Аировојводина“ Нови Сад

Примењене су четири методе електрофорезе за идентификовање серумских протеина карактеристичних за вирусне хепатитисе. Упоређени су серумски протеини пацијената оболелих од вирусних хепатитиса са серумским протеинима нормалних особа, добровољних давалаца крви. Добивени резултати указују на предности метода на целогелу и полиакриламид-гелу у циљу њихове примене у рутинске сврхе у клиничким лабораторијама, над папир електрофорезом и електрофорезом на целулоза ацетату.

II-20. ПРЕЧИШЋАВАЊЕ И БЕЉЕЊЕ ПОЛИГЛИЦЕРОЛ ЕСТАРА МАСНИХ КИСЕЛИНА

И. Лисовац, Ж. Врбашки и К. Мезеи

„Аировојводина“, Нови Сад, Педагошко-технички факултет, Зрењанин и Виша техничка школа, Зрењанин

Извршено је пречишћавање полиглицерол естара масних киселина који су синтетизовани у нашој лабораторији. Примењене су методе стубне хроматографије на различитим носачима као и позната метода са активним угљем. Степен чистоће полиглицерол естара масних киселина третираних на поменути начин задовољавају критеријуме боје и мириса за њихову примену у прехранбене сврхе.

II-21. ПРИПРЕМА ПОЛИГЛИЦЕРОЛ ЕСТЕРА МАСНИХ КИСЕЛИНА

И. Лисовац, К. Мезеи и Ж. Врбашки

„Аировојводина“, Нови Сад, Виша техничка школа, Зрењанин и Педагошко-технички факултет, Зрењанин

Изведена је синтеза полиглицерола полимеризацијом фармацеутског глицерола уз употребу алкалних катализатора. Припремљени полиглицерол је естерификован масним киселинама и добивен је технички полиглицерол — естер. За естерификацију су примењиване комерцијалне масе киселине добивене хидролизом триглицерида и дестилацијом у вакууму. Извршена су испитивања основних карактеристика полиглицерола и добивених естера. Посебно се указује на проблем промене боје током поступка добијања полиглицерола и естера са масним киселинама. Изведена је процена утицаја алкалног катализатора, температуре и времена трајања реакције на промену боје продуката. Извршена су мерења вискозности током поступка припреме естера и на бази резултата мерења донети закључци о квалитету техничког продукта. Дата је процена могућности примене ових естера масних киселина у прехранбеној и хемијској технологији.

II-22. ХИДРОГЕНОВАЊЕ СОЈИНОГ УЉА СА ВИШЕ ПУТА УПОТРЕБЉЕНИМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Н. Тот и Ж. Врбашки

Педагошко-технички факултет, Зрењанин

Изведен је низ хидрогеновања сојиног уља са старим, више пута употребљаваним никал-катализатором. Узорци никал-катализатора су добијени након индустријског хидрогеновања и одвајања употребљеног катализатора од хидрогенованог продукта. Овим су припремљени узорци катализатора који су употребљени 1, 2, 3 и 4 пута и којима је у одговарајућем степену смањена активност. Хидрогеновања су изведена у лабораторијском реактору са атмосферским притиском водоника на температурама 160, 175, 190 и 205 °C. Мерна је брзина хидрогеновања путем праћења промене индекса рефракције у пределу делимичног и потпуног хидрогеновања сојиног уља (до вредности једног броја 1—5). Добивени резултати указују на могућност процене заостале активности ових катализатора, његове даље употребљивости и услова хидрогеновања које треба поставити.

II-23. ПРИПРЕМА ТЕХНИЧКОГ МОНОГЛИЦЕРИДА КОРИШЋЕЊЕМ СЕКУНДАРНОГ ПРОДУКТА РАФИНАЦИЈЕ СУНЦОКРЕТНОГ УЉА

Ж. Врбашки, К. Мезен и Н. Тот

Педагошко-технички факултет и Виша техничка школа, Зрењанин

Изведено је добијање техничког моноглицерида коришћењем „стеарина“ који настаје при регенерацији сунцокретовог уља, као секундарна сировина у фази уклањања засићених триглицерида лаганом кристализацијом из уља при нижим температурама. Ради повећања стабилности, изведено је хидрогеновање уз употребу никла као катализатора, чиме је смањен удео незасићених радикала у триглицеридима. Припрема моноглицерида је изведена поступком глицероллизе са фармацеутским глицерином уз примену алкалног хидроксида као катализатора. Резултати изведених огледа указују на могућност припреме техничког моноглицерида који је смеша моно-ди и триглицерида са садржајем 1-моноглицерида око 45—50%. Извршено је испитивање основних карактеристика добивеног продукта и дата процена могућности примене у прекрани.

III. ФИЗИЧКА ХЕМИЈА

III-1. ИЗОТОПСКИ ЕФЕКТИ РАСТВОРАЧА НА ПРИВИДНИМ МОЛАРНИМ ЗАПРЕМИНАМА NaCl

Н. Миљевић, G. Dessauges и W. A. Van Hook

*Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, Београд — Винча и
University of Tennessee, Knoxville, USA*

Мерене су густине гравиметријски припремљених раствора NaCl у H₂O и D₂O на 15, 30 и 45° у широкој области концентрације. Коришћен је Mettler/Paar дензитометар са вибрационом цеви, који је омогућио прецизност од $5 \cdot 10^{-5}$ јединица густине. Температура је одржавана у граници од $\pm 0,002$ К, а мерена кварцим термометром. Запажен је пораст вредности привидне моларне запремине са повећањем концентрације и температуре. Негативни изотопски ефекти растварача на парцијалној моларној запремини на бесконачном разблажењу NaCl су велики и смањују се нелинеарно са температуром од 8% на 15° до 4% на 45°. Нађено је да је изотопски ефекат пропорционалан квадратном корену аквамодалне концентрације.

III-2. ТЕРМОДИНАМИКА ЈОНСКЕ ИЗМЕНЕ $\overline{\text{Na}} \rightarrow \text{K}$ НА ТЕРМИЈСКИ ТРЕТИРАНОМ NaNH₄Y ЗЕОЛИТУ

Т. С. Ђеранић, В. М. Радак и Д. Вучинић

Природно-математички факултет, Београд

Термијским третирањем NaNH₄Y зеолита на 873 К добијен је NaHY* облик зеолита са смањеним садржајем алуминијума. Утврђено је да NaHY* зеолит има мањи капацитет у поређењу са термијски нетретираним зеолитом а што је последица деалуминације мреже зеолита. Одређене су термодинамичке функције ΔG° , ΔH° и ΔS° за реакцију $\overline{\text{Na}} \rightarrow \text{K}$ које указују да је реакција термодинамички повољнија за повишеним температурама.

III-3. ХРОМАТОГРАФСКЕ И АДОРПЦИОНЕ ОСОБИНЕ ЖИВИНОГ СУЛФИДА

Н. М. Ђорђевић, М. М. Копечни и С. К. Миловић

*Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, Београд — Винча
и Хемијска индустрија „Петрохемија“, ЛТЦП, Панчево*

Испитивано је понашање живиног сулфида (метацинабарит) као адсорбента у гас — чврстој хроматографији. Адсорпција неких алифатичних, алицикличких, хлоринисаних, ароматичних угљоводоника и кетона дискутована је у зависности од интеракција адсорбат-адсорбент. Израчунате су кориго-

ване специфичне ретенционе запремине коришћених адсорбата, V_S^T , мерењем њихових ретенција у температурском опсегу 333 до 473 К. Одређене су термодинамичке величине адсорпције за испитивана органска једињења, које су дискутоване у светлости могућих специфичних интеракција. Добијени експериментални подаци показују да се живин сулфид може успешно применити као адсорбент у гас-чврстој хроматографији.

III-4. РАЗЛАГАЊЕ ФИНЕ СТРУКТУРЕ КРИВИХ ЈОНИЗАЦИОНЕ ЕФИКАСНОСТИ ПОМОЋУ НУМЕРИЧКИХ МЕТОДА

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

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

Методе „разлике енергетске расподеле“ и „исправљање помоћу изглађивања“ су примењене код деконволуције хипотетичких и експерименталних кривих јонизације. Добивена је фина структура кривих јонизационе ефикасности за јоне CH_3^+ и CH_3CN^+ који се добијају интеракцијом молекула CH_3CN са електронским снопом одређене енергије. Резултати израчунавања су упоређивани са постојећим подацима из литературе.

III-5. ОДРЕЂИВАЊЕ РАДИОХЕМИЈСКЕ ЧИСТОЋЕ DL-ЦИСТЕИН ХИДРОХЛОРИДА- ^{35}S

Ј. Л. Вучина, Е. С. Каранфилов, М. Б. Скакун-Тодоровић,
С. Р. Албахари и Ђ. С. Немода

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

DL-цистеин хидрохлорид- ^{35}S добијен хемијском синтезом садржи као главну обележену примесу цистин- ^{35}S . Оксидација цистеина- ^{35}S у цистин- ^{35}S зависи од радијационих ефеката, температуре, присуства трагова метала и других фактора. Танкослојном хроматографијом на силика-гелу испитивана је стабилност DL-цистеин хидрохлорида- ^{35}S . Утврђено је да је DL-цистеин- HCl - ^{35}S стабилан у периоду од 3 месеца када се чува у лиофилизираном стању на сниженој температури. Спектрофотометријски је одређиван DL-цистеин- ^{35}S у присуству цистина- ^{35}S коришћењем киселог нинхидринског реагенса. Цистин- ^{35}S је одређиван на исти начин с тим што је претходно редуован у цистеин- ^{35}S помоћу дитиотреитола на рН 8—8,5. Гел филтрацијом на колони са Sephadex-ом испитивано је раздвајање DL-цистеин хидрохлорида- ^{35}S од цистеина- ^{35}S и других радиоактивних примеса.

III-6. ДВОФАЗНИ ПУФЕРСКИ СИСТЕМИ КОД КОЈИХ У ФАЗИ ОРГАНСКОГ РАСТВОРАЧА ДОЛАЗИ ДО ДИМЕРИЗАЦИЈЕ МОЛЕКУЛСКЕ КИСЕЛИНЕ

Т. Ј. Јањић и Е. Б. Милосављевић

Природно-математички факултет, Београд

У овом раду проучаван је утицај димеризације молекулске киселине у фази органског растварача на пуферски капацитет одговарајућих двофазних пуфера. Проучавани су системи који су садржавали киселинско-базне парове пропанске, хексанске и бензојеве киселине, при чему је као органски растварач коришћен бензол, толуол или хлороформ. Теоријски је утврђено да

повећање константе димеризације доводи до померања пуферских кривих [$\beta = f(\text{pH})$] према већим pH вредностима, као и до повећања максимума пуферског капацитета. Исправност изведених једначина експериментално је потврђена. Како су овакви пуфери применљиви у пракси, у раду је проучавана и могућност припремања одговарајућих мултикомпонентних пуфера, који имају знатан пуферски капацитет у ширем интервалу pH. Поред тога у раду је показано како се из неутрализационе криве орговарајућег двофазног система може израчунати коефицијент поделе молекулске киселине, као и њена константа димеризације у органском растварачу.

III-7. ЗАВИСНОСТ ШИРИНЕ ЛИНИЈЕ ОД ДРУГОГ МОМЕНТА КАО КРИТЕРИЈУМ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ ОБЛИКА NMR СПЕКТРАЛНЕ ЛИНИЈЕ

С. Маџура и Д. Вучелић

Природномајтемајички факултет, Београд и Институт за општи и физичку хемију ИХТМ, Београд

Зависност ширине линије, w , од њеног другог момента, M_2 , показала се врло погодном за одређивање облика NMR линије нарочито у области сужења линије услед кретања. Детаљно су испитане Lorentz-ова линија, Gauss-ова линија, линеарна комбинација Lorentz-ове и Gauss-ове линије, Kubo—Tomita линија, Harger—Barnes-ова и Voigt-ова линија. За сваку од њих зависност $w = f(M_2)$ је карактеристичног облика, на основу кога се може и облик линије у испитиваном систему. Примена овог критеријума нарочито је корисна у вишефазним системима где са променом температуре најчешће долази и до промене облика линије.

III-8. РЕДУКЦИЈА ДРУГОГ МОМЕНТА И НИСКОТЕМПЕРАТУРСКИ ${}^7\text{Li}$ NMR СПЕКТРИ ЗЕОЛИТСКИХ ИНКЛУЗИОНИХ КОМПЛЕКСА $\text{LiA} \cdot \text{LiNO}_3$ и $\text{LiX} \cdot \text{LiNO}_3$

С. Маџура и Д. Вучелић

Природномајтемајички факултет, Београд и Институт за општи и физичку хемију ИХТМ, Београд

Праћењем температурске зависности другог момента и облика ${}^7\text{Li}$ NMR линије испитивана је структура инклузионих комплекса $\text{LiA} \cdot \text{LiNO}_3$ и $\text{LiX} \cdot \text{LiNO}_3$ као и динамика Li^+ јона. Утврђено је постојање Li_2NO_3^+ група у $\text{LiX} \cdot \text{LiNO}_3$ комплексу и $\text{Li}_3\text{NO}_3^{2+}$ група у комплексу $\text{LiA} \cdot \text{LiNO}_3$. У оба случаја пронађена су три корелациона времена за кретање Li^+ јона, која на собној температури износе 10^{-8} s, 10^{-5} s и 1 s, што указује на постојање бар три јонске фазе. На основу нађеног корелационог времена ($\tau_{300\text{K}} \approx 10^{-8}$ s) и растојања међу јонима ($r_{\text{Li-Li}} = 0,22$ nm) одређен је дифузиони коефицијент најмобилније фракције Li^+ јона на 300 K око $8 \cdot 10^{-13}$ m²/s.

III-9. АПСОРПЦИОНИ СПЕКТРИ ЈОНСКИХ ОБЛИКА МОНО- И БИС-ПИРАЗОЛ-АЗО ДЕРИВАТА ХРОМОТРОПНЕ КИСЕЛИНЕ

В. Николић, А. Мук и В. Самац

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

Испитани су апсорпциони спектри деривата 2-(2-пиразолин-5(3)-илазо)- и 2,7-бис-(2-пиразолин-5(3)-илазо)- хромotropне киселине. Праћене су промене спектра у јако киселим срединама. Из промена апсорбанце у функцији киселости одређене су одговарајуће константе равнотеже. Упоредени су спектри и одговарајуће константе оба реагенса и продискутоване су сличности и разлике са другим реагенсима из групе азо-деривата хромotropне киселине.

III-10. ТЕОРИЈСКО ИСТРАЖИВАЊЕ СТРУКТУРЕ СПЕКТРА C_3 -РАДИКАЛА

М. Перић и Ј. Радић-Перић

Природно-математички факултет, Београд

Вибрациона структура апсорпционог спектра C_3 -радикала је врло компликована због изузетно мале фреквенције савијајућих вибрација у основном стању ($^1\Sigma_g^+$) молекула и јако израженог Renner—Teller-овог ефекта у првом побуђеном електронском стању ($^1\Pi_u$). У оквиру овог саопштења приказани су резултати теоријског истраживања спектра C_3 -радикала. За израчунавање вибрационих нивоа у $^1\Pi_u$ стању коришћена је метода која се заснива на представљању потенцијала (добивених примјеном *ab initio* SCF и CI-методе) полиномом и развијању вибрационих таласних функција у погодном базису. Резултати рачуна су у доброј сагласности са експерименталним подацима.

III-11. ИСТРАЖИВАЊЕ СТРУКТУРЕ СПЕКТРА NH_2 -РАДИКАЛА ПОМОЋУ *AB INITIO* МЕТОДЕ

М. Перић

Природно-математички факултет, Београд

Приказани су резултати теоријског истраживања структуре апсорпционог спектра NH_2 -радикала. За све три вибрационе моде у два најнижа електронска стања (1B_1 и 1A_1) израчунате су одговарајуће потенцијалске криве примјеном *ab initio* (SCF и CI) методе. Вибрациони нивои и таласне функције добивени су примјеном варијационе методе. Коректан третман савијајућих вибрација захтијева урачунавање Renner—Teller-овог ефекта, јер оба разматрана електронска стања кореспондирају једном Π електронском стању при линеарној геометрији молекула. Резултати теоријског истраживања омогућавају задовољавајућу интерпретацију експерименталних резултата и предвиђање неких непознатих молекулских константи.

III-12. ЈОНИЗАЦИЈА И ФРАГМЕНТАЦИЈА CH_3CN МОЛЕКУЛА ЕЛЕКТРОНСКИМ УДАРОМ

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

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

Овај рад приказује резултате испитивања јонизације и фрагментације CH_3CN молекула електронским ударом. Примењене су различите методе за одређивање појавног потенцијала мноштва посматраних јона. Вероватни фрагментациони процеси су дискутовани у неким детаљима. Применом Energy — Distribution — Difference (EDD) методе сужена је ефективна енергетска расподела електрона, што је омогућило посматрање fine структуре јонизационих кривих. Мерењем појавног потенцијала CH_3^+ јона било је могуће одредити енергију везе $\text{CH}_3\text{—CN}$ молекула. Добијени резултати су упоређени са спектроскопским подацима и резултатима теоријских израчунавања.

III-13. АНАЛИЗА МОДЕЛА ПРЕЛАЗНОГ СТАЊА ЗА СЛОБОДНО-РАДИКАЛСКУ АПСТРАКЦИЈУ ВОДОНИКА

И. Јуранић, М. Љ. Михаиловић и С. Р. Никетић

Природно-математички факултет, Београд

Конструисан је корелациони дијаграм стања полазних и крајњих производа реакције метокси радикала са метаном. Енергије различитих електронских стања полазних и крајњих једињења израчунате су применом UHF CNDO/2 и INDO метода. На основу тога је дата анализа пресека површине потенцијалне енергије реакције апстракције водоника алкокси радикалом.

III-14. МОЛЕКУЛСКО-ОРБИТАЛНО ПРОУЧАВАЊЕ ИНТЕРАКЦИЈА МОЛЕКУЛА NH_3 И O_2

И. Јуранић и С. Р. Никетић

Природно-математички факултет, Београд

Применом UHF CNDO/2 и INDO метода испитиван је карактер интеракција молекула амонијака и кисеоника у основном стању. Израчунавања показују да се формирање лабилног комплекса остварује преко водоничне везе. Ова израчунавања су послужила као модел за објашњење интеракција сложенијих органских деривата азота са молекулским кисеоником.

III-15. СТАТИСТИЧКИ ПОСТУПАК У ХЕМИЈСКОЈ КИНЕТИЦИ

С. Р. Вељковић

Природно-математички факултет, Београд

Испитиван је поступак заснован на статистичким моментима кинетичких кривих, углавном за процесе у кондензованим срединама. Покушана је корелација тих момената са функцијама расподеле реагујућих врста у изабраној зони реакције. Узете су у обзир само расподеле одређене изотермама адсорпције и ефектима зрачења. Вредности момената се мењају у истом правцу са вредностима карактеристичних времена процеса, али је још неопходно боље ограничења анализираних података (нпр. узети само почетне вредности или оне близу равнотеже, итд.). Дискутован је проблем реда сложених реакција.

III-16. КИНЕТИКА ХОМОГЕНЕ НУКЛЕАЦИЈЕ У СВЕТЛУ НЕПОВРАТНЕ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Љ. Колар-Анић и Р. Балеску

Природно-математички факултет, Београд

Рачуната су решења устаљеног стања (steady-state solutions) за хомогену нуклеацију у сагласности са термодинамиком неповратних процеса. Добијен је бесконачан број могућих устаљених стања (steady-states), уместо само једног кога дефинише досадашња теорија. Резултати су поређени са експерименталним подацима.

III-17. ПАРАЛЕЛНА АНАЛИЗА ВРЕМЕНСКИ НЕЗАВИСНИХ РЕШЕЊА СТАНДАРДНОГ МОДЕЛА НУКЛЕАЦИЈЕ

Љ. Колар-Анић

Природно-математички факултет, Београд

Рачуната су стационарна решења кинетике хомогене нуклеације и поређења са одговарајућима када се систем налази у устаљеном стању (steady state), односно у равнотежи.

III-18. ОПТИМАЛНИ ВИСИНСКИ НИВОИ ЗА КОНДЕНЗАЦИЈУ У АТМОСФЕРИ

Љ. Колар-Анић

Природно-математички факултет, Београд

У раду је у целини разматран проблем хомогене нуклеације у гравитационом пољу. Показано је да, под одређеним условима, увек постоји висински ниво на коме је нуклеација највероватнија. Теоријска рачунања су поређена са експерименталним резултатима за кондензацију воде у гравитационом пољу.

III-19. РАСТ КРИСТАЛА САХАРОЗЕ

А. Валчић и С. Николић

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

У претходном раду показан је утицај активности доминантних дислокационих група на кинетику раста кристала сахарозе из водених раствора на 30°. При томе су детаљно испитане активности ϵ 1, 2, 3 и 4. У наставку ових истраживања испитивана је кинетика и механизам раста кристала сахарозе на температурама од 10° до 40°. Резултати добијени на 30° послужили су прво да се одреди активност ϵ , а затим је мерена брзина раста R у функцији пресићења σ и температуре. Добијене су криве $R-\sigma$ за различите вредности ϵ (1, 2, 3 и 4) у температурном интервалу од 10° до 40°. На основу добијених резултата одређене су вредности карактеристичног параметра C за различите температуре и одређена је енергија активације за процесе раста кристала сахарозе и вредност карактеристичног параметра σ_1 за различите температуре и активности ϵ . Констатовано је да σ_1 опада са T . Добијени резултати се добро слажу са теоријом VCF.

III-20. ИСПИТИВАЊЕ ПОЧЕТНОГ СТАДИЈУМА СТВАРАЊА РЕ- АКТИВНОГ СЛОЈА У СИСТЕМУ Ni-P

В. Пејовић, Р. Радоњић и М. Јанчић

ИРИ-ЕИ Земун и Технолошко-металушки факултет, Београд

У систему Ni-P реактивном дифузијом ствара се много фаза, чији су механизам и кинетика утврђени у ранијим радовима. У овом раду рентгенском анализом је испитивано које фазе настају у почетном стадијуму реактивне дифузије, да би се употпунио модел механизма насталих нових фаза у систему Ni-P.

III-21. МАТЕМАТИЧКО СИМУЛИРАЊЕ СИСТЕМА БЈЕЛОУСОВ—ЖАБОТИНСКИЈ

Ј. Малина и И. Штерн

Металушки факултет, Сисак и Технолошки факултет, Зајреб

Периодичко владање система Бјелосов—Жаботинскиј (цер (IV)-сулфат, калиј-бромат, малонска киселина) што се очитује у осцилацијској промјени концентрација Ce (IV) и Vg^- иона, праћено је експериментално и теоријски. Потенциометријским мјерењима добивени су експериментални фазни портрети система, а математичким симулирањем реакцијског механизма, теоријски фазни портрети. Програмским језиком MIMIC ријешене су основне нелинеарне диференцијалне кинетичке једначе, без претходног трансформирања у облик погодан за интегрирање. Успоредбом експерименталних и теоријских резултата види се потпуна подударност у основном обиљежју система: осцилацијско владање типа граничног циклуса.

III-22. ИСПИТИВАЊЕ ПРОЦЕСА СТВАРАЊА ИНДУСТРИЈСКИХ КА- ТАЛИЗАТОРА ЗА КОНВЕРЗИЈУ МЕТАНА

П. Путанов, Е. Киш, М. Станчул и Р. Радовановић

Технолошки факултет, Нови Сад

Изучавани су катализатори за конверзију метана воденом паром пре и после индустријске експлоатације. Разлика у фазном саставу, текстури и механичким особинама између свезих и коришћених катализатора посматране су у вези са интеракцијама промотора калцијум оксида са носачем, при којима настају различити облици калцијумалумината $CaO \cdot Al_2O_3$, $3CaO \cdot 5Al_2O_3$ и $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, као и у мањем степену са интеракцијом активне компоненте и носача која проузрокује стварање спинела $NiAl_2O_4$.

III-23. КИНЕТИКА СИНТЕРОВАЊА $NiO-Al_2O_3$ КАО МОДЕЛНОГ СИСТЕМА КАТАЛИЗАТОРА ОВОГ ТИПА

П. Путанов, Е. Киш, М. Станчул и Р. Ђордан

Технолошки факултет, Нови Сад

Кинетика синтеровања у процесу старења катализатора на бази $NiO-Al_2O_3$ испитана је на четири моделна система, који су припремљени импрегнацијом гибсита, бемита, гама — и алфа алумине раствором никлнитрата у

еквимолекулском односу. Кинетика синтеровања система $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ праћена је мерењем промене специфичне површине система на 1173 и 1273 К у току 192 часа. Овај процес успешно је описан диференцијалном једначином $dS/dt = -kS^n$.

III-24. ОЦЕНА АКТИВНОСТИ НИКАЛ-КАТАЛИЗАТОРА У ЛАБОРАТОРИЈСКИМ УСЛОВИМА

Ж. Врбашки и Н. Тот

Педагошко-технички факултет, Зрењанин

Испитана су четири никал-катализатора који се комерцијално примењују за хидрогеновање биљних уља и масти. Хидрогеновања су изведена у лабораторијском реактору под атмосферским притиском водоника. Концентрација металног никла је константна а мењана је температура хидрогенована у интервалу од 160—205 °С. Оцена активности никал-катализатора се врши на бази мерења брзине хидрогеновања током огледа. Извршено је хидрогеновање до ниског једног броја (1—5 јединица) тако да се активност катализатора може поредити и за подручје делимичног хидрогеновања и за дубоко хидрогеновање до засићених триглицерида.

III-25. АНАЛИЗА ДЕГРАДАЦИЈЕ КАТАЛИЗАТОРА ЗА ПРОИЗВОДЊУ ГРАДСКОГ ГАСА

М. Јовановић, О. Селаковић и А. Калчић

Нафтагас — Рафинерија нафте, Панчево и ИНА — Плинара, Пула

Анализирани су степен и узроци деградације $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора коришћеног у процесу производње градског гаса. Применом стандардних техника за карактеризацију катализатора добијени су резултати за нов узорак и узорке узете из реактора. Анализом и компарирањем резултата установљено је да интеракција активне компоненте и носача узрокује формирање никлалумината, што представља основни узрок деградације катализатора.

III-26. КИНЕТИКА МЕЋУДЕЈСТВА КОМПОНЕНАТА СИСТЕМА $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{SiO}_2$

Н. Јовановић, А. Цингара, Б. Ђукановић и П. Путанов

*Институт за хемију, технологију и металургију, Београд
и Технолошки факултет, Нови Сад*

Међудејство компонената система $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{SiO}_2$ испитивано је у одређеним временским интервалима на граничној температури коришћења ванадијумских катализатора за оксидацију сумпордиоксида. Промене порозне структуре су посматране као последица међудејства компонената активне фазе, као и активне фазе са носачем катализатора.

III-27. ДЕГРАДАЦИЈА „ПАЛЕЊИХ“ ВАНАДИЈУМСКИХ КАТАЛИЗАТОРА У ПРОЦЕСНИМ УСЛОВИМА

Г. Валчић, Б. Нешић и М. Антић

Испитивања за хемију, технологију и металургију, Београд и РТБ — Бор, Тойотица и рафинација, фабрика сумпорне киселине

Испитиван је утицај процесних услова на деградацију „палећих“ типова ванадијумских катализатора применом метода за одређивање хемијског и фазног састава, порозне структуре и активности катализатора. На основу ових испитивања оцењена је погодност примене „палећих“ катализатора у процесу производње сумпорне киселине при преради гасова са ниском и варијабилном концентрацијом SO_2 .

III-28. УТИЦАЈ НОСАЧА НА КАРАКТЕРИСТИКЕ ВАНАДИЈУМСКИХ КАТАЛИЗАТОРА

Б. Букановић и Г. Валчић

Испитивања за хемију, технологију и металургију, Београд

Ванадијумски катализатори за оксидацију SO_2 синтетизовани на различитим носачима механичким мешањем компонената, су испитивани комплексном применом метода за одређивање фазног састава, порозне структуре и каталитичке активности. Корелирањем одговарајућих карактеристика носача и добијених катализатора оцењен је утицај носача на особине добијених катализатора.

III-29. УТИЦАЈ ТРОВАЊА ЈЕДИЊЕЊИМА СУМПОРА НА АКТИВНОСТ И СТАБИЛНОСТ КАТАЛИЗАТОРА ЗА КОНВЕРЗИЈУ МЕТАНА ВОДЕНОМ ПАРОМ

П. Аранђеловић, Б. Р. Алексић, Б. Д. Алексић, Б. Андрић и А. Дамјановић

Хемијска индустрија „Панчево“, Панчево и Одељење за каталезу — ИХТМ, Београд

Извршена су упоредна испитивања активности и физичко-хемијских и механичких особина катализатора за конверзију метана воденом паром који је у индустријском реактору коришћен под нормалним радним условима и катализатора који је био изложен тровању једињењима сумпора. Добијени резултати показују да се тровање јавља као узрок опадања активности, док до касније потпуне деградације долази услед прегревања деактивираног катализатора.

III-30. О НÜCKEL-ОВОМ ПРАВИЛУ $4m+2$

И. Гутман

Природно-математички факултет, Крагујевац

Излаже се нова тополошка метода која омогућава да се одреди утицај прстенова на различите квантно-хемијске карактеристике конјугованих молекула. Показује се да поред Нückel-овог правила $4m+2$ (које се односи на укупни пи-електронску енергију), постоје сличне правилности и за пи-електронски набој, ред везе, НОМО-LUMO сепарацију и др.

III-31. ЗАВИСНОСТ РАСПОДЕЛЕ π -ЕЛЕКТРОНСКОГ НАБОЈА ОД МОЛЕКУЛСКЕ ТОПОЛОГИЈЕ

И. Гутман

Природно-математички факултет, Крајујевац

Метода која је изложена у претходном саопштењу примењена је на π -електронски набој. Доминантни допринос набоју потиче од непарних прстенова, при чему $(4m + 1)$ -члани прстенови индукују негативни, а $(4m + 3)$ -члани прстенови позитивни набој.

III-32. ИЗОТОПСКИ ЕФЕКТИ РАСТВАРАЧА НА ОСМОТСКИМ КОЕФИЦИЈЕНТИМА NaCl НА 100°

Н. Миљевић, F. Dessauges и W. A. Van Hook

*Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“ Винча и
University of Tennessee, Knoxville, USA*

Мерено је повишење тачака кључања NaCl раствора у H₂O и D₂O у области концентрација од 0,1 до 3,0 М. Мерења су извршена помоћу диференцијалног ебулиометра на контролисаном атмосферском притиску, тако да је температура паре била константна $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ К. Израчунате су вредности осмотског коефицијента са грешком од $\pm 0,002$ јединице на било којој концентрацији. Вредности осмотског коефицијента NaCl у D₂O су ниже него у H₂O на истој аквамоалалној концентрацији. Резултати изотопског ефекта су интерпретирани проширеном Debye—Hückel-овом једначином са два параметра подешавања. Нађено је да вредност параметара најближег додира јона у раствору, $\lambda_{\text{H}} = 3,99 \pm 0,04 \text{ \AA}$, не зависи ни од температуре ни изотопске замене растварача.

IV. ЕЛЕКТРОХЕМИЈА

IV-1. ОКСИДАЦИЈА НСООН НА МОНОКРИСТАЛНОЈ Pt ЕЛЕКТРОДИ СА ОРИЈЕНТАЦИЈАМА (100), (110) И (111)

P. Ацић*, W. O' Grady и S. Srinivasan

Brookhaven National Laboratory, Upton, N. Y., 11973

Оксидација НСООН на Pt је комплексна реакција при којој долази до формирања више интермедијера који се често адсорбују на електродној површини. С обзиром да неки од интермедијера заузимају више површинских места при адсорпцији могло се очекивати да ће кристална оријентација површине имати знатан утицај на кинетику ове реакције. Поређењем волтамограма за адсорпцију водоника са волтамограмима добијеним са електродама чија је кристална оријентација површине одређена дифракцијом електрона ниске енергије потврђено је да је оријентација површине испитиваних електрода одговарала оријентацији кристала. Оксидација СНОН на (111) равни на 0,4 V је пет пута бржа него на (100) равни. Разлика се објашњава смањеним формирањем чврсто везаног интермедијера СОН, због смањене

адсорпције водоника на (111) равни који учествују у његовом формирању. Осим овога, адсорпција СОН је отежана због стерних фактора. Ово доводи

до тога да активност електроде не опада са временом, што није случај на (100), (110) и поликристалним електродама.

* Стална адреса: Институт за електрохемију, ИХТМ, и Центар за мултидисциплинарне студије, Београдског универзитета.

IV-2. ОПТИЧКО И ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ИСТРАЖИВАЊЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ КАТЈОНА И АНЈОНА СА ОКСИДНИМ МОНОСЛОЈЕМ НА ЗЛАТУ И ПЛАТИНИ

P. Ацић и Н. Марковић

Институт за електрохемију, ИХТМ, и Центар за мултидисциплинарне студије, Универзитет у Београду

Интеракција одређених катјона са оксидима развијене површине, на пр. Zn^{2+} са MnO_2 , била је запажена пре неколико година. У овом раду показујемо да катјони метала Pb, Bi, Tl, Cu и Cd интерагују са монослојевима оксида на Au и Pt. За испитивање ове интеракције користили смо методу рефлексионе спектроскопије и потенциодинамичку технику. Интеракција катјона са оксидима Au и Pt показује се кроз повећање рефлективности Au и Pt у оксидној области. Потенциодинамичка техника, показује међутим, да

адсорпција катјона изазива само мале промене облика волтамограма. Детаљи експеримената, резултата и покушај објашњења ове интеракције биће изнети.

IV-3. ФОРМИРАЊЕ ЛЕГУРЕ ПРИ ТАЛОЖЕЊУ КАДМИЈУМА И ОЛОВА НА ПЛАТИНИ НА ПОТПОТЕНЦИЈАЛИМА

М. Спасојевић, Р. Аџић и А. Дестић

Институт за електрохемију, ИХТМ, Београд

Показано је да при таложењу монослојева Pb и Cd на Pt на потпотенцијалима, тј. потенцијалима позитивнијим од потенцијала реверзибилног таложења метала, долази до формирања легура. Одређена је временска и потенцијална зависност тог процеса. Олово гради легуру са платином при потенцијалима који нису позитивнији више од 10 mV од реверзибилног потенцијала. Овај процес захтева релативно дуга времена (3—5 h). Формирање легуре кадмијума и платине је знатно брже и одвија се у ширем опсегу потенцијала — од реверзибилног до 400 mV позитивнијег потенцијала. Временска и потенцијална зависност формирања легура и њихова идентификација биће приказани.

IV-4. ЕЛЕКТРОДЕПОЗИЦИЈА ЦИНКА НА НЕКИМ МЕТАЛИМА

Г. Аџић* и J. McBreen

Bronkhaven National Laboratory Upton, N. Y. 11973

Испитивана је депозиција цинка на Ag, Cu, Pb, Tl, Cd, In, Sn и амалгамисаним Ag и Cu у алкалном електролиту, у циљу бољег разумевања узорка промене облика цинкове електроде у хемијским изворима струје. Циклични волтамограми показују да постоји формирање монослоја цинка на сребру пре депозиције на реверзибилном потенцијалу. При вишеслојној депозицији долази до формирања две легуре. Дифракцијом рентгенских зрака идентификоване су легуре AgZn₃ и AgZn. На бакру су добијени слични резултати као са сребром. На осталим металним субстратима нема депозиције цинка на потпотенцијалима. За депозицију Zn на Tl и Pb карактеристична је знатна нуклеациона пренапетост. И у овим системима долази до формирања легура. На Cd, Sn и In нуклеациона пренапетост је врло ниска и нема доказа о формирању легура. Резултати указују на важност формирања монослојева метала на потпотенцијалима за процес нуклеације на различитим супстратима. Нађено је да постоји веза горњих феномена са променом облика Zn електроде у хемијским изворима струје.

* Стална адреса: Центар за хемијске изворе струје, ИХТМ, Београд.

IV-5. ЕФЕКАТ КАПАЦИТЕТА ДВОЈНОГ СЛОЈА ПРИ ТАЛОЖЕЊУ МЕТАЛА ПУЛСИРАЈУЋОМ СТРУЈОМ

М. Д. Максимовић, С. К. Зечевић и Б. М. Оцокољић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Дискутован је поравнавајући ефекат капацитета двојног слоја у таложењу метала пулсирајућом струјом. Показано је да се, како учестаност расте, талас фарадејске струје поравњава и приближава константној струји, мада струја кроз спољашње коло пулсира. Постигнута је добра сагласност између теорије и експеримента.

IV-6. МЕХАНИЗАМ НАСТАЈАЊА ПОВРШИНСКОГ ФИЛМА У ТАЛОЖЕЊУ МЕТАЛА ПУЛСИРАЈУЋОМ СТРУЈОМ

К. И. Попов, М. Д. Спасојевић, М. Д. Максимовић и И. С. Бошковић

*Технолошко-металуршки факултет, Београд
и Институт за електрохемију ИХТМ, Београд*

Претпостављен је механизам раста танког металног филма на несродној подлози у условима таложења метала пулсирајућом струјом. Показано је да су потребне мале количине метала у условима таложења пулсирајућом струјом за постизање одређене покривености формираним металним филмом него при раду са константном струјом. Постигнуто је добро слагање експеримента и теорије.

IV-7. КРИТИЧНА ПРЕНАПЕТОСТ ДЕНДРИТИЧНОГ РАСТА БАКРА

К. И. Попов, М. Б. Павловић и Љ. М. Ђукић

Технолошко-металуршки факултет и Институт за електрохемију ИХТМ, Београд

Приказано је да привидно густина струје показује експоненцијални пораст током потенциостатског таложења бакра на релативно високим катодним пренапетостима. Претпостављајући да само дендрити расту на тим пренапетостима одређене су временске константе експоненцијалних зависности и стављене у функцију квадрата пренапетости. Критична пренапетост дендритичног раста бакра одређена је екстраполацијом добијене праволинијске зависности на нулу.

IV-8. КАТАЛИЗАТОРИ ЗА РЕДУКЦИЈУ КИСЕОНИКА НА УГЉЕНОЈ ВАЗДУШНОЈ ЕЛЕКТРОДИ

Д. М. Дражић, З. В. Ледински и С. К. Зечевић

*Технолошко-металуршки факултет, Београд
и Институт за електрохемију ИХТМ, Београд*

У ранијим радовима показано је да се може смањити катодна поларизација електрохемијске редукције кисеоника на угљеној ваздушној електроди импрегнацијом праха активног угља малим количинама хелата или соли (сулфата или хлорида) кобалта. Значајан је и утицај жарења по додатку катализатора. У овом раду је испитиван утицај оксида кобалта, никла и волфрама,

као и волфрам карбида, и то сваког од њих посебно и заједно. Оксиди и карбид су додавани праху активног угља заједно са тefлоном у воденој суспензији. Прах активног угља је био претходно жарен током 2 часа на температури од 950 °C. На овај начин је смањена поларизација електрода за око 200 mV при густини струје од 100 mA cm⁻², у односу на необрађени угаљ.

IV-9. ПОНАШАЊЕ Pt-Ir — АКТИВНИХ ТИТАНСКИХ АНОДА У РАСТВОРИМА СУМПОРНЕ КИСЕЛИНЕ

Н. Крстајић, М. Спасојевић и Р. Атанасоски

Институт за електрохемију, ИХТМ, Београд

Испитивана је реакција издвајања кисеоника на активним титанским анодама са Pt-Ir-превлаком у растворима сумпорне киселине. Снимане су стационарно поларизационе криве за оловну электроду у растворима са 50—100 g/l H₂SO₄ на t = 50 °C. Током континуалног рада при j = 300 Am⁻². Снимане су потенциодинамичке E-j криве на основу којих је мерена стабилност и брзина корозије електрода. Испитивања су предузета ради утврђивања могућности примене ових анода у свим случајевима где се на аноди као основни процес одвија издвајање кисеоника. Посебно је разматрана могућност примене Pt-Ir у правцу регенерације сулфатног електролита за електролитичко добијање бакра и цинка.

IV-10. БРЗИ ТЕСТ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ КОРОЗИОНЕ СТАБИЛНОСТИ RuO₂/TiO₂ АНОДИ

Н. Крстајић, М. Спасојевић и Р. Атанасоски

Институт за електрохемију, ИХТМ, Београд

Активне титанске аноде — RuO₂/TiO₂ знатно брже кородирају при анодној поларизацији у разблаженим растворима хлорида, услед анодне оксидације RuO₂ и пасивације титанске основе. Праћење брзине корозије RuO₂/TiO₂ аноде у разблаженим растворима хлорида при густинама струје вишим од 20 kA/m⁻² даје за релативно кратко време податке о стабилности електрода. У раду је испитан утицај састава и дебљине превлаке као и температуре печења на њену корозиону стабилност у 1 M NaCl-раствору при густини струје од j = 30 kA m⁻². Истовремено су приказани резултати корозионе стабилности анода, добијени у 5 M NaCl при густини струје j = 10 kA cm⁻² (индустријски услоби производње хлора).

V. АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА

V-1. ОДРЕЂИВАЊЕ ЦИНКА У КОСИ МЕТОДОМ АТОМСКЕ АПСОРПЦИОНЕ СПЕКТРОСКОПИЈЕ

З. Балић и Т. Аст

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Последњих година људска коса налази све ширу примену као биопсионни материјал. У том смислу, она је нарочито погодна за утврђивање садржаја трагова метала који су трајно везани за њене протеине. Традиционални биопсионни материјали, као што су крв и урин, испољавају низ недостатака, а њиховом анализом добија се слика о тренутном стању организма. С друге стране, коса је медијум у коме се метални елементи трајно акумулирају и концентришу, па је њеном анализом омогућено праћење концентрације метала кроз дужи временски период. Биће приказано истраживање које је обухватило одређивање садржаја цинка методом атомске апсорпционе спектроскопије у узорцима косе 30 Београђана различитог пола и узраста. Добијени резултати упоређени су са подацима из литературе о сличним истраживањима у различитим географским регионима.

V-2. ИНДИРЕКТНО ОДРЕЂИВАЊЕ АРСЕНА МЕТОДОМ АТОМСКЕ АПСОРПЦИОНЕ СПЕКТРОСКОПИЈЕ

Љ. Милосављевић и Т. Аст

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Директно одређивање арсена методом пламене атомске апсорпције практично није изводљиво пошто се његова главна резонантна линија налази дубоко у UV области на 193,7 nm. У тој области и пламен и околна атмосфера интензивно апсорбују, тако да је осетљивост одређивања сведена на 2 mg/l за 1% апсорпције, што је неадекватно за већину примена. Један од начина за превазилажење ове тешкоће јесу индиректна одређивања која се најчешће заснивају на таложењу арсена погодном соли неког метала и мерењу концентрације датог метала било у филтрату после цеђења, било у раствору талогу. У раду ће бити описана метода која користи раствор соли кадмијума за таложење $Cd_3(AsO_4)_2$. Вишак кадмијума одређује се из филтрата и из њега израчунава садржај арсена у узорку.

У-3. ОДРЕЂИВАЊЕ ЗЛАТА У ОЛОВО-ЦИНКНИМ СУЛФИДНИМ РУДАМА И У ФЛОТАЦИОНИМ ПРОИЗВОДИМА ПОМОЋУ БЕСПЛАМЕНЕ АТОМСКЕ АПСОРПЦИОНЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈЕ

А. Ибар, Б. Камбери, И. Ибрахими и И. Ахмет

Природно-математички факултет, Приштина

У овом раду смо вршили одређивање злата у разним олово-цинканим сулфидним рудама и у њиховим флотационим производима рудника „Ајва-лија и Кишница“ код Приштине. За одређивање злата у испитиваним материјалима разрадили смо и применили беспламену атомску апсорпциону спектрофотометрију (БААС). Узорке испитиваних материјала смо претходно пажљиво жарили, затим третирали хлороводоничном киселином и на крају царском водом. Овакво третирање се показало веома ефикасним за потпуно растварање злата у анализираним узорцима. Из воденог раствора злато је затим екстраховано, то јест концентрисано помоћу метил-изобутил-кетона, а његово одређивање вршили смо БААС — графитном техником. Такође смо испитали и утицај јонова пратећих метала у испитиваним узорцима. Разрађена метода се показала као веома осетљива и ефикаснија у односу на друге до сада примењене методе.

У-4. ОДРЕЂИВАЊЕ НИКЛА И КОБАЛТА У РУДАМА ФЕРО-НИКЛА ПОМОЋУ АТОМСКО-АПСОРПЦИОНЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈЕ

Х. Речи и С. Јусуфи

Природно-математички факултет, Приштина

За одређивање Ni и Co у рудама феро-никла рудника код Глоговца, САП Косово, применили смо пламену ААС методу, коју смо разрадили и прилагодили хемијском саставу испитиваних узорака. При гоме смо испитивали утицај неких киселина (HCl, HNO₃, H₂SO₄ и HClO₄), и утицај неких пратећих метала (Fe, Al, Ca, Mg, Na и K) силикатних руда феро-никла. Уједно смо у овом раду разрадили методу третирања испитиваних узорака. На основу добивених резултата утврдили смо да се садржај Ni и Co у датим рудама може се успешно и брзо одредити помоћу ААС методе.

У-5. УТИЦАЈ ФЛУОРА НА СПЕКТРОХЕМИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ КАЛЦИЈУМА У ПЛАЗМИ ЕЛЕКТРИЧНОГ ЛУКА

Ј. Радић-Перић

Природно-математички факултет, Београд

Испитиван је утицај додатог флуора на спектрохемијско одређивање калцијума у плазми електричног лука који слободно гори у ваздуху. Смањење интензитета спектралних линија Ca у присуству флуора објашњава се измењеном радијалном расподелом честица калцијума. Ова појава тумачи се као последица хемијских реакција између калцијума и флуора у плазми лука. Дискутује се улога транспорта масе у механизму промене интензитета спектралних линија калцијума у присуству флуора.

V-6. КАТАЛИТИЧКО ОДРЕЂИВАЊЕ УЛТРАМИКРО КОЛИЧИНА ЈОДИДА У РАСТВОРУ НАТРИЈУМ-СУЛФАТА ДЕКАХИДРАТА

И. Ј. Жиграи и К. Ф. Месарош-Сечењи

Природно-математички факултет, Нови Сад

Реакцију између јона арсена(III) и церијума(IV) катализују јодидни јони. Ова реакција је примењена за кинетичко-каталитичко одређивање ултрамикро количина јодида у растопу $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Брзина катализоване реакције праћена је мерењем промене редокс потенцијала система $\text{As(III)}-\text{Ce(IV)}$ помоћу платинске или графитне индикаторске електроде спрегнуте са zasiћеном каломеловом електродом. Мерено је време потребно за постизање истог потенцијала између два узастопна додавања једне компоненте индикаторске реакције. Одређиване су количине од 0,37 до 0,06 mg јодида у 75 g растопа. Нађени су и најповољнији услови одређивања.

V-7. КИНЕТИЧКО ОДРЕЂИВАЊЕ УЛТРАМИКРО-КОЛИЧИНА НЕКИХ БИОЛОШКИ АКТИВНИХ СУПСТАНАЦИ

Г. А. Миловановић, Т. Ј. Јањић, С. Петровић, Г. Кузмановић
и Љ. Милосављевић

Природно-математички факултет, Београд

Предложене су нове кинетичке методе за одређивање ултрамикро-количина адреналина, норадреналина, тироксина и 5-хидрокситриптофана. Разрађене методе заснивају се на утицају који ове супстанце врше на оксидацију пирокатехин-љубичастог водоник-пероксидом, катализовану бакар(II)-јонима. Ради изналажења експерименталних услова при којима је овај утицај оптималан, детаљно је испитана кинетика поменуте индикаторске реакције у присуству наведених једињења. Адреналин и норадреналин одређивани су у концентрацијама од 2,0 до $8,0 \cdot 10^{-6}$ M, тироксин у концентрацијама од 1,0 до $10,0 \cdot 10^{-6}$ M, а 5-хидрокситриптофан у концентрацијама од 0,8 до $4,0 \cdot 10^{-6}$ M. При овим одређивањима стандардно одступање било је мање од 10%.

V-8. КИНЕТИЧКО ОДРЕЂИВАЊЕ МИКРО КОЛИЧИНА РУТИНА, ГАЛНЕ, ГЕНТИЗИНСКЕ И ХРОМОТРОПНЕ КИСЕЛИНЕ

М. А. Секета, Г. А. Миловановић, и Т. Ј. Јањић

Природно-математички факултет, Београд

Описане су нове кинетичке методе за одређивање рутина, галне, гентизинске и хромotropне киселине. Рутин и гална киселина одређивани су фотометријским праћењем брзине разлагања једињења које ове супстанце граде са молибденом(VI) и водоник-пероксидом. Рутин је одређиван у концентрацијама од 2,0 до $32,0 \cdot 10^{-4}$ M, а гална киселина у концентрацијама од 0,8 до $32,0 \cdot 10^{-4}$ M, са стандардним одступањем до 9%. Гентизинска и хромotropна киселина одређиване су на основу инхибиторског дејства које испољавају на оксидацију азорубина S водоник-пероксидом, катализовану молибденом(VI). Концентрације одређиваних једињења кретале су се од 0,4 до $4,0 \cdot 10^{-4}$ M, а стандардно одступање било је мање од 5%.

V-9. НОВЕ КАТАЛИТИЧКЕ ТИТРАЦИЈЕ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ ОРГАНСКИХ КИСЕЛИНА У НЕВОДЕНОЈ СРЕДИНИ

Ф. Ф. Gaál и А. С. Топалов

Природно-математички факултет, Нови Сад

Разрађене су каталитичке рефрактометријске титрације и испитиване су нове могућности за каталитичко термометријско одређивање завршне тачке кулометријских титрација органских киселина. Неутрализационе титрације су вршене у ацетону, као и у смеси акрилонитрила и диметилсулфоксида (4 : 1). Као титрационо средство је коришћен стандардни раствор тетрабутиламонијумхидроксида у изопропанолу. Код кулометријских титрација као проводне соли су коришћени натријум-перхлорат и тетрабутиламонијумјодид (0,15 односно 0,25 mol/dm³). За одређивање завршне тачке титрације су примењиване егзотермне реакције постајања диацетоналкохола из ацетона и реакције полимеризације акрилонитрила, које су катализоване првим вишком базе. Ток титрације је праћен рефрактометријски и термометријски уз континуално регистровање титрационих кривих. Одређиване су количине од 1,00—2,00 mg бензојеве, оксалне, пирогалне и других киселина са максималним просечним одступањем мањим од 1,0%. Постигнути резултати су у сагласности са резултатима добивеним упоредним методама.

V-10. КВАЛИТАТИВНО И КВАНТИТАТИВНО ОДРЕЂИВАЊЕ СЛОБОДНИХ АМИНОКИСЕЛИНА У ЛИШЋУ ШЕЋЕРНЕ РЕПЕ

Ј. Вучетић и М. Балан

Природно-математички факултет, Београд и Фабрика шећера, Ковачица

У овом раду праћен је ток биосинтезе слободних аминокиселина у лишћу шећерне репе по вегетационим периодима. У индустријској преради шећерне репе аминокиселине имају знатног утицаја на технолошко искоришћење шећера. Наиме, у оцењивању квалитета сировине аминокиселина спада у нешећере и има одлучујућу улогу код рачунања алкалног фактора сировине. Ток биосинтезе слободних аминокиселина праћен је код 10 сорти шећерне репе. Спектрофотометријским одређивањем аминокиселина утврђено је да се редослед сорти по аминокиселинском саставу у току вегетационих периода мењао. У целокупном вегетационом периоду редослед праћених сорти шећерне репе према укупном аминокиселинском саставу био је следећи: MONO-OS, AL-CERMONA, AL-MONA, KARPO, GEMOMONOPUR, NS-POLYZUKA, AL-TEHNOPOLY, MONOFORT, KWS-534 и OS-77.

V-11. ПРИМЕНА ЈОНСКО-СЕЛЕКТИВНЕ ЕЛЕКТРОДЕ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ САДРЖАЈА ТЕТРАЕТИЛ-ОЛОВА У БЕНЗИНИМА

М. С. Јовановић, Б. Д. Вучуровић, М. Ђикановић и Ј. Нимет

Технолошко-металурички факултет, Београд

Извршена су испитивања могућности примене Radiometer-ове „Selectrode“ која као своју електроактивну површину има монокристал Ag₂S. Оваква електрода у стању је да прати промене концентрације и оних катјонских врсти, које дају талог или се комплексирају ањонима, са којима и јон-сребра реагује на сличан начин. Претходна испитивања извршена су титру-

јући раствор олово нитрата било у води, било у ацетон/метанолу, диметил-формамид/метанолу одн. бензол/метанолу, воденим раствором стандардног хромата. У свим случајевима добијене су титрационе криве јасно изражених превоја у завршним тачкама при чему је праћена промена напона спрега селективна електрода/испитивани раствор/ЗКЕ. Добијени резултати били су у доброј сагласности са очекиваним. Одређивање садржаја ТЕО у бензинима вршено је тако, што је ацетонским раствором брома олово преведено у тетрабромид, процеђено, растворено у азотној киселини, испаравањем преведено у динитрат и потом титровано стандардним раствором хромата. Примењујући поменути потенциометријску технику и овога пута добијене су титрационе криве јасно изражених превоја у завршној тачки уз резултате који су у доброј сагласности са налазима добијеним стандардном гравиметријском методом.

V-12. ОДРЕЂИВАЊЕ МИКРОКОЛИЧИНА ХАЛОГЕНИДА У РАСТОПУ КАЛЦИЈУМ-НИТРАТА ТЕТРАХИДРАТА

И. Ј. Жиграи и К. Ф. Месарош Сечењи

Природно-математички факултет, Нови Сад

У овом раду испитана је могућност аргентометријског одређивања хлорида, бромида и јодида у растопу калцијум-нитрата тетрахидрата са кулометријски генерисаним сребрним јонима уз потенциометријско и биамперометријско одређивање завршне тачке титрације. При потенциометријском одређивању као индикаторске електроде коришћене су Ag/AgX електроде ($X = Cl^-, Br^-, I^-$), а као референтне Ag/AgX електроде уроњене у раствор одговарајућег халогенида у растопу $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. При биамперометријском одређивању завршне тачке титрације коришћени су парови Ag/AgX електрода. Нађени су најпогоднији парови Ag/AgX електрода одређени најповољнији услови одређивања халогенида појединачно и у меши. Одређене су количине од 0,003 до 0,02 g халогенида у 100 g растопа. Ове количине приближно одговарају количини халогенида као нечистоћа у комерцијалном калцијум-нитрату тетрахидрату, па је на овај начин могуће одредити примесе халогенида у комерцијалном производу.

V-13. ПРИЛОГ ТЕОРИЈИ ВОЛУМЕТРИЈСКИХ КОМПЛЕКСОМЕТРИЈСКИХ КАТАЛИТИЧКИХ ТИТРАЦИЈА

Ф. Ф. Gaál и Б. Ф. Абрамовић

Природно-математички факултет, Нови Сад

Извршено је математичко моделирање волуметријских комплексометријских каталитичких титрационих кривих. Узимајући у обзир равнотежну концентрацију катализатора у току титрације, као и прираст запремине раствора, постављене су опште математичке једначине којима се могу тумачити облици волуметријских комплексометријских каталитичких титрационих кривих. За наведене једначине направљени су програми на FORTRAN IV језику (Univac 1100). Испитиван је и дискутован утицај величине константе брзине индикаторске реакције првог, односно псеудопрвог реда и другог реда, као и константе нестабилности комплекса на облик симулиране каталитичке титрационе криве. Такође је испитан и утицај концентрације титрационог средства и титроване супстанце, као и компонената индикаторске реакције.

V-14. ИЗБОР СТАНДАРДНЕ МЕТОДЕ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ ФЛУОРА У ВАЗДУХУ

М. Радовановић, В. Шћепановић и В. Вујошевић

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

Од знатног броја метода обрађених у литератури за анализу флуора у отпадним гасовима и ваздуху, експериментално су проверене неке од њих које су оцењене као најпогодније. Избор метода извршен је на бази њихове осетљивости која омогућује одређивање врло малих концентрација једињења флуора, а у складу са важећим законским прописима о максимално дозвољеним концентрацијама једињења флуора у ваздуху. Даље, на основу погодности метода у односу на њихову брзину, тачност, потребну опрему и хемикалије, као и могућности за анализу већег броја узорака у серијама. На основу експериментално постигнутих резултата дата је оцена испитиваних метода у погледу њихове употребљивости за анализу флуора у ваздуху.

V-15. ПРИМЕНА ОРТОГОНАЛНОГ ПЛАНА НА ИСПИТИВАЊЕ ГУСТИНЕ ОЛЕУМА

М. Марјановић

„Прва Искра“, Барич, Фабрика наменских производа

Циљ овога рада је да се покаже ефикасност обраде, математичко-статистичким методама, експерименталних резултата. Испитивана је зависност густине олеума од два фактора (температуре и густине монохидрата), методом класичног експеримента и методом ортогоналног плана. Показало се да са 12 планираних експеримената добијамо исте резултате као класичним испитивањем са преко 30 експеримената.

VI. МЕТАЛУРГИЈА

VI-1. УТИЦАЈ ИЗДВОЈЕНОГ ТАЛОГА НА ФОРМИРАЊЕ ДИСЛОКАЦИОНЕ СУБСТРУКТУРЕ У ЛЕГУРИ Al-Zn-Mg У ОБЛАСТИ НИСКОЦИКЛИЧНОГ ЗАМОРА

Д. Михајловић, М. Рогулић и В. Радмиловић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитивањем легуре Al-3,89%Zn-1,6%Mg на различитим стадијумима старења, у условима нискоцикличног замора, установљена је различитост дислокационе структуре настале при истом броју циклуса. Утврђено је да је узрок овој појави различита врста издвојеног талоба, што потврђује и већина истраживача који су се бавили наведеним феноменима. Међутим, у литератури не постоји јединствено мишљење или опште прихваћени модел о формирању дислокационе субструктуре при замору легура подложних термичком таложењу, којој групи припада и легура Al-3,89%Zn-1,6%Mg.

VI-2. ОДРЕЂИВАЊЕ ЗАПРЕМИНСКОГ УДЕЛА ИНТЕРМЕДИЈАТНИХ ФАЗА У СТРУКТУРИ ВИШЕФАЗНЕ ЛЕГУРЕ

З. Цвијовић и Д. Михајловић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитиване су могућности мануелне оптичке методе у одређивању запреминског удела фаза у микроструктури вишефазне легуре алуминијума. Упоредним коришћењем линијске методе мерењем одсецака и методе бројања тачака показана је предност ове друге за испитивани тип структуре. Приказани резултати су мерени овом методом на легури алуминијум-цинк-магнезијум-бакар у ливеном стању и после хомогенизације. Изложена су запажања о утицају параметара мерења и карактеристика фаза на поузданост резултата.

VI-3. УТИЦАЈ ТЕРМОМЕХАНИЧКЕ ОБРАДЕ НА ОЈАЧАВАЊЕ ЛЕГУРЕ Al-Cu

В. Шијачки, М. Рогулић и В. Миленковић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитивана је легура Al са бакром, магнезијумом, манганом и силицијумом типа дурала и утицај степена деформације, који је у једном случају претходио термичкој обради, а у другом случају изведен после ње. На основу промене тврдоће и превијања запажен је различит прираштај у ојачавању за ова два начина термомеханичке обраде што се објашњава теоријом термичког таложења и теоријом грешака у кристалу.

VI-4. УТИЦАЈ ПРОФИЛА ВАЉАКА НА ГЕОМЕТРИЈУ ТОПЛОВАЉАНИХ ТРАКА

Б. Мишковић и Р. Милосављевић

*Технолошко-металуршки факултет, Београд
и Металуршки комбинат Смедерево*

У раду се дају теоретске основе утицаја профила — калибрације глатких ваљака на геометрију топловањаних трака. На основу литературних података као и извршених експерименталних истраживања дата је компаративна анализа. Добивени резултати, који су примењени у погонским условима, дали су веома повољне ефекте.

VI-5. УЗРОЦИ НАСТАЈАЊА РАЗЛИКА У ДЕБЉИНИ И ШИРИНИ ТРАКЕ У ПРОЦЕСУ ТОПЛОГ ВАЉАЊА

Б. Мишковић и Р. Милосављевић

*Технолошко-металуршки факултет, Београд
и Металуршки комбинат Смедерево*

У раду се износе основне теоретске поставке које објашњавају феномене у области тачности облика и димензије трака. На примеру једне потпуно аутоматизоване и програмиране ваљаонице дају се могућа решења за добијање челичних трака са незнатним одступањима дебљине по ширини. У раду је примењен и математички модел за решење овог проблема.

VI-6. ПРИМЕНА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИХ МЕТОДА ИСПИТИВАЊА КИНЕТИКЕ ТЕЧЕЊА БАКАРНЕ ЖИЦЕ ДОБИЈЕНЕ „ДИП ФОРМИНГ“ ПОСТУПКОМ

Н. Мишковић и М. Младеновић

Технолошко-металуршки факултет, Београд и Фабрика каблова, Светозарево

У раду је извршено испитивање кинетике течења бакарне жице у условима извлачења, која је добијена DIP FORMING поступком. Применом и разрадом савремених метода праћења пластичне деформације извршено је одређивање величине локалних илијских деформација ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 и интензитета деформације ϵ_1 као и величина угловних деформација. Анализа реда локалних деформација указују на неравномерно протицање деформација у случајевима када се ради о производима малог пречника и при високим степенима деформације. У раду се даје осврт на примењене експерименталне методе праћења пластичне деформације.

VI-7. КРИТИЧНА ПРЕНАПЕТОСТ ДЕНДРИТИЧНОГ РАСТА БАКРА

К. И. Попов, М. Б. Павловић и Љ. М. Ђукић

*Технолошко-металушки факултет, Београд
и Институт за електрохемију, ИХТМ, Београд*

Показано је да привидна густина струје показује експоненцијални пораст током потенциостатског таложења бакра на релативно високим катодним пренапетостима. Претпостављајући да само дендрити расту на тим пренапетостима одређене су временске компоненте експоненцијалних зависности и стављене у функцију квадрата пренапетости. Критична пренапетост дендритичног раста бакра одређене је екстраполацијом добијене праволинијске зависности на нулу.

ИНДЕКС УЧЕСНИКА XXII САВЕТОВАЊА

- Абрамовић, Б. Ф., 118
 Албахари С. Р., 101
 Алексић Б. Д., 86, 108
 Алексић Б. Р., 108
 Алексић Р., 86
 Андерсон Ц. Б., 94
 Андрић Б., 108
 Антић М., 108
 Аранђеловић П., 108
 Аст Т., 114
 Атанасоски Р., 113
 Ахмет И., 115
 Аџић Г., 111
 Аџић Р., 110, 111
- Балан М., 117
 Балеску Р., 105
 Балинт Л., 91
 Балић З., 114
 Биочанин С. М., 92
 Боневски Р., 91
 Бошковић И. С., 112
 Браловић М., 92
- Валчић А., 105
 Валчић Г., 108
 Ван Хук В. А., 100, 109
 Ваџић Д., 96
 Величковић Ј. С., 91
 Вељковић М., 104
 Вељковић С., 88, 104
 Врбашки Ж., 98, 99, 107
 Вујошевић В., 119
 Вучелић Д., 102
 Вучетић Ј., 117
 Вучина Ј. Л., 101
 Вучинић Д., 100
 Вучуровић Б. Д., 117
- Гал Ф. Ф., 117, 118
 Глобочанин Д., 101, 104
 Гутман И., 108, 109
- Дамјановић А., 108
 Дивјаковић В., 89
 Димитријевић Р., 97
 Деспић А., 111
 Десој Г., 100, 109
 Дражић Д. М., 112
- Ђукановић М., 117
 Ђордан Р., 106
 Ђорђевић Н. М., 100
 Ђукановић Б., 107, 108
 Ђукановић Д. Д., 91
 Ђукић Љ. М., 112, 122
- Живановић В., 87
 Живковић Ж. Д., 87
 Жигран И. Ј., 116, 118
- Зечевић С. К., 112
 Змбов К., 101, 104
- Ибар А., 115
 Ибрахими И., 115
 Исаковски С., 87
- Јанков Р., 93, 97
 Јањић Т. Ј., 101, 116
 Јанчић М., 85, 86, 106
 Јовановић М., 107
 Јовановић М. С., 117
 Јовановић Н., 86, 107
 Јурањић З., 95, 96
 Јурањић И., 93, 104
 Јурањић Н., 88, 89
 Јусуфи С., 115
- Калчић А., 107
 Камбери Б., 115
 Каранфилов Е. С., 101
 Кидрич М., 95, 96, 97
 Киш Е., 106
 Ковачевић С., 87
 Колар-Анић Љ., 105
 Копечни М. М., 100
 Крстајић Н., 113
 Крстић В., 92
 Кузмановић Г., 116
- Лаћан М., 94
 Ледински З. В., 112
 Леовац В., 89
 Лисовац А. М., 98
 Лисовац И., 98
 Лоренц Љ., 93
- Максимовић М. Д., 112
 Малина Ј., 106
 Малинар М. Ј., 88
 Марјановић М., 119
 Марковић Н., 100
 Марковић Р., 94
 Маџура С., 102
 Мекбрин Ц., 111
- Месарош-Сечењи К. Ф., 116, 118
 Мезеи К., 98, 99
 Миленковић В., 120
 Милетић М., 101, 104
 Миловановић Г. А., 116
 Милоњић С. К., 100
 Милосављевић Е. В., 101
 Милосављевић Љ., 114
 Милосављевић Р., 121
 Милутиновић Д.,
 Миљевић Н., 100, 109
 Миљковић-Стојановић Ј., 97
 Мићовић В. М., 97
 Мићовић И. В., 92
 Михаиловић М. Љ., 104
 Михајловић А., 85
 Михајловић Д., 120
 Миховиловић Л., 88
 Мишковић Б., 121
 Мишковић Н., 121
 Мјур К. В., 88

Мјур Љ. М., 88
 Младеновић М., 121
 Момировић-Чуљат Ј., 91
 Мук А., 95, 103
 Мушкатировић М., 92

Немода Ђ. С., 101
 Нешић Б., 108
 Нешковић О., 101, 104
 Никетић С. Р., 88, 104
 Николић В., 95, 103
 Николић Г. С., 92
 Николић Д., 95
 Николић М., 92
 Николић С., 105
 Нимет Ј., 117

О'Грејди В., 110
 Оцокољић Б. М., 112

Павловић М. Б., 112, 122
 Пејовић В., 106
 Перић М., 103
 Петровић Ј., 95, 96, 97
 Петровић П., 95
 Петровић С., 116
 Петровић-Ђаков М., 91
 Попов К. И., 112, 122
 Путанов П., 106, 107

Радак В. М., 100
 Радовојша П. Н., 88
 Радић-Перић Ј., 103, 115
 Радмиловић В., 120
 Радовановић М., 119
 Радовановић Р., 106
 Радоњић Љ., 85
 Радоњић Р., 106

Радосављевић С., 90
 Ранђић Д., 87
 Ранogaјец Ј., 87

Речи Х., 115
 Рогулић М., 120

Самац В., 95, 103
 Секета М. А., 116
 Селаковић О., 107
 Скакун-Годоровић М. В., 101
 Соколовић С., 85
 Соломун Т., 88
 Спасојевић М., 111, 113
 Спасојевић М. Д., 112
 Сринивасан С., 110
 Станчул М., 106
 Стефановић Ђ., 96
 Стефановић М., 92, 93
 Стојаковић Ђ., 90

Тодоровић М., 85
 Топалов А. С., 117
 Торовић Р., 88
 Тот Н., 99, 107

Ђелап М. В., 88
 Ђеранић Т. С., 100

Фаландис Д., 91

Хегедић Д., 91
 Хранисављевић-Јаковљевић М., 97
 Хусинец С., 93

Цанић В., 89
 Цвијовић З., 120
 Цингара А., 107

Чаби В. С., 92
 Чачић М., 94
 Чизмар В., 94

Шијачки В., 120
 Шошкић В., 93, 97
 Штерн И., 106
 Шћепановић В., 119

**22nd ANNUAL MEETING
OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY**

ABSTRACTS OF PAPERS

I. INORGANIC CHEMISTRY

I-1. INFLUENCE OF STRUCTURE ON THE DIFFUSION RATE OF ALKALI IONS IN BORON-SILICA GLASSES

M. Todorović, Lj. Radonjić, and M. Jančić

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

The diffusion rate of an alkali ion in glass decreases in the presence of other alkali ions, which remarkably influences the properties of glass. During the last few years it has been the subject of intensive studies. In the model diffusion couples of boron-silica systems, the glass structure influence on the diffusion rate of an alkali ion in the presence of the other was studied. It is shown, that glass the structure, depending on the studied system, influences more or less, but is not the only reason for the diffusion rate of an alkali ion in the presence of other one.

I-2. STUDY OF LITHIUM ALUMINOSILICATE GLASS CERAMICS

A. Mihajlović, Lj. Radonjić, and M. Jančić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Lithium aluminosilicate glass ceramics, because of its very low coefficient of thermal expansion, present a very interesting material for application and is the subject of intensive study. The temperature and thermal history are chosen so as to get specific kinds of nucleated phases and crystal growth, for the given composition of the synthesized glasses. By means of X-ray diffraction and electron microscopy the crystal phases were identified. The optimal thermal treatment was determined for the given composition of lithium aluminosilicate glass-ceramics. The chosen growth temperature favors the crystal phase with a low coefficient of thermal expansion (β -eucryptite).

I-3. SYNTHESIS OF HIGHLY POROUS SILICA

S. Sokolović, Lj. Radonjić, and M. Jančić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

In some glasses such as sodium-boron-silica, after phase separation one phase can be leached and the rest presents a highly porous structure which can have different application possibilities. Sodium-boron-silica glass is phase separated after specific thermal treatment and the best conditions for the leaching of the secondary phase were experimentally determined. It was found that the leaching method depends on the phase separation temperature i.e. on the scale of the micro-structure.

I-4. APPLICATION OF DIMENSIONAL ANALYSIS IN THE RIGID GLASS FIBER DRAWING PROCESS

R. Aleksić, N. Jovanović, and M. Jančić

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

The theoretical model of the rigid glass fiber drawing process from preform is not sufficiently developed. Very often, dimensional analysis is used for the determination of the relationship between the drawing force and the rate. The drawing force was experimentally measured for the given drawing rates, various temperatures, and for two different axial temperature profiles. It was shown that the relationship between the drawing force and the rate depends on the temperature and zone length. This was presented by a mathematical model.

I-5. DETERMINATION OF THE DRAWING CONDITIONS FOR RIGID GLASS FIBERS WITH MINIMUM DIAMETER DISPERSION

R. Aleksić, N. Jovanović, and M. Jančić

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

The influence of process variables on the drawing of uniform diameter fibers depends on the drawing techniques. Using the technique of drawing fibers from a rod, in order to increase the experimental efficiency, the mathematical statistical method was used. With a second order rotation plan, a mathematical model was developed which was used to obtain an optimal fiber drawing condition, using canonical analysis.

I-6. BEHAVIOR OF TWO-GLASS SYSTEM TUBES IN DRAWING

N. Jovanović, R. Aleksić, and M. Jančić

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

The two-glass tube system is a qualitatively different system compared to a single glass fiber, according to its behavior in the formation process. In order to determine these differences, the wall thickness of single and two-glass system fibers, drawn from the preform, was studied as a function of temperature, blowing pressure, and drawing ratio. Using the experimental results, the comparative behavior analysis was performed.

I-7. INFLUENCE OF SAMPLE MASS AND GRANULATION ON THE RESULTS OF THE QUALITATIVE DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF POWDERED MATERIALS

Ž. D. Živković

Belgrade University, Technical Faculty at Bor

Results are presented of a study of the influence of sample mass and granulation on the symmetry, T_1 , T_p , T_2 , T and the deviation of the DTA curve from the zero line in the differential thermal analysis of magnesite and calcite

in the powdered state. It is concluded that these parts of the DTA curve change in the same manner with the change of mass and granulation of the samples. This lead to a proposal for an appendage of the existing etalons for qualitative DTA with the data for the values of the mean diameter of the particles of the investigated powder sample.

I-8. ALUMINA AND CEMENT PRODUCTION FROM FLOTATION RESIDUE OF THE COPPER MINE IN BOR

Ž. D. Živković and D. Randić

Belgrade University, Technical Faculty at Bor

The results of the investigation of the concentration process of Al—Si minerals from the copper flotation residue in Bor are presented as well as further treatment of the product for use in alumina and cement production. The possibilities for the production of an Al—Si concentrate containing 25—35% Al_2O_3 from the initial flotation residue with 10—15% Al_2O_3 is confirmed. The „sinter — soda lime“ process is studied for application in the production of alumina and cement and the basic parameters for the processes of sintering and leaching are established.

I-9. EFFECT OF ADDITIVES IN THE IMPROVEMENT OF THE COMPRESSIVE STRENGTH OF CONCRETE

S. Isakovski, B. Živanović, J. Ranogajec, and S. Kovačević

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

Experiments were performed with mixtures of Portland cement, the additive Delta-super-fluid, gravel, and water. Concrete blocks of the size $20 \times 20 \times 20$ cm were tested. It was shown that the additive does not influence directly the compressive strength of the concrete. It produces a decrease of water amount required for the consistency. When a correction of the water-cement factor in relation to the consistency is made, it appears that the concrete blocks containing the additive show an increased compressive strength.

I-10. THE REGULATING RULES OF SURFACE CHANGES OF INORGANIC OXIDES IN ACID MEDIA

S. Veljković and L. Mihovilović

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Reactivities of single and mixed inorganic oxides (of aluminium, titanium, zinc, etc.) in aqueous acid media have been specified. The hydration, the protonization and the dissolution of these oxides, as well as the polarization of the solid-electrolyte interfaces were studied. The hydration could be accepted both as a promotor of the reactive surface and as a degradation factor of specific surface complexes (e.g. with anions). The influence of various surface species and their stability constants was discussed. The observed reactivities of the above oxides were best correlated with summary kinetic parameters of all the cited processes.

I-11. SYNTHESIS AND STRUCTURE OF BIS(GLYCYL-2-ALANINATO)COBALTATE(III)

S. R. Niketić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Bis(glycyl-2-alaninato)cobaltate(III) complex, $[\text{Co}(\text{Gly-2-Ala})_2]^-$, was obtained from a reaction between sodium tris(carbonato)cobaltate(III) and glycyl-2-alanine. Three homogeneous components, identified as isomers of the title compound, were completely separated by ion-exchange chromatography of the preparative mixture on DEAE-Sephacel. Based on the analysis of their electronic spectra and the application of the AOM (Angular Overlap Model) geometrical configurations of the three isomers were tentatively assigned.

I-12. CIS-INFLUENCE IN SOME SQUARE-PLANAR PLATINUM(II) COMPLEXES

K. W. Muir, Lj. M. Muir, and T. Solomon

*Chemistry Department, University of Glasgow, Glasgow, Scotland,
and V.P. 9166, Kragujevac*

The cis-influence in a series of closely related *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)\text{L}$ complexes, where L is an anionic or cationic ligand with various steric and electronic properties, has been analysed on the basis of X-ray diffraction data. A model of bonding in the complexes is proposed.

I-13. INFLUENCE OF DIAMINE CHELATE LIGAND COMPOSITION ON ^{59}Co NMR CHEMICAL SHIFT IN COBALT(III) COMPLEX COM- POUNDS

N. Juranić, M. B. Čelap, R. Torović, M. J. Malinar, and P. N. Radivojša

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The complexes of the type $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{diamine})_2]\text{Cl}$ and $[\text{Co}(\text{diamine})_3]\text{Cl}_3$ which contained 1,2-diamino ethane, 1,2-diamino propane, 1,3-diamino propane, 2,3-diamino butane or 1,4-diamino butane were investigated by use of ^{59}Co NMR spectroscopy. It was established that ^{59}Co chemical shifts are sensitive to diamine chelate ligand substitution, complex geometrical configuration, and diastereoisomerism of the complex compound. On the basis of the differences in the cobalt nucleus magnetic shielding observed, the influence of diamine chelate ligand composition on the ligand field magnitude is considered. The results obtained were compared with those obtained previously [N. Juranić, M. B. Čelap, D. Vučelić, M. J. Malinar and P. N. Radivojša, *J. Coord. Chem.*, **9**, 117 (1:79)] by ^{59}Co NMR spectroscopy of cobalt(III) complexes containing aminocarboxylato chelate ligands.

I-14. SIGNIFICANCE OF THE NEPHELAUXETIC EFFECT IN THE INTERPRETATION OF ^{59}Co NMR FREQUENCIES OF COBALT(III) COMPLEXES

N. Juranić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

It is shown that deviation from the linear relationship between ^{59}Co NMR frequencies and the longest wavelength d—d transition in octahedral cobalt(III) complexes is due to the differences in the d-orbital extension and deformation. A more general correlation between ^{59}Co NMR frequencies and the longest wavelength d—d transition value reduced by the nephelauxetic ratio β_{35} is suggested

I-15. CRYSTAL STRUCTURES OF ACETATO-BIS(ACETONE S-METHYLTHIOSEMICARBAZONE)COBALT(II)- AND ACETATO-BIS(ACETONE S-METHYLTHIOSEMICARBAZONE)-NICKEL(II)-IODIDE

V. Divjaković and V. Leovac

Faculty of Science, University of Novi Sad, Novi Sad

Crystallographic investigations of $[\text{MeL}_2(\text{CH}_3\text{COO})]\text{I}$ where $\text{Me} = \text{Co(II)}$, Ni(II) and $\text{L} = \text{Acetone S-methylthiosemicarbazone}$, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{NN} = \text{C}(\text{NH}_2)\text{-SCH}_3$, indicated that we are dealing with isostructural compounds. The crystals are of the triclinic space groups $\text{P}\bar{1}$. A single crystal X-ray analysis of the title compounds shows that the acetone S-methylthiosemicarbazone behaves as a bidentate NN ligand; the N-atoms both from NH_2 and hydrazine group are engaged in coordination. Coordination around Co is close to that of a trigonal bipyramid formed by four nitrogen atoms of chelate ligand and one oxygen atom (from the monodentate acetato group). Unlike this, in the analogous Ni complex both acetato group oxygens are coordinated forming an octahedral coordination around Ni(II).

I-16. COORDINATION COMPOUNDS OF CHROMIUM(III) AND VANADIUM(III, IV, V) WITH SALICYLALDEHYDE S-METHYLTHIOSEMICARBAZONE

V. Leovac and V. Canić

Faculty of Science, University of Novi Sad, Novi Sad

Salicylaldehyde S-methylthiosemicarbazone, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH} = \text{NN} = \text{C}(\text{NH}_2)\text{-SCH}_3$, (H_2L) , with Cr(III) and V(III) forms two types of bis(ligand) octahedral complexes of the general formula $[\text{M}(\text{NL})_2]\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{M}(\text{HL})\text{L}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. On the basis of deprotonation of the NH_2 group, the analysis of the IR spectra and the literature data it has been shown that salicylaldehyde S-methylthiosemicarbazone in these complexes behaves as a tridentate NNO-ligand. Effective magnetic moments of these complexes are quite close to the spin-only values of the corresponding d-systems. The IV and V oxidation states of vanadium are also stabilized by this ligand so that the mono(ligand) oxo-, or, dioxo-complexes $[\text{VO}(\text{HL})\text{Cl}]$, $[(\text{VOHL})_2\text{SO}_4]$ and $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{L})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ can be formed. The VO(IV) complexes have anomalous values of magnetic moments, which is probably due to their dimeric structure.

I-17. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME COPPER COMPOUNDS WITH CHELATE LIGANDS**Đ. Stojaković** and S. Radosavljević*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade*

Complex compounds of the net general formula Cu(L)(phthal) (phthal = phthalic acid dianion; L = ethylenediamine, trimethylenediamine, 2,2'-bipyridyl, 1,10-phenanthroline) have been synthesized. No matter whether the synthetic conditions are chosen so as to presumably favor the formation of $[\text{Cu(L)(phthal)}]$ or the formation of the corresponding isomer-dimer $[\text{Cu(L)}_2][\text{Cu(phthal)}_2]$, a single and same product is obtained in both cases. Although it appears that the infrared as well as the electronic spectroscopy data favor to some extent the $[\text{Cu(L)(phthal)}]$ formulation, it is the X-ray single crystal analysis that should provide the definite answer.

II. ORGANIC CHEMISTRY

II-1. INFLUENCE OF GLUCOSE ON EPINEPHRINE OXIDATION IN ALKALINE MEDIUM

L. Balint, D. Hegedić, J. Momirović-Čuljat, and D. Falandis

Faculty of Pharmacy and Biochemistry, Zagreb University, Zagreb

Our earlier investigations about the inhibition of epinephrine oxidation pointed to the oxidation of metabisulfite in weak alkaline medium, under definite conditions. In this work the influence of glucose on the epinephrine oxidation in the alkaline medium was investigated. The expressive effects of glucose depending on the concentration of glucose and alkalinity of the medium on the oxidation of epinephrine were established.

II-2. SOLUBILITY PARAMETERS OF POLY(DI-*n*-ALKYLCYCLOHEXYL-ITACONATES)

J. S. Veličković and D. M. Petrović-Đakov

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The solubility parameters of the following polymers: poly(dicyclohexyl-), poly(dimethylcyclohexyl-), poly(diethylcyclohexyl-) and poly(dipropylcyclohexyl-itaconate) were determined from limiting viscosity numbers in various organic solvents and their mixtures. The solvents used differ in structure and polarity and comprise hydrocarbons, chlorine-containing hydrocarbons and acetates. The values obtained show that the increasing paraffinic character of the polymers causes a slight decrease of the solubility parameter (from 19.2 to 16.8 J^{1/2} cm^{-3/2}). The experimental values differ to a certain degree from the solubility parameters calculated from polymer densities and molar attraction constants.

II-3. INVESTIGATION OF POLY(METHACRYLATES) AND RELATED POLYMERS WITH AROMATIC SUBSTITUENTS AT ELEVATED TEMPERATURES

J. S. Veličković and D. D. Đukanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The thermal behaviour of poly(methacrylates) and poly(itaconates) with phenyl and toluyl substituents was investigated by examination of mol. weights and chemical composition upon degradation. Experiments in vacuum sealed tubes and in the presence of atmospheric oxygen were carried out in the interval from 150° to 450°. An initial decrease of mol. weights at lower temperatures was soon

followed by a loss of solubility. At higher temperatures thermogravimetry and composition determination by IR spectroscopy of the remaining polymer were made use of. The results were compared with those for poly(styrene), PMMA and assumptions about elements of the chemistry involved under the specified conditions are presented.

II-4. SOLVOLYSIS OF SECONDARY 1-CYCLOHEXYL-1-ARYL-2-PROPYL TOSYLATE

V. Krstić and M. Muškatirović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The acetolysis and the formolysis of a series of secondary 1-cyclohexyl-1-aryl-2-propyl tosylates has been examined. The acetolysis has been divided quantitatively into the Fk_s (anchimerically assisted) and k_s (anchimerically unassisted) paths. The rate constants for these two mechanisms have been determined at 75 °C. For this separation the Hammett correlation $\log k_i/\sigma$ was utilized.

II-8. INDUCTIVE CONSTANTS FOR α,β -UNSATURATED SUBSTITUENTS

G. S. Nikolić, V. S. Čabi, S. M. Biočanin, and M. D. Muškatirović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

In connection with a study of neighbouring double bond participation in α,β -unsaturated systems, ethyl- α,β,β' -trimethyl-acrylcarboxylate, ethyl- α -methyl- $-\beta,\beta'$ -diethyl-acrylcarboxylate, ethyl- α,β -dimethyl- β' -propyl-acrylcarboxylate, ethyl- α -methyl- α' -cyclohexylidenacetate, ethyl- β,β' -dimethyl-acrylcarboxylate, ethyl- β,β' -diethyl-acrylcarboxylate and ethylcyclohexylidenacetate were prepared and the corresponding Taft's σ^* constants determined. The results were discussed.

II-6. PARTIAL SYNTHESIS OF α -ANGELOXYLOXY- AND α -TIGLINOXYLOXY-DESMETHOXY LATIFOLONE. THE PREPARATION OF MODEL COMPOUNDS OF NATURALLY OCCURRING α -ANGE- LOXYLOXY LATIFOLONE

M. Stefanović, M. Nikolić, M. Bralović, and I. V. Mićović

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The present work deals with the partial synthesis of α -angeloyloxy-desmethoxy latifolone and α -tiglinoyloxy-desmethoxy latifolone, as model compounds of naturally occurring α -angeloyloxy latifolone, which has recently been isolated from *Laserpitium siler L.* (Umbeliferae) by M. Stefanović and his associates. The partial synthesis of these desmethoxy derivatives was now investigated in order to establish the most likely synthetic strategy for the following total synthesis of the naturally occurring α -angeloyloxy latifolone. The key step was the introduction of α -angeloyloxy and α -tiglinoyloxy side chains which was achieved through diazo ketone coupling with angelic and tiglic acids. The synthetic approach was thoroughly investigated in two different directions.

II-7. STRUCTURE OF PRODUCTS OF THE MICROBIAL TRANSFORMATION OF 16 β ,17 β -EPOXY-5 α -ANDROSTAN-3-ONE
 BY *Dematiaceae* sp. M-202

R. Jankov, V. Šoškić, and M. Stefanović

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

For correlating the influence of the stereochemistry of the substrate and its susceptibility to microbial hydroxylation, we have made an eight-step synthesis of 16 β ,17 β -epoxy-5 α -androstan-3-one starting from DA. The epoxyde obtained was submitted to the microbial transformation by a fungal species *Dematiaceae* sp. M-505. The hydroxylation products were isolated by extraction from the broth, then separated and purified by column chromatography. The products were obtained in crystalline form, and the structures of the products were established by means of instrumental organic analysis. In all cases the enzymatic hydroxylation at different positions in the molecule of 16 β ,17 β -epoxyde was established.

II-8. SYNTHESIS AND MICROBIAL TRANSFORMATION OF 17 α β -HYDROXY-17 α -METHYL-D-HOMO-ANDROSTANE-3,17-DIONE

R. Jankov, S. Husinec, and M. Stefanović

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The five step synthesis of 17 α β -hydroxy-17 α -methyl-D-homo-androstane-3,17-dione, starting from DA has been carried out, in order to get a substrate with expanded D ring of the steroidal molecule. By its microbiological transformation by a fungal species *Dematiaceae* sp. M-202 a mixture of products was obtained. The products of the transformation were separated and purified by chromatography, in order to get them in a crystalline form. The structures of the products were established by means of instrumental organic analysis. It was noticed that the microorganism exhibits a strong hydroxylating activity.

II-9. NEW APPROACH TO THE SYNTHESIS OF ISOXAZOLIDINES

I. Juranić and Lj. Lorenc

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

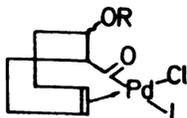
A new approach to the synthesis of isoxazolidines is described. When 4-methyl-4-amino-2-pentanol is treated with sodium hypochlorite, it undergoes intramolecular oxidative cyclization to give 3,5,5-trimethylisoxazolidine in over 60% yield. The structure of the obtained product was elucidated on the basis of IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and MS spectral data. Mechanism of the oxidative cyclization is proposed and further transformations of the isoxazolidine formed under photolytic and oxidative conditions were investigated.

II-10. CATALYTIC CARBONYLATION OF 1,5-CYCLOOCTADIENE UNDER MILD EXPERIMENTAL CONDITIONS IN THE PRESENCE OF Pd(II) SALTS

C. B. Anderson and R. Marković

Department of Chemistry, University of California, Santa Barbara, USA, and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Stoichiometric insertion of carbon monoxide into the carbon-palladium(II)- σ -bond, followed by the subsequent reaction of an unstable acylmetal intermediate I with methanol as a nucleophilic reactant and solvent was studied.



I

L = CO or CH₃OH

R = —CH₃

The reaction is of practical synthetic use, because it can be carried out under mild and controlled experimental conditions, by the catalytic activity of Pd(II) salts to yield monocyclic or bicyclic esters. In order to predict the outcome of the reaction the following variables were investigated: catalyst and solvent changes, temperature and carbon monoxide pressure, oxidation-reduction conditions, the amount of diene, oxidant and base.

II-11. SYNTHESSES OF 3-(*p*-NITROCINAMOYL)-4,7-DIHYDROXY-COUMARINE AND ITS DERIVATIVES

M. Lačan, M. Čačić, and V. Čizmar

Faculty of Food Technology, Osijek

By Claisen-Schmidt condensation of 3-acetyl-4,7-dihydroxycoumarine with para nucleophile substituted aromatic aldehydes, 3-(*p*-nitrocinnamoyl)-4,7-dihydroxycoumarine was obtained. The synthesis was carried out in chloroform for 4 hrs, with pyridine-piperidine as catalyst. The resulting chalcone is brominated at room temperature yielding a vicinal dibromide. Bromination at a higher temperature (100°) yields 7-hydroxy-2-(*p*-nitrobromobenzyl)-3H,4H-furo-[2,3-c] [1] benzopyrane-3,4-dione. By oxidation in DMSO at 85°, after 8—10 hrs 7-hydroxy-2-(*p*-nitrobenzoyl) 3H,4H-furo[2,3-c] [1] benzopyrane-3,4-dione was obtained.

II-12. SYNTHESIS OF SOME MONO-AZO-PYRAZOLE CHROMOTROPIC ACID DERIVATIVES

V. Nikolić, V. Samac and A. Muk

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade — Vinča

The new reagents 1,6-dioxy-2-(-2-pyrazolin-5-ylazo)-naphthalene-3,6-disulphonic acid and 1,8-dioxy-2-(-1-phenyl-2-pyrazolin-5-ylazo)-naphthalene-3,6-disulphonic acid have been synthesized. Conditions of diazotization of corresponding

amino pyrazoles and conditions of coupling of the obtained diazo-compounds with chromotropic acid have been investigated and determined. The reagents were identified on the basis of the absorption spectra.

II-13. INVESTIGATION OF THE ELEMENTAL CONTENT OF HUMIC ACIDS

P. Petrović

Faculty of Science, Priština University, Priština

The elemental content of humic acids isolated from raw Kosovo lignite and samples of this lignite oxidized by air, hydrogen peroxide, and nitric acid were investigated. It has been ascertained that humic acids isolated from raw lignite have an average larger content of carbon than humic acids isolated from oxidized samples of lignite. During the oxidation of lignite with stronger oxidation means, humic acids with a smaller carbon content are formed. Humic acids richer in hydrogen are less rich in oxygen and vice versa. Humic acids isolated from lignite oxidized with nitric acid have the largest nitrogen content, because during oxidation nitrogen is lead into the structure of humic acids.

II-14. BINDING OF ERGOSINEMONOMETHANE SULPHONATE, DI-HYDROERGOSINE, ERGOSININEMONOMETHANE SULPHONATE AND 2-BROMOERGOSINE TO DEOXYRIBONUCLEIC ACID (DNA) IN VITRO

Z. Juranić, M. Kidrič, I. Juranić, D. Nikolić, and J. Petrović

Faculty of Medicine, Belgrade University, Belgrade, Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Siniša Stanković Institute of Biological Research, Belgrade

Ergot alkaloids and many of the related compounds have been used for decades as pharmacologically active agents. However, the mechanism of their action on the molecular level is still not understood in sufficient detail. It was therefore found of interest to perform experiments to throw more light on the way these substances act on the cells of target organs and tissues. It has been found that the ergot alkaloids examined (kindly provided by Pharmaceutical Industry „Lek“, Ljubljana) as well as their substituted analogue 2-bromoergosine bind to the native calf thymus DNA in a different way than intercalating agents. The results obtained show changes in both melting points and spectral curves of DNA after the addition of alkaloids suggesting the formation of more or less stable complexes of these biomacromolecules with ergot alkaloids.

II-15. EFFECT OF LIGHT ON THE ABUNDANCE AND PROPERTIES OF INDIVIDUAL DEOXYRIBONUCLEIC ACID CLASSES IN THE NUCLEI AND CHLOROPLASTS OF PEA *PISUM SATIVUM*, L.

D. Vacić, M. Kidrič, Đ. Stefanović, and J. Petrović

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Siniša Stanković Institute of Biological Research, Belgrade

Deoxyribonucleic acids (DNA) isolated from purified nuclei and chloroplasts of the pea seedlings (*Pisum sativum*, L.) cultivated for eight days at daylight have been studied. Control plants were cultivated in the dark. DNA were analyzed

by column chromatography on methylated albumin-coated kieselguhr (MAK) and hydroxylapatite (HAP). The results obtained show that both nuclei and chloroplasts of daylight grown plants contain higher amounts of DNA than the corresponding controls. MAK chromatography resolved nuclear DNA into four, and chloroplast DNA into three distinct elution zones. Relative amount of DNA in these zones was dependent on the growth conditions. The results obtained by HAP column chromatography using discontinuous temperature gradient, showed that nuclei of daylight cultivated plants contained less of DNA eluting between 70 and 90°, and more of DNA eluting at 100°. Similar results have been obtained with DNA from chloroplasts. DNAs isolated from nuclei and chloroplasts of daylight grown and control plants have been characterized by melting point determinations. The shapes of denaturation curves obtained were in accordance with the results obtained by two other methods used throughout this work.

II-16. CHARACTERIZATION OF NUCLEAR DEOXYRIBONUCLEIC ACIDS OF SOME HIGHER PLANTS

M. Kidrič, D. Vacić, Z. Juranić, and J. Petrović

Faculties of Science and Medicine, Belgrade University, Belgrade, and Siniša Stanković Institute of Biological Research, Belgrade

Deoxyribonucleic acids (DNAs) isolated from pea seedlings (*Pisum sativum*, L.) or spinach leaves (*Spinacia oleracea*, L.) have been studied. Highly purified DNAs were mechanically fragmented and the fragments obtained were further characterized by thermal denaturation on hydroxylapatite columns (HAP), thermal denaturation in solution and by reassociation kinetics. The results obtained show that nuclear DNA of the plant species studied consists of several components differing in both nucleotide composition and nucleotide sequence, *i.e.* complexity.

II-17. COMPOSITION AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF HEMICELLULOSE FROM THE OAK LICHEN *CETRARIA ISLANDICA* (L) ACH.

M. Hranisavljević-Jakovljević, J. Miljković-Stojanović,
D. Milutinović, R. Dimitrijević, and V. M. Mićović

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

Alkali-soluble polysaccharides from the oak lichen *Cetraria islandica* (L) Ach. have been investigated. It has been found that the main components are two acidic polysaccharides having $[\alpha]_D^{20} + 43^\circ$ (M sodium hydroxide) and $[\alpha]_D^{22} + 79^\circ$ (M sodium hydroxide) respectively. On the basis of physical properties and chemical analysis one of the polysaccharides was identified as the acidic, branched β -D-polymer composed of a main chain of (1 \rightarrow 3)-linked D-glucopyranose and D-glucuronic acid units and (1 \rightarrow 4)- and/or (1 \rightarrow 6)-linked D-glucopyranoses at the branch points. The second polysaccharide has been shown to be a branched, acidic α,β -D-heteroglycan containing D-glucose, D-mannose, D-galactose and D-glucuronic acid units linked both with (1 \rightarrow 3)- and (1 \rightarrow 6)-linkages. The proposed structures will be discussed.

II-18. INTERACTION OF TESTOSTERONE WITH SOLUBLE PROTEINS AND SUBCELLULAR FRACTIONS OF THE MICROORGANISM *DEMATIACEAE SP. M-202*

V. Šoškić, M. Kidrič, J. Petrović, and R. Jankov

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Siniša Stanković Institute of Biological Research, Belgrade

The microorganism *Dematiaceae sp. M-202* contains enzymes that transform steroid compounds of the androstane series. They form enzyme-substrate type complexes. The results given in this communication show that these compounds also interact with soluble cytoplasmic proteins, with testosterone serving as a model ligand. Complexes formed in this way are excluded during molecular sieving chromatography in the dead volume of Sephadex G-25 columns. Ion-exchange chromatography on DEAE-Sephadex A-50 columns as well as agarose gel electrophoresis revealed several proteins bound to testosterone zones, showing that several soluble cytoplasmic protein classes are capable of complex formation with testosterone. Following the distribution of testosterone on the subcellular level it has been found that it binds not only to organelles, but also to the cell membranes of *Dematiaceae sp. M-202* suggesting the presence of membrane receptors of this hormone.

II-19. COMPARISON OF RESULTS OF DIFFERENT ELECTROPHORETIC METHODS USED FOR ESTIMATION OF PROTEIN SERA IN PATIENTS SUFFERING OF VIRAL HEPATITIS

A. M. Lisovac and I. Lisovac

Institute of Cardio Vascular Diseases, Sremska Kamenica and „Agrovojvodina“ Novi Sad

Four electrophoretic methods are used for the identification of protein sera particularly being interested in patients suffering of viral hepatitis. Normal protein sera from blood donors are compared with the protein sera of patients suffering of viral hepatitis. The obtained results point out the advantage of the methods of cello-gel and polyacrylamide gel in the purpose of routine work in clinical laboratories compared to paper and cellulose acetate electrophoresis.

II-20. PURIFICATION AND BLEACHING OF POLYGLYCEROL ESTERS OF FATTY ACIDS

I. Lisovac, Ž. Vrbaški, and K. Mezei

„Agrovojvodina“, Novi Sad, Pedagogical-technical Faculty, Zrenjanin, and Technical Junior College, Zrenjanin

The purification of polyglycerol esters of fatty acids was done in our laboratory. Column chromatography methods were applied with different beds and a well known method with activated charcoal. The purification degree of polyglycerol esters of fatty acids treated in the mentioned way satisfy the criteria for colour and smell for the purpose of nutrition.

II-21. PREPARATION OF POLYGLYCEROL ESTERS OF FATTY ACIDS**I. Lisovac, K. Mezei, and Ž. Vrbaški***„Agrovojvodina“, Novi Sad, Technical Junior College, Zrenjanin, and
Pedagogical-technical Faculty, Zrenjanin*

The synthesis of polyglycerol was done by the polymerization of pharmaceutical glycerol using alkaline catalysts. The prepared polyglycerol is esterified by fatty acids and the technical polyglycerol — ester obtained. The commercial fatty acids obtained by hydrolysis of triglyceride and distillation in vacuum were applied for esterification. The testing of the basic characteristics of polyglycerol and the obtained esters has been performed. Special attention is to be paid to the problem of colour change during the procedure for obtaining polyglycerol and esters with fatty acids. The influence of the alkaline catalyst, temperature and reaction time on the change of product colour was estimated. The measurements of viscosity during the procedure of ester preparation have been made, and on the basis of the results obtained, conclusions on the quality of the technical product drawn. The estimation of the possibility of applying these esters of fatty acids in food and chemical industry was given.

II-22. HYDROGENATION OF SOYBEAN OIL WITH A MULTIPLY USED CATALYST**Ž. Vrbaški and N. Tot***Pedagogical-Technical Faculty, Novi Sad University, Zrenjanin*

A number of hydrogenation runs was performed of soybean oil using old (many times used) nickel catalysts. The samples of the catalysts were obtained after industrial hydrogenations and a separation of the catalyst from the hydrogenated product. Catalyst samples which have been used one to four times, with appropriately lowered activities, were thus prepared. The hydrogenation runs were carried out in a laboratory reactor under atmospheric pressure of hydrogen at temperatures from 160 to 205°. The rate of hydrogenation was followed by measuring the index of refraction in the interval between partial and total hydrogenation of the oil (up to the value of the iodine number 1—5). The obtained results point to the possibility of evaluation of the remaining catalyst activity, further applicability, and the conditions of hydrogenation which should be set up.

II-23. PREPARATION OF TECHNICAL MONOGLYCERIDE USING A SECONDARY PRODUCT OF SUNFLOWER OIL REFINEMENT**Ž. Vrbaški, K. Mezei, and N. Tot***Pedagogical-Technical Faculty and Technical Junior College, Zrenjanin*

Technical monoglyceride was obtained by using „stearine“ obtained at the regeneration of sunflower oil, as the secondary raw material in the stage of removal of the saturated triglyceride by slow crystallization from the oil at lower temperatures. For the increase of stability, hydrogenation was performed using a nickel

catalyst, and the part of unsaturated radicals in triglyceride was decreased. The preparation of monoglyceride was made by the procedure of glycerolysis with pharmaceutical glycerin with the application of alkaline hydroxide as the catalyst. The results of the experiments point to the possibility of preparing technical monoglyceride which is a mixture of mono-, di-, and triglyceride with the content of 1-monoglyceride of about 45—50%. The basic characteristics of the obtained product were tested and the estimation of the possibility of its application in food industry made.

III. PHYSICAL CHEMISTRY

III-1. SOLVENT ISOTOPE EFFECTS ON APPARENT MOLAR VOLUMES OF NaCl

N. Miljević, G. Dessauges, and W. A. Van Hook

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade — Vinča, and University of Tennessee, Knoxville, USA

Densities of gravimetrically prepared NaCl solutions in H₂O and D₂O were measured at 15, 30, and 45° over a broad concentration range. A Mettler/Paar vibrating tube densitometer was used and enabled precision of 5×10^{-5} density units. The temperature was maintained with ± 0.002 K, and monitored with a quartz thermometer. An increase of the apparent molar volume with increasing both concentration and temperature is observed. Negative solvent isotope effects on the partial molar volume at infinite dilution of NaCl are large and decrease nonlinearly with temperature from 8% at 15° to about 4% at 45°. It is found that the isotope effect is approximately proportional to the square root of the aquamolal concentration.

III-2. THERMODYNAMICS OF Na → K ION EXCHANGE ON A THERMALLY TREATED NaNH₄Y ZEOLITE

T. S. Čeranić, V. M. Radak, and D. Vučinić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

By thermal treatment of the NaNH₄Y zeolite at 873 K the NaHY* zeolite form with a lower aluminium content has been obtained. A lower capacity of the NaHY* zeolite than of the thermally non-treated form has been determined which was caused by dealumination of the zeolite framework. The thermodynamic functions ΔG° , ΔH° and ΔS° for Na → K reaction were determined; they indicate that the reaction is more favorable at higher temperatures.

III-3. CHROMATOGRAPHIC AND ADSORPTIVE PROPERTIES OF MERCURY SULPHIDE

N. M. Đorđević, M. M. Kopečni, and S. K. Milonjić

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade — Vinča, and Chemical Industry „Petrochemistry“, LTCP, Pančevo

The behaviour of mercury(II) sulphide (metacinnabar) as an adsorbent in gas-solid chromatography was investigated. The adsorption of some aliphatic, alicyclic, chlorinated, aromatic hydrocarbons and some ketones was discussed in

the light of adsorbate-adsorbent interactions. Specific retention volumes of the adsorbates used, V_S^T , were calculated from the corresponding retentions in the temperature region from 333 to 473 K. For the organic compounds used, thermodynamic parameters were determined and discussed in terms of a possible specific interaction that may take place on the adsorbent surface. Experimental data obtained show that mercury sulphide can be successfully employed as an adsorbent in gas-solid chromatography.

III-4. RESOLUTION OF THE FINE STRUCTURE OF IONIZATION EFFICIENCY CURVES BY NUMERICAL METHODS

D. Golobočanin, O. Nešković, M. Miletić, and K. Zmbov

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade — Vinča

The deconvolution of hypothetical and experimental ionization efficiency curves by the „Energy Distribution Difference“ (EDD) and the „Straightening Through Smoothing“ (STS) methods has been examined. A fine structure of ionization efficiency curves of CH_3^+ and CH_3CN^+ ions from the CH_3CN molecule has been obtained. The results are compared with other available data.

III-5. DETERMINATION OF THE RADIOCHEMICAL PURITY OF DL-CYSTEINE HYDROCHLORIDE- ^{35}S

J. L. Vučina, **E. S. Karanfilov**, M. B. Skakun-Todorović,
S. R. Albahari, and Đ. S. Nemoda

Borski Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade — Vinča

DL-cysteine hydrochloride- ^{35}S , prepared by chemical synthesis, has cystine- ^{35}S as the main labelled impurity. Oxidation of cysteine- ^{35}S to cystine- ^{35}S depends on radiation effects, temperature, the presence of metal traces and on some other factors. The stability of DL-cysteine·HCl- ^{35}S was investigated by thin-layer chromatography on silica gel. DL-cysteine·HCl- ^{35}S was stable for a period of 3 months when stored in lyophilized form in vacuum at a decreased temperature. DL-cysteine·HCl- ^{35}S in the presence of cystine- ^{35}S was spectrophotometrically determined by using an acid ninhydrin reagent. Cystine- ^{35}S was determined in the same way after previous reduction to cysteine- ^{35}S by means of dithiothreitol at $\text{pH} = 8.0\text{—}8.5$. The separation of DL-cysteine·HCl- ^{35}S from cystine- ^{35}S and other radioactive components was investigated by gel filtration on a Sephadex column.

III-6. TWO-PHASE BUFFER SYSTEMS IN WHICH MOLECULAR ACID DIMERIZATION OCCURS IN THE ORGANIC PHASE

T. J. Janjić and **E. B. Milosavljević**

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The effects of molecular acid dimerization in the organic phase, on the buffer capacity of the corresponding two-phase buffer, were investigated. The investigated systems contained acid-base pairs of propanoic, hexanoic, and benzoic acids with benzene, toluene or chloroform as the organic phase. From theoretical considerations it has been inferred that an increase in the dimerization constant shifts the buffer curve [$\beta = f(\text{pH})$] towards higher pH values, and induces an increase

in the maximum buffer capacity. The validity of the derived equations was experimentally confirmed. Since these buffers are applicable in practice, the preparation of corresponding multicomponent two-phase buffer systems, which have a considerable buffer capacity over a wide pH range, was investigated, too. Furthermore, it was established that by titration curve analysis of the corresponding two-phase system, the distribution coefficient of the molecular acid, as well as the dimerization constant of the same acid can be estimated.

III-7. DEPENDENCE OF LINE WIDTH ON THE SECOND MOMENT AS A CRITERION FOR NMR LINE SHAPE ESTIMATION

S. Macura and D. Vučelić

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

It was shown that the dependence of the line width, w , on the second moment, M_2 , is a favourable criterion for the determination of the NMR line shape in the motional narrowing region. The dependence $w = f(M_2)$ of Lorentz, Gauss (and their inear combination), Kubo-Tomita, Harper-Barnes, and Voigt line shapes in a wide region was investigated. The dependence $w = f(M_2)$ has a characteristic form for each line shape which gives the possibility of estimating line shapes in investigated systems. The proposed criterion is very useful in multiphase systems in which complex line shapes appear frequently.

III-8. THE SECOND MOMENT REDUCTION AND LOW TEMPERATURE ^7Li NMR SPECTRA OF THE ZEOLITE INCLUSION COMPLEXES

$\text{LiA} \cdot \text{LiNO}_3$ AND $\text{LiX} \cdot \text{LiNO}_3$

S. Macura and D. Vučelić

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

The structure of $\text{LiA} \cdot \text{LiNO}_3$ and $\text{LiX} \cdot \text{LiNO}_3$ inclusion complexes as well as the dynamics of Li^+ ions were examined by following the temperature dependence of the second moment and the line shape behaviour. The existence of Li_2NO_3^+ groups in the $\text{LiX} \cdot \text{LiNO}_3$ complex and the Li_3NO_3^+ groups in the $\text{LiA} \cdot \text{LiNO}_3$ complex were established. In both cases three correlation times were found for the Li^+ ion movement which, at room temperature amount to 10^{-8} s, 10^{-6} s, and 1 s. On the basis of the found correlation time ($\tau_{300\text{K}} \approx 10^{-8}$ s) and the Li-Li distance (0.22 nm) the diffusion coefficient for the most mobile fraction of Li^+ ions was calculated for 300 K to be about $8 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$.

III-9. ABSORPTION SPECTRA OF IONIC FORMS OF MONO- AND BIS-PYRAZOL-AZO-CHROMOTROPIC DERIVATIVES

V. Nikolić, A. Muk, and V. Samac

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade — Vinča

The absorption spectra of 2-(2-pyrazolin-5(3)-ylazo)- and 2,7-bis-(2-pyrazolin-5(3)-ylazo)- chromotropic acid derivatives were examined. The changes in the spectra in strongly acidic media were observed. From the change of the absor-

bance as a function of acidity the corresponding equilibrium constants for both reagents were determined and compared. The similarities and differences in the behaviour of these two reagents and other chromotropic acid derivatives were discussed.

III-10. THEORETICAL INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF THE C_3 ABSORPTION SPECTRUM

M. Perić and J. Radić-Perić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The vibrational structure of the absorption spectrum of the C_3 -radical is very complicated due to an unusually small frequency for the bending vibrations in the ground state ($^1\Sigma_g^+$) of the molecule and a very strongly exhibited Renner-Teller effect in the first excited electronic state ($^1\Pi_u$). In this work the results of a theoretical investigation of the C_3 spectrum are presented. For the calculation of the vibrational levels in the $^1\Pi_u$ state a method is used, which is based on the polynomial representation of the potentials (obtained using the ab initio SCF and CI-method) and the expansion of the vibrational wave functions in an appropriate basis. The results of the calculation are in good agreement with the experimental data.

III-11. AB INITIO INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF THE NH_2 SPECTRUM

M. Perić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The results of a theoretical investigation of the structure of the NH_2 absorption spectrum are presented. The potential curves for all three vibrational modes in the two lowest electronic states (1B_1 and 1A_1) are obtained using the ab initio (SCF and CI) method. Vibrational levels and wave functions are obtained using the variation method. For a correct treatment of the bending vibrations it is necessary to take into account the Renner-Teller effect, because both electronic states of interest correlate with a Π electronic state at the linear geometry of the molecule. The results of these theoretical investigations enable a satisfactory interpretation of the experimental results and the prediction of some unknown molecular constants.

III-12. IONIZATION AND FRAGMENTATION OF THE CH_3CN MOLECULE BY ELECTRON IMPACT

O. Nešković, D. Golobočanin, M. Veljković, M. Miletić, and K. Zmbov

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade — Vinča

This work summarizes the results of studies of the ionization and fragmentation of the CH_3CN molecule under electron impact. Various techniques have been applied to determine the accurate appearance potentials of a number of observed ions. The probable fragmentation processes are discussed in some detail. By applying the Distribution — Energy — Difference method the effective electron energy distribution has been reduced thus allowing the fine structure of the ionization efficiency curves to be observed. Measurement of the appearance potential

of the CH_3^+ ion made possible the determination of the $\text{CH}_3 - \text{CN}$ bond dissociation energy. Where possible, the results are compared to corresponding spectroscopic values and to the data from theoretical calculations.

III-13. ANALYSIS OF A TRANSITION-STATE MODEL FOR A FREE-RADICAL ABSTRACTION OF HYDROGEN

I. Juranić, M. Lj. Mihailović, and S. R. Niketić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

A correlation diagram for the electronic states of the reactants and products in a reaction of the methoxy radical with methane was constructed. The energies of the initial and final species were calculated using the UHF CNDO/2 and INDO methods. An analysis is given of the potential energy surface cross-section corresponding to the reaction of hydrogen abstraction by an alkoxy radical.

III-14. MOLECULAR ORBITAL STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN NH_3 AND O_2

I. Juranić and S. R. Niketić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The nature of the interaction between ammonia and the oxygen molecule in its ground state was studied using the UHF CNDO/2 and INDO methods. The calculations show that a labile complex is formed through hydrogen bonding. The results provide a model for the study of the interaction between more complex organic nitrogen derivatives and molecular oxygen.

III-15. STATISTICAL PROCEEDING IN CHEMICAL KINETICS

S. R. Veljković

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Processes in condensed media were analysed by a method based on the statistical moments of kinetic functions. The correlation of moments with distribution functions of reacting species was studied. The distribution was imposed either by adsorption isotherms or by the effects of high energy irradiation of the samples. In general, the values of the first statistical moments change in the same way as reaction half-lives. However, it is still necessary to improve working criteria, i.e. in the choice of kinetic data (e.g. either the initial or the equilibrium values, etc.). Some problems related to the order of complex reactions were also discussed.

III-16. KINETICS OF HOMOGENEOUS NUCLEATION IN THE IRREVERSIBLE THERMODYNAMICS CONSTRAINTS

Lj. Kolar-Anić and R. Balescu

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade
and Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles*

The steady-state solutions of homogeneous nucleation are calculated in agreement with general thermodynamics of irreversible processes. An infinite number of possible steady states is obtained instead of the unique extreme steady state of traditional theory. The results are compared with experimental data.

III-17. PARALLEL ANALYSIS OF TIME-INDEPENDENT SOLUTIONS FOR A STANDARD MODEL OF NUCLEATION

Lj. Kolar-Anić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The stationary state solutions of the kinetics of homogeneous nucleation are calculated and compared with the steady state as well as with the equilibrium ones.

III-18. OPTIMAL HEIGHT LEVELS FOR CONDENSATION IN THE ATMOSPHERE

Lj. Kolar-Anić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

In the present work the general problem of homogeneous nucleation in the gravitational field is considered. It is shown that, under defined conditions, there always exists a height level at which the nucleation phenomena are optimal. The theoretical calculations are compared with the experimental results for the condensation of water in the gravitational field.

III-19. GROWTH OF SACCHAROSE CRYSTALS

A. Valčić and S. Nikolić

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

In a previous communication the influence of the activities of dominating dislocation groups on the kinetics of the growth of saccharose crystals in aqueous solutions at 30° was presented. In this study the activities of $\epsilon = 1, 2, 3,$ and 4 were investigated in detail. Further investigations were directed towards the examination of both the kinetics and the mechanism of the saccharose crystal growth at temperatures from 10 to 40°. The results obtained at 30° enabled determination of the activity ϵ , and then the rate of growth R as a function of saturation σ was calculated. The $R-\sigma$ curves for different values of ϵ (1, 2, 3, and 4) in the temperature range 10 to 40° were constructed. Based on the obtained results, the energies of activation of the crystal growth were determined as well as the value of the parameter σ_1 for different temperatures and activities. It was found that σ_1 decreases with temperature. The obtained results agree with the BCF theory.

III-20 INVESTIGATION OF THE INITIAL STEP OF THE NEW PHASE FORMATION IN THE Ni-P SYSTEM

V. Pejović, Lj. Radonjić, and M. Jančić

*IRE-EI Zemun and Faculty of Technology
and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade*

By reactive diffusion in the system Ni-P many phases form. The kinetics and mechanism of the new phase were studied earlier in detail. By X-ray analysis the initial step of the new phase formation was studied in order to complete the model of the mechanism of the new phase formation.

III-21. MATHEMATICAL SIMULATION OF THE BELOUSOV-ZHABOTINSKII SYSTEM

J. Malina and I. Štern

*Faculty of Metallurgy, Sisak, and Faculty of Technology,
Zagreb University, Zagreb*

The periodical behaviour of the Belousov-Zhabotinskii system [cerium (IV) sulfate, potassium bromate, malonic acid] appearing as self-sustained oscillations in the concentrations of Ce(IV) and Br^- ions, was investigated experimentally and theoretically. By potentiometric measurements experimental phase portraits of the system were obtained, and numerical simulation of the reaction mechanism gave the theoretical phase portraits. Using the programming language MIMIC, basic nonlinear differential kinetic equations were solved, without a transformation into a form appropriate for integration. Comparing the experimental and theoretical results, complete agreement in a basic feature of the system can be seen: the self-sustained oscillation of a limit cycle type.

III-22. INVESTIGATION OF THE AGEING OF INDUSTRIAL METHANE STEAM REFORMING CATALYSTS

P. Putanov, E. Kiš, M. Stančul and R. Radovanović

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

Methane steam conversion catalysts before and after industrial application were investigated. The differences in phase composition, texture, and mechanical properties between the new and the used catalysts were observed connected to the interaction of calcium oxide and nickel oxide with support. Different types of calcium-aluminate $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3 \text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ and $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ and spinel NiAl_2O_4 are a result of those interactions.

III-23. KINETICS OF THE SINTERING OF $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ AS MODEL SYSTEMS OF THESE TYPES OF CATALYSTS

P. Putanov, E. Kiš, M. Stančul, and R. Đordan

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

The kinetics of sintering during the ageing of the $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ catalysts on four model systems prepared by impregnation of gibbsite, boehmite, gamma- and alpha aluminas with nickel nitrate solution in an equimolecular ratio of oxides

were investigated. The kinetics of sintering of the NiO-Al₂O₃ systems was studied by measuring the surface area variation of samples at 1173 and 1273 K during 192 hours. This process can be described by the differential equation $dS/dt = -kS^n$.

III-24. VALUATION OF THE ACTIVITY OF NICKEL CATALYSTS IN LABORATORY CONDITIONS

Ž. Vrbaški and N. Tot

Pedagogical-Technical Faculty, Novi Sad University, Zrenjanin

Four nickel catalysts which are used commercially for the hydrogenation of fats and plant oils were examined. The hydrogenations were performed in a laboratory reactor under atmospheric pressure. The concentration of metallic nickel was kept constant and the temperature of hydrogenation changed in the interval of 160 to 205°. The valuation of the activity of the catalysts was made on the basis of the rate of hydrogenation. The runs were carried out to a low iodine number (1 to 5 units) so that the activity of the catalyst can be compared with partial hydrogenation and also with deep hydrogenation up to saturated triglycerides.

III-25. ANALYSIS OF CATALYST DEGRADATION FOR TOWN GAS PRODUCTION

M. Jovanović, O. Selaković, and A. Kalčić

Naftagas Refinery, Pančevo, and INA Town Gas Factory, Pula

The causes and the degree of NiO/Al₂O₃ catalyst degradation used in the process of town gas production were analysed. Using standard techniques for catalyst characterization results were obtained for the fresh sample and for samples taken from the reactor. It was concluded, by comparative analysis, that the interaction between the active component and the support gave nickel aluminate which had the main influence on catalyst degradation.

III-26. KINETICS OF COMPONENT INTERACTION OF THE V₂O₅-K₂SO₄-SiO₂ SYSTEM

N. Jovanović, A. Čingara, B. Đukanović, and P. Putanov

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

The interaction of components of the system V₂O₅-K₂SO₄-SiO₂, was investigated in regular time intervals, at the highest usage temperature of vanadium catalysts for the SO₂ oxidation. The changes of porous structure were observed as a consequence of the active phase components interaction, as well as a consequence of the active phase interaction with the catalyst support.

III-27. „IGNITING“ VANADIUM CATALYST DEGRADATION IN PROCESSING CONDITIONS

G. Valčić, B. Nešić, and M. Antić

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, and Sulfuric Acid Plant, RTB, Bor

The effect of the processing conditions of „igniting“ vanadium catalyst degradation were investigated by the determination of chemical and phase composition, porous structure and catalytic activity changes. According to these investigations the „igniting“ catalyst application suitability in sulfuric acid production with gases of low and variable SO₂ concentration was estimated.

III-28. SUPPORT INFLUENCE ON VANADIUM CATALYST CHARACTERISTICS

B. Đukanović and G. Valčić

Institute of Chemistry, Technology, and Metallurgy, Belgrade

Vanadium catalysts for SO₂ oxidation, synthesized on different supports by mechanical components mixing, were investigated by the complex application of methods for phase composition, porous structure and catalytic activity determination. The support influence on synthesized catalyst features was estimated by the correlation of the corresponding characteristics of both supports and the synthesized catalysts.

III-29. INFLUENCE OF SULPHUR POISONING ON ACTIVITY AND STABILITY OF STEAM-REFORMING CATALYSTS

P. Arandjelović, B. R. Aleksić, B. D. Aleksić, B. Andrić, and A. Damjanović

Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo, and Catalysis Department, ICTM, Belgrade

Activity, physico-chemical and mechanical properties of steam-reforming catalysts have been studied for catalysts that had been used in normal industrial conditions as well for catalysts that had been subjected to sulphur poisoning. Samples from different levels in an industrial tube-reactor have been investigated. Results indicate that initial deactivation is caused by sulphur poisoning, while further degradation takes place by overheating of the deactivated catalyst.

III-30. ON THE HÜCKEL $4m+2$ RULE

I. Gutman

Faculty of Science, Kragujevac University, Kragujevac

A new topological method will be presented, which enables the determination of the effect of cycles on various quantum-chemical characteristics of conjugated molecules. It is shown that besides of the Hückel $4m+2$ rule (which applies to the total pi-electron energy), similar regularities exist also for pi-electron charge, bond order, HOMO-LUMO separation etc.

III-31. DEPENDENCE OF π -ELECTRON CHARGE DISTRIBUTION ON MOLECULAR TOPOLOGY

I. Gutman

Faculty of Science, Kragujevac University, Kragujevac

The method which is exposed in the preceding communication is applied to the π -electron charge. The dominant contribution to charge comes from the odd-membered cycles. The $(4m+1)$ -membered cycles induce a negative charge, whereas the $(4m+3)$ -membered cycles induce a positive charge.

III-32. SOLVENT ISOTOPE EFFECTS ON THE OSMOTIC COEFFICIENTS OF NaCl at 100°

N. Miljević, G. Dessauges, and W. A. Van Hook

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences Belgrade — Vinča, and University of Tennessee, Knoxville, USA

The elevations of the boiling point of NaCl solutions in H_2O and D_2O are measured in a concentration range from 0.1 to 3.0 m. Measurements are made in a differential ebulliometer at controlled atmospheric pressure. The steam point was constant to $\pm 1 \times 10^{-4}$ K. The values of the osmotic coefficient are calculated with an error of ± 0.002 units at any concentration. The values of the osmotic coefficient of NaCl in D_2O are lower than the values in H_2O at the same aquamolal concentration. Isotope effect data are interpreted by the extended Debye-Hückel equation with two adjustable parameters. It is found that the value of the parameter of the closest approach distance of ions in solution, $\hat{a}_H = 3.99 \pm 0.04$ Å, is independent either of temperature or isotopic substitution of the solvent.

IV. ELECTROCHEMISTRY

IV-1. OXIDATION OF FORMIC ACID ON (100), (110), AND (111) SINGLE CRYSTAL PLATINUM ELECTRODES

R. Adžić*, W. O'Grady, and S. Srinivasan

Brookhaven National Laboratory, Upton, N. Y., USA

The oxidation of HCOOH on a Pt electrode is a complex reaction which involves a formation of several strongly bound intermediates. Some of these intermediates occupy more than one surface site which might be an indication that the kinetics of this reaction would be strongly dependent on the surface crystal structure. A comparison of voltammograms for hydrogen adsorption obtained in this work, with those obtained with electrodes characterized by LEED, shown that the surface orientation of these electrodes was the same as that of the bulk crystal. The oxidation of HCOOH at 0.4V on the (111) plane is five times faster than on the (100) surface. The difference is caused by a decrease of formation of the strongly bound intermediate $C-OH$, due to a decrease of hydrogen adsorption on the (111) plane, which participates in its formation. Besides that, the adsorption of $C-OH$ species is diminished due to steric factors. This causes the activity of the (111) surface not to decrease with time, while the opposite is found with (100), (110), and polycrystalline electrodes.

* Permanent address: Institute of Electrochemistry, ICTM and Center for Multidisciplinary Studies, Belgrade University, Belgrade

IV-2. OPTICAL AND ELECTROCHEMICAL STUDY OF INTERACTION OF CATIONS AND ANIONS WITH OXIDE MONOLAYERS ON GOLD AND PLATINUM

R. Adžić and N. Marković

Institute of Electrochemistry, ICTM, and Center of Multidisciplinary Studies, Belgrade University, Belgrade

The interaction of certain cations with high surface area oxides, such as Zn^{2+} with MnO_2 , has been observed several years ago. In this work we have shown that the cations of metals such as Pb, Bi, Tl, Cu, and Cd interact with monolayers of oxides on Au and Pt. Specular reflectance spectroscopy and linear sweep voltammetry have been used in this study. The interaction of cations with oxide surfaces causes an increase of the reflectivity of Au and Pt in the oxide region. Linear sweep voltammetry, however, shows that only small changes of voltammograms are produced by this interaction. The details of the experiments and results and the explanation of this interaction will be reported.

IV-3. ALLOY FORMATION DURING UNDERPOTENTIAL DEPOSITION OF CADMIUM AND LEAD ON A PLATINUM ELECTRODE

M. Spasojević, R. Adžić, and A. Despić

Institute of Electrochemistry, ICTM, Belgrade

Underpotential deposition of Cd and Pb on a Pt electrode leads to a formation of alloys between adsorbate and substrate. A time and potential dependence of this process have been determined. Lead forms an alloy with platinum at potentials which are not more than 10 mV positive to the potential of reversible deposition. This process requires a relatively long time (3—5 h). The formation of an alloy between cadmium and platinum is much faster and occurs in a wider potential range, up to the potential 400 mV more positive than the reversible one. The time and potential dependence of alloy formation and their identification are presented.

IV-4. ELECTRODEPOSITION OF ZINC ON VARIOUS METALS

G. Adžić* and J. McBreen

Brookhaven National Laboratory, Upton, N. Y., USA

Deposition of zinc was studied on Ag, Cu, Pb, Tl, Cd, In, and amalgamated Ag and Cu in alkaline electrolyte. It was expected that these studies would provide some information on the shape change of the zinc electrode in secondary batteries. Linear sweep voltammetry has shown a formation of a monolayer of zinc on silver at underpotentials. It has been found that two alloys are formed when a multilayer deposition of zinc is allowed. These were identified as AgZn_3 and AgZn by X-ray diffraction. A deposit on the Cu electrode yielded results similar to those obtained with Ag. There is no underpotential deposition of Zn on the rest of the above metals. A deposition on Tl and Pb shows a considerable nucleation overvoltage. The alloy formation was also found with these metals. With Cd, Sn, and In the nucleation overvoltage is low, while the alloy formation does not occur. These results show the importance of the monolayer formation at underpotentials for the process of nucleation on foreign substrates. It was found that these phenomena are related to the shape change of the zinc electrode.

* Permanent adress: Center of Chemical Power Sources, ICTM, Belgrade

IV-5. THE OF DOUBLE LAYER CAPACITY ON PULSATING CURRENT METAL ELECTRODEPOSITION

M. D. Maksimović, S. K. Zečević, and B. M. Ocokoljić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The smearing effect of the double layer capacity in pulsating current metal deposition is discussed. It is shown that as the frequency increases the Faradaic current wave flattens and approaches constant current even though the overall current appears as a pulsating one. A good agreement is obtained between experiment and theory.

IV-6. MECHANISM OF SURFACE FILM FORMATION IN PULSATING CURRENT METAL ELECTRODEPOSITION

K. I. Popov, M. D. Spasojević, M. D. Maksimović, and I. S. Bošković

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University,
and Institute of Electrochemistry ICTM, Belgrade*

A mechanism for the growth of thin metal films on inert substrates in pulsating current metal deposition is proposed. It is shown that smaller quantities of metal are required for the same coverage of the electrode by the formed metal film in pulsating current deposition compared to those in constant current. A good agreement between theoretical and experimental results is obtained.

IV-7. CRITICAL OVERPOTENTIAL FOR COPPER DENDRITE GROWTH INITIATION

K. I. Popov, M. G. Pavlović, and Lj. M. Đukić

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University,
and Institute of Electrochemistry ICTM, Belgrade*

It is shown that the apparent current density exhibits an exponential increase during potentiostatic copper deposition at a relatively large cathodic overpotential. Assuming that only dendrites grow at those overpotentials, the time constant of exponential dependences was extracted and plotted vs. square of the overpotential. A straight line was obtained and the overpotential of dendrite growth initiation was determined by extrapolation to the zero time constant.

IV-8. CATALYSTS FOR OXYGEN REDUCTION AT THE CARBON AIR ELECTRODE

D. M. Dražić, Z. V. Ledinski, and S. K. Zečević

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade,
and Institute of Electrochemistry, ICTM, Belgrade*

It was shown before that it is possible to decrease the cathodic polarization for the electrochemical reduction of oxygen on carbon air electrode by impregnation of active carbon powder with chelates or inorganic salts of cobalt. Influence of the thermal treatment after adding of catalyst is also significant. In this work the influence of cobalt and nickel spinels, tungsten oxide and carbide were investigated. Oxides and carbide were added in the active carbon powder alone or as a mixture. They were suspended in the water emulsion of PTEF and mixed with active carbon powder. Active carbon was pretreated on 950 °C for 2 hours. Cathodic polarization was decreased for 200 mV at 100 mA/cm² by this catalytic thermal treatment.

IV-9. BEHAVIOUR OF Pt-Ir ACTIVATED TITANIUM ANODES IN SULPHURIC ACID SOLUTIONS

N. Krstajić, S. Spasojević, and R. Atanasoski

Institute of Electrochemistry, ICTM, Belgrade

The oxygen evolution reaction on Pt-Ir activated titanium anodes was investigated in order to explore the possible use of such an anode in sulphuric acid solutions. The polarization characteristics of electrodes with a different quantity of the active coating are given. The results are compared with the ones obtained on a lead anode under the same conditions: 50—100 g/l H_2SO_4 , 50 °C. The electrodes were tested for a long period of time at 300 A/m². Cyclic voltammetry curves were used as a test for the activity changes during the test. Particular attention was paid to the possible use of these electrodes in electrolytes for zinc and copper electrowinning.

IV-10. AN ACCELERATED TEST OF THE STABILITY OF $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ ANODES

N. Krstajić, M. Spasojević, and R. Atanasoski

Institute of Electrochemistry, ICTM, Belgrade

$\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ activated titanium anodes corrode much faster in dilute chloride solution as well as at current densities higher than 20 kA/m². In this work an accelerated test was conducted in 1 M NaCl at 30 kA/m². The stability of an active coating of different composition, quantity and preparation procedure is tested. The results are compared with the ones obtained at usual conditions for chlorine production, 5M NaCl, 10 kA/m².

V. ANALYTICAL CHEMISTRY

V-1. DETERMINATION OF ZINC IN HAIR BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY

Z. Balić and T. Ast

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Hair is gaining an increasing importance as a biopsy material. In that respect, it is especially suitable for the determination of trace metal concentrations bound to its proteins. Traditional analysis of blood and urine are subject to a number of inadequacies and they give only the momentary concentrations. Hair, on the other hand, offers the possibility of following these concentrations through an extended period of time, thus giving a more reliable picture of their body balance. A study involving the determination of zinc in the hair of 30 Belgrade citizens by atomic absorption spectroscopy will be reported; both male and female samples of various ages have been examined. The results will be compared with literature values on similar studies carried out in different geographical areas.

V-2. INDIRECT DETERMINATION OF ARSENIC BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY

Lj. Milosavljević and T. Ast

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Direct determination of arsenic by flame atomic absorption is practically not possible due to its main resonance line lying in the far UV range, i.e. 193.7 nm. In that region, both the flame and the surrounding atmosphere absorb strongly, so the sensitivity of determination is only 2 mg/l for 1% absorption, which is inadequate for most applications. One way of overcoming this problem is the use of indirect methods, which usually involve precipitation of arsenic with a metal salt, and consequent determination of that metal concentration in either filtered solution or in dissolved precipitate. A method is described whereby arsenic is precipitated in the form of $\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$. Excess cadmium is determined after filtering off the precipitate, and the corresponding arsenic concentration is calculated.

V-3. DETERMINATION OF GOLD IN Pb-Zn SULPHIDE ORES AND IN THE FLOTATION PRODUCTS BY USING FLAMELESS ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

A. Ibar, B. Kamberi, I. Ibrahim, and I. Ahmet

Faculty of Science, Priština University, Priština

Gold was determined in various Pb-Zn sulphide ores and their metallurgical products from the mines of „Ajvalija and Kišnica“. Gold was determined by using flameless AAS. The analysed samples were carefully roasted and then treated with hydrochloric acid, followed by an aqua regia attack, which was very effective for dissolving all the gold in the analysed samples. From the solution, gold is extracted and concentrated into methylisobutyl ketone and then measured by ASS using a graphite furnace. Also, interference of the following ions was observed in the analysed samples. It was shown that the mentioned method is very effective compared with other methods used.

V-4. DETERMINATION OF Ni AND Co IN Fe-Ni ORES USING ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

H. Reči and S. Jusufi

Faculty of Science, Priština University, Priština

For the determination of Ni and Co in Fe-Ni ores from the mine near Glogovac, ASR Kosovo, flame AAS was used, which was worked out and adapted to our samples. The influence of some acids (HCl, HNO₃, H₂SO₄, and HClO₄), and of some present metals (Fe, Al, Ca, Mg, Na, and K) in analysed samples were determined. Also in the work the treatment of the samples was worked out. From the obtained results we have concluded that the content of Ni and Co can be successfully determined by using the AAS method.

V-5. EFFECT OF FLUORINE ON THE SPECTROCHEMICAL DETERMINATION OF CALCIUM IN DC ARC PLASMA

J. Radić-Perić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The effect of added fluorine in the spectrochemical determination of calcium in the plasma of a dc arc freely burning in air was investigated. The decrease of the intensity of the Ca spectral lines in the presence of fluorine is connected with an altered radial distribution of the Ca particles in the presence of fluorine. This phenomenon is interpreted as a consequence of the chemical reactions between calcium and fluorine occurring in the plasma. The role of mass transport in the mechanism of the spectral line intensity change is discussed.

V-6. CATALYTIC DETERMINATION OF ULTRAMICRO AMOUNTS OF IODIDE IN SODIUM SULPHATE DECAHYDRATE MELT

I. J. Zsigrai and K. F. Mészáros Szécsényi

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

The reaction between arsenic(III) and cerium(IV) is catalyzed by iodide ions. This reaction was applied for the kinetic-catalytic determination of ultramicro amounts of iodide in the $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ melt. The rate of the catalyzed reaction was followed by measuring the redox potential change of the As(III) — Ce(IV) system using a platinum or graphite indicator electrode coupled with a saturated calomel electrode. The time necessary to achieve the same potential at the electrode between two consecutive additions of one component of the indicator reaction was measured. The amounts of 0.37 to 0.06 mg of iodide in 75 g of melt were determined. The optimal conditions for determinations were established.

V-7. KINETIC DETERMINATION OF ULTRAMICRO QUANTITIES OF SOME BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

G. A. Milovanović, T. J. Janjić, S. Petrović, G. Kuzmanović, and Lj. Milosavljević

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

New kinetic methods for the determination of ultramicro quantities of adrenaline, noradrenaline, thyroxine, and 5-hydroxytryptophan are proposed. The methods developed are based on the effect which these substances exert on the oxidation of pyrocatechol violet by hydrogen peroxide, catalyzed by copper(II) ions. In order to find the experimental conditions under which this effect is optimal, the kinetics of the mentioned indicator reactions in the presence of the substances quoted, was studied. Adrenaline and noradrenaline are determined at concentrations ranging from $2.0\text{--}8.0 \times 10^{-6}$ M, thyroxine at concentrations ranging from $1.0\text{--}10.0 \times 10^{-6}$ M and 5-hydroxytryptophan in the concentration range $0.8\text{--}4.0 \times 10^{-6}$ M, with the standard deviation less than 10%.

V-8. KINETIC DETERMINATION OF MICRO-QUANTITIES OF RUTIN AND GALLIC, GENTISIC AND CHROMOTROPIC ACIDS

M. A. Sekheta, G. A. Milovanović, and T. J. Janjić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

New kinetic methods for the determination of rutin and gallic, gentisic and chromotropic acids are described. Rutin and gallic acid are determined by following photometrically the decomposition rate of the compounds that these substances form with molybdenum(VI) and hydrogen peroxide. Rutin was determined at concentrations ranging from $2.0\text{--}32.0 \times 10^{-4}$ M and gallic acid at concentrations ranging from $0.8\text{--}32.0 \times 10^{-4}$ M, with the standard deviation up to 9%. Gentisic and chromotropic acids are determined on the basis of their inhibitory effect on the oxidation of azorubin S by hydrogen peroxide, catalyzed by molybdenum(VI). The concentrations of the compounds determined ranged from $0.4\text{--}4.0 \times 10^{-4}$ M, and the standard deviation was less than 5%.

V-9. NEW CATALYTIC TITRATIONS FOR DETERMINATION OF ORGANIC ACIDS IN NONAQUEOUS MEDIA

F. F. Gaál and A. S. Topalov

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

Catalytic refractometric titrations are developed and new possibilities for catalytic thermometric determination of the end-point of coulometric titrations of organic acids are examined. The neutralization titrations were performed in acetone and in the mixture of acrylonitrile and dimethylsulfoxide (4 : 1). The standard solution of tetrabutyl-ammoniumhydroxide in isopropanol was used as the titration reagent. In coulometric titrations sodium perchlorate and tetrabutyl-ammonium iodide were used as the supporting electrolyte in the concentrations of 0.15 and 0.25 mol/dm³, respectively. The exothermic reactions of diacetone-alcohol formation from acetone and reactions of polymerization of acrylonitrile, being catalysed by the first excess of the base, were used for the end-point determination. The course of titration was followed refractometrically and thermometrically with continous registration of titration curves. The amounts of 1.00—2.00 mg of benzoic, oxalic, pyrogallic, and other organic acids were determined. The average deviation was less than 1.0%. The achieved results are in agreement with those of comparable methods.

V-10. QUALITATIVE AND QUANTITATIVE DETERMINATION OF AMINO ACIDS IN THE LEAVES OF THE SUGAR BEET

J. Vučetić and M. Balan

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade,
and Sugar Plant, Kovačica*

In this work the course of the biosynthesis of free amino acids in sugar beet has been followed according to vegetative periods. In the industrial production of sugar beet, amino acids have a remarkable influence on the technological use of sugar. That is, in the determination of the quality of the raw material, amino-N belongs to non-sugars and they have the determining role in calculating the acid-factor of the raw material. The course of biosynthesis of free amino acids has been followed in the case of 10 types of sugar beet. It has been established by spectrophotometrical determination of the amino acids that the arrangement of the types according to the structure of amino acids changes in the course of the vegetative period. The arrangement of the types of sugar beet, according to the structure of amino acids, in the complete vegetative period, was the following: MONO-OS, AL-CERMONA, AL-MONA, KARPO, GEMONOPUR, NS- POLYZUCA, AL-TEHNOPOLY MONOFORT, KWS-531, and OS-77.

V-11. APPLICATION OF AN ION-SELECTIVE ELECTRODE FOR DETERMINATION OF TETRAETHYL LEAD IN GASOLINES

M. S. Jovanović, B. D. Vučurović, M. Đikanović, and J. Nimet

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The investigation was performed using a Radiometer „Selectrode“, having a monocrystal of Ag₂S as electroactive surface. Such an electrode is also responsible for concentration changes of the cationic species giving precipitates or com-

plexes with anions reacting with Ag^+ ions in a similar way. Preliminary investigations included titration of the solution of lead nitrate in several solvents such as water, acetone/methanol, dimethylformamide/methanol or benzene/methanol using standard aqueous chromate solution. Recording the voltage changes of the Selectrode/investigated solution/SCE couple, titration curves were obtained showing sharp inflections. The results were in agreement with the expectations. The determination of the TEL content was made after bromination of the gasolines and conversion of lead tetrabromide into dinitrate with nitric acid. Applying the mentioned potentiometric technique, titration curves with sharp inflection points were obtained again. The results were reproducible and in good agreement with the results of the standard gravimetric method.

V-12. DETERMINATION OF MICROQUANTITIES OF HALIDES IN THE MELT OF CALCIUM NITRATE TETRAHYDRATE

I. J. Zsigrai and **K. F. Mészáros Szécsényi**

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

The possibility of the argentometric determination of chlorides, bromides, and iodides in calcium nitrate tetrahydrate melt with coulometrically generated silver ions was investigated. The end point of titrations was determined using the potentiometric and biamperometric methods. In potentiometric titrations Ag/AgX ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) was applied as an indicator electrode, coupled with an equal Ag/AgX reference electrode which was immersed in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ melt containing the corresponding halide. In the biamperometric determination of the end point of titrations, Ag/AgX pairs were established and the optimal conditions for determination of halides alone and in mixture were found. Amounts of 0.003 to 0.02 g of halides in 100 g of melts were determined. These amounts correspond approximately to the content of halides as impurities in commercial calcium nitrate tetrahydrate. It is thus possible to use this method for determination of halide admixtures in the commercial product.

V-13. CONTRIBUTION TO THE THEORY OF VOLUMETRIC COMPLEXOMETRIC CATALYTIC TITRATIONS

F. F. Gaál and **B. F. Abramović**

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

The mathematical modelling of volumetric complexometric catalytic titration curves was performed. Taking into consideration the equilibrium concentrations of the catalyst during titration, and the increasing volume of the solution, general mathematical equations were set up for the description of the titration curves. For these equations programs in FORTRAN IV (Univac 1100) were made. The influence of several factors on the shape of the simulated catalytic titration curve was investigated and discussed: the rate of an indicator reaction of the first or pseudofirst and of the second order, as well as of the dissociation constant of a complex. The influence of the concentrations of a titrating reagent and titrated substance, and of the components of an indicator reaction were also examined.

V-14. CHOICE OF THE STANDARD METHOD OF DETERMINATION OF FLUORINE CONTENT IN AIR**M. Radovanović, V. Šćepanović, and V. Vujošević***Institute of Chemistry, Technology, and Metallurgy, Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, and the Aluminium Plant, Titograd*

Among a significant number of methods for the analysis of fluorine content in waste gases and air described in literature, a few of them thought to be the most adequate have been experimentally checked. The methods have been selected on the basis of their sensitivity which makes it possible to determine very small concentrations of fluorine compounds in accordance with the regulations related to the maximum approved fluorine compound concentrations in air. Furthermore, based upon the suitability of the methods in regard to their quickness, preciseness, chemical components, and the equipment required, and the possibility for routine analyses as well. Based upon the results obtained experimentally, the methods tested have been evaluated in regard to their suitability for the analysis of fluorine content in air.

V-15. APPLICATION OF THE ORTHOGONAL PLAN FOR OLEUM DENSITY TESTING PURPOSES**M. Marjanović***„Prva iskra“, Special Products Factory, Barič*

The aim of this study, was to show the efficiency of the mathematical-statistical treatment of experimental results. The oleum density dependence upon two factors (temperature and concentration of monohydrate), has been tested by the classical method and the orthogonal-planning method of the second order. It was found that the result obtained by the 12 planned experiments was the same as the one obtained by classical testing with more than 30 experiments.

VI. METALLURGY

VI-1. INFLUENCE OF THE TYPE OF PRECIPITATE ON THE FORMATION OF A DISLOCATION SUBSTRUCTURE IN Al-Zn-Mg ALLOY AT LOW CYCLING FATIGUE

D. Mihajlović, M. Rogulić, and V. Radmilović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The Al-3.89wt%Zn and 1.6wt%Mg alloy, at different stages of age hardening was investigated at low cycling fatigue. For the same number of cycles, but for a different ageing state, a different dislocation substructure was observed. This result could be explained by the presence of a different type of precipitated particles and was confirmed by some authors, as well. Some other explanation could be found in literature, but it does not fit our results.

VI-2. DETERMINATION OF THE VOLUME FRACTION OF INTERMEDIATE PHASES IN THE MICROSTRUCTURE OF A MULTIPHASE ALLOY

Z. Cvijović and D. Mihajlović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The possibilities of a manual optical method in the determination of the volume fraction of phases in an aluminium-zinc-magnesium-copper alloy are investigated. Parallel measurements of the linear intercept method and point counting method showed the advantage of the latter method for the type of structure studied. The results of the measurement obtained by the point counting method of this alloy in the cast state and after homogenization are presented. The influence of the measurement parameters and phase characteristics on the reliability of results is commented.

VI-3. INFLUENCE OF THERMOMECHANICAL TREATMENT ON THE HARDENING OF AN Al-Cu ALLOY

V. Šijački, M. Rogulić, and V. Milenković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The influence of the amount of deformation on an Al-Cu alloy of the dural type with Cu, Mg, Mn, and Si is investigated. In one case the deformation was introduced before the precipitation process took place, and in the other — after the precipitation. The change in hardness and bending results can be explained by the influence of the thermomechanical treatment and the introduced crystal defects.

VI-4. EFFECTS OF ROLL PROFILES ON THE GEOMETRY OF ROLLED STRIPS

B. Mišković and R. Milosavljević

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade,
and Metallurgical Plant, Smederevo*

The study provides theoretical data on how the geometry of hot rolled strips is affected by the profile of calibrated smoothly finished rolls. A comparative analysis is given as a result of the experimental research conducted and the available data from literature. The obtained results gave satisfactory effects when implemented in a plant environment.

VI-5. REASONS WHICH CAUSE DIFFERENCES IN STRIP THICKNESS AND WIDTH IN THE HOT STRIP MILL PROCESS

B. Mišković and R. Milosavljević

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade,
and Metallurgical Plant, Smederevo*

The study provides the basic theoretical criterion which defines the phenomena in the area of strip shape and dimension accuracy. It includes a case study covering possible solutions for getting steel strips with negligible deviations of the thickness across the width in one fully automated and programmed Hot Strip Mill. To solve the problem this study applies a mathematical model.

VI-6. APPLICATION OF EXPERIMENTAL METHODS OF TESTING OF YIELDING KINETICS OF COPPER WIRE PRODUCED IN THE „DIP FORMING“ PROCESS

N. Mišković and M. Mladenović

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade,
and Cable Factory, Svetozarevo*

Testing of yielding kinetics of copper wire produced in the „dip forming“ process in drawing conditions is described. Determination of the value of local line strains ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 , intensity of deformation ϵ_4 , as well as the value of angle deformation have been performed through the application and working out of contemporary methods for observing plastic deformation. The analysis of arrangement of local deformations shows nonuniform flow of deformations in the cases of the products of small diameter and high degree of deformation, as well. The article includes a review of applied experimental methods for plastic deformation examination.

PROGRES INVEST

**RADNA ORGANIZACIJA
ZA ISTRAŽIVANJE, PROJEKTOVANJE,
IZGRADNJU I ISPORUKU OPREME
ENERGETSKIH, INDUSTRIJSKIH,
RUDARSKIH I VODOPRIVREDNIH
OBJEKATA**

BEOGRAD

Bulevar revolucije broj 84
P.O.B. 829
Telegram: PROINVEST Bgd.
Telex: 11101
Tel. centrala: 431-624

РАДНА ОРГАНИЗАЦИЈА ПРОГРЕС ИНВЕСТ

Б Е О Г Р А Д

Булевар револуције бр. 84

Телефон: 431-624

Телекс: 11101

ПРОГРЕС ИНВЕСТ ради као организација удруженог рада специјализована за послове пројектног и извођачког инжењеринга. Овај колектив веома успешно обухвата у целини широко подручје изградње индустријских објеката, почев од општих студија и основних пројеката, преко извођења и надзора над изградњом, па све до пружања комплетног пројектног и извођачког инжењеринга на изградњи капиталних објеката, као што су Косовске термоелектране и она у Обреновцу, затим Хемијска индустрија и рафинерија Панчево, Рафинерија нафте Скопље, Цементара Поповац, Електролиза цинка у Трепчи, изградња прве етапе друге фазе Металуршког комбината Смедерево, објекти Рударско-металуршког комбината Зеница, „Бели лимови“ у Шапцу, објекти Хемијске индустрије „ЗОРКА“ из истог града . . . Али, истовремено и изградња фабрике лекова у Дрездену, припрема инвестиционих и техничких студија за изградњу алуминијумског комплекса у вредности од милијарду долара у Либији, затим две фабрике пестицида у Алжиру, топионице и рафинерије олова у Мароку.

Можда још боље, о величини **ПРОГРЕС ИНВЕСТА** сведочи и оно што је до сада изграђено ради поспешања, пре свега, базе индустрије наше земље: објекти Рударско-металуршког комбината Зеница и објекти у Металуршком комбинату Смедерево. Затим, ту су и објекти подигнути у Рударско-топионичарском басену Бор. Топионице олова и цинка „ЗЛЕТОВО“ у Титовом Велесу. Комбинату алуминијума у Титограду. Творници лаких метала „БОРИС КИДРИЧ“ у Шибенику. Рударско-хемијско-металуршком комбинату „ТРЕПЧА“ у Косовској Митровици, „ВИСКОЗИ“ у Лозници, Цементари у Пљевљима и Пивари у Пећи.

Око **ПРОГРЕС ИНВЕСТА** се окупуља око 45.000 запослених од чега 7.300 има факултетску диплому или средњу школу, у радним организацијама са којима има Самоуправни споразума о заједничким наступањима, пре свега: **МАШИНОГРАДЊЕ** из Београда (14. ОКТОБАР из Крушевца, Машинска индустрија Ниш, Фабрика вагона Краљево), **ГОШЕ** — Смедеревска Паланка, **МИНЕЛ** — Београд, **ПРВА ИСКРА** — Барич, **ЦЕР** — Чачак, Грађ-пред. „РАД“ из Београда, **МАШИНОПРОЈЕКТ** — Београд и други.



viskoza loznica

СОУР „ВИСКОЗА“

ИНДУСТРИЈА ВИСКОЗНИХ ПРОИЗВОДА И ЦЕЛУЛОЗЕ
15300 ЛОЗНИЦА

ТЕЛЕФОН: (015) 82-411; ТЕЛЕХ: 13412 YU ВИСКО
ТЕЛЕГРАМ: ВИСКОЗА — ЛОЗНИЦА
ПРЕДСТАВНИШТВО У БЕОГРАДУ
ТЕЛЕФОН: (011) 343-601; TELEX: 11544 YU ВИСКО

Произвођач вискозних влакана на бази целулозе „Вискоза“ из Лознице већ двадесет пет година је највећи произвођач ових влакана у Југославији. Новим инвестиционим захтевима који су већ у реализацији, створиће се услови за још већу и разноврснију финализацију вискозних влакана у циљу потпуног заокруживања ове врсте производње. При овом се води рачуна о изградњи производних капацитета на подручјима привредно неразвијених општина (изградња предioniце цел-влакна у Крупљу). Са највећим бројем запослених и оствареним укупним дохотком, „Вискоза“ има значајно место у привреди овог дела Подриња, посебно у лозничкој привреди. Са највећим материјалним улагањима, путем самоуправног удруживања средстава, у привредни развој и остваривања програма инфраструктуре, ова Сложена организација удруженог рада несумњиво даје највећи допринос да Лозница убрзано мења лик.

„Вискоза“ је конституисана у Сложену организацију удруженог рада са осам радних и 19 основних организација удруженог рада, као и четири радне заједнице на нивоу сложене организације.

Као што је већ наглашено, „Вискоза“ се базира на производњу вискозних влакана на бази целулозе. У прошлој години произведено је:

- око 32.000 тона цел-влакна,
 - 7.400 тона рејона,
 - 6.900 тона корда,
 - 6.184 тоне лозофана (целулозне фолије),
 - 1.500 тона fine амбалаже,
 - 45.000 тона целулозе,
 - 533 тоне фурфурола,
 - 20.700 тона натријумсулфата и
 - 300.000 MW електричне енергије.

Своје производе „Вискоза“ пласира на домаћем тржишту и у преко тридесет земаља Азије, Европе и Африке.

РАЗВОЈНО-ИСТРАЖИВАЧКА ДЕЛАТНОСТ И ИНВЕСТИЦИОНИ ЗАХВАТИ

Центар за хемијска влакна, при Радној заједници за развој, инвестиције пројектовање и техничку контролу, константно ради на унапређењу квалитета и асортимана вискозних влакана, као и побољшања услова животне и радне средине. Захваљујући оваквој ангажованости и сталној сарадњи са научноистраживачким установама у земљи и ино-

странству, већ се уводе корисне новине у производњи. Иначе „Вискоза“ располаже са комплетном библиотеком стручне литературе из области производње хемијских влакана на бази целулозе и одржавања производних погона, које су доступне свим запосленим да по потреби употпуне своје сазнање из ове области.

Средњорочним планом развоја „Вискоза“ за период 1976—1980. утврђени су крупни инвестициони и развојни задаци. Захваљујући интензивним развојно-истраживачким плановима, сагледане су и усвојене широке развојне могућности даљег развоја удружених ООУР-а у Соур „Вискоза“. У току је изградња фабрике за производњу биаксијално оријентисаних полипропиленских фолија, капацитета 3000 t/год.

Фабрика треба да се пусти у рад почетком 1981. године, што ће имати великог значаја за југословенско тржиште с обзиром на веома изражену проблематику снабдевања са фолијама, због недостатка целулозних и отежаног увоза синтетичких фолија.

Испоручилац опреме и технологије је Јапанска фирма Mitsubishi Corporation са технологијом фирме Тогау, најсавременијом у Јапану. Ова технологија и опрема омогућава нижи норматив утрошка сировина у поређењу са осталим технологијама, а уз то и добар квалитет фолија.

У оквиру производње од 3000 t/годишње, заступљена су четири основна асортимана:

- Производња нелакираних фолија;
- „ у линији ламинираних фолија;
- „ лакираних фолија и
- „ антистатичких фолија.

Од посебног значаја је производња ламинираних фолија у линији јер је то пут да се смањи потреба за лакирањем које поред тога што је компликовано, значајно поскупљује производ.

У ваљој фази развоја производних капацитета синтетичких фолија предвиђа се изградња нових 3000 t/годишње, коекструдираних биаксијално оријентисаних полипропиленских фолија. Поступком коекструзије омогућује се економичније добијање одређених типова фолија које се сада добијају лакирањем целулозних или синтетичких фолија.

Изградња капацитета од нових 3000 t/годишње, предвиђена је за следећи средњорочни план развоја СОУР „Вискоза“ (1981—1985).

Од 1978. године већ се интензивно реализују програми изградње „Стакленик за цвеће и поврће“ и програм Проширења и модернизације „Хемиремонта“. Крајем 1978. године обављени су завршни послови на програмима „Проширења и модернизације Центрофана“, „Уградња фунда филтера“, изграђен је нов објекат диспанзера за медицину рада и још низ релативно ситних инвестиционих захвата.

Сада се налазе у завршној фази обезбеђења потребних услова и сагласности за програме „Производње полиамидних влакана“ и „Предioniца у Крупњу“.

У циљу стабилизације сопствених услова пословања, а поштујући ставове шире друштвене заједнице о политици и стратегији развоја, „Вискоза“ је уложила значајна средства у развоју своје сировинске базе. Најзначајнија улагања извршена су у фабрику хлороалкалне електролизе у Панчеву, фабрику сумпорне киселине у Шапцу, а такође значајна су улагања код ООУР-а шумарства ради обезбеђења целулозног дрвета.

Значајна средства се обезбеђују за програме заштите животне средине. У овој години је почела инвестициона реализација програма „Изградња станице отпадних вода“ и „Уградња електрофилтера на ТЕ“, као најзначајнијих програма из ове области.



**HEMIJSKA INDUSTRIJA
ZORKA ŠABAC**

СИНТЕРОВАНЕ КЕРАМИЧКЕ ПЛОЧИЦЕ ЗА ОБЛАГАЊЕ ИНДУСТРИЈСКИХ ОБЈЕКТА

СЛОЖЕНА ОРГАНИЗАЦИЈА УДРУЖЕНОГ РАДА
ХЕМИЈСКА ИНДУСТРИЈА „ЗОРКА“ ШАБАЦ
РО „ЗОРКА“ — „НЕМЕТАЛИ И ГРАЂЕВИНСКИ МАТЕРИЈАЛИ“
ООУР „Керамичке плочице“

Телефон: центр. (015) 21-331. лок. 495, 489.

Телекс: 13420 YU „ЗОРКА“ — КП.

Хемијска индустрија „Зорка“ Шабац производи синтероване керамичке плочице намењене облагању подова у индустрији. Нови производ је означен као СЕРИЈА КД и има димензије $200 \times 100 \times 17$ mm.

Синтероване керамичке плочице серије КД могу бити глазиране или неглазиране. Неглазиране плочице имају бело-сиву боју паљене керамичке масе. Глазиране плочице могу бити у одређеној мери хрпаве ради постизања спречавања клизања или, уколико је потребно, са глатком површином. Нијансе боја глазуре у оба случаја могу бити остварене према потреби или жељи.

Карактеристике синтерованих керамичких плочица серије КД:

— чврстоћа на притисак JUS B.D8.012 (kp/cm ²)	2000—2360
— савојна чврстоћа JUS B.D8.010 (kp/cm ²)	250—320
— тврдоћа глазуре (мос)	7—9
— упијање воде JUS B.D8.300 (%)	1—2
— отпорност на киселине UIN 51102 (2) (%)	1,05—1,12
— густина JUS B.D8.302 (g/cm ³)	2,35—2,55

— отпорност глазуре и масе на деловање читавог низа органских и неорганских агенаса од најнижих до највиших концентрација.

Синтероване керамичке плочице Серије КД препоручујемо за облагање објеката као што су:

- производне хале органских и неорганских хемикалија,
- кланице и објекти за прераду меса,
- млекаре и објекти за прераду млека,
- шећеране и објекти за прераду пољопривредних култура,
- хладњаче,
- складишни простори различите намене,
- фармацевтска индустрија,
- перионице разних врста,
- друштвене просторије,
- гараже,
- индустријски санитарни објекти, површине код откривених и покривених базена и
- сва остала облагања зидова, тераса, степеништа и подова у покривеним и непокривеним објектима.



- fabrika maziva - kruševac

Telefoni: 23-227, 23-862 i 22-078
Telex: 17 415-YU FAM

ПРОИЗВОДИ:

ЛИТИЈУМОВЕ МАЗИВЕ МАСТИ:

KLM-1, KLM-2, KLM-3, GKLM-3

УНИВЕРЗАЛНЕ ЛИТИЈУМОВЕ МАСТИ:

FOR-1, FOR-2, FOR-3, FORLIT-2

ЛИТИЈУМОВЕ МАЗИВНЕ МАСТИ СА ДОДАТКОМ MoS₂:

FOR 2 MS, FOR 3 MS, FOR 21 MS

МАЗИВЕ МАСТИ ЗА ДУГОТРАЈНО ПОДМАЗИВАЊЕ:

FOR PD 0, FOR PD 1, FOR PD 2, FOR LPD 1, FOR LPD 2

МАЗИВА ЗА СПЕЦИЈАЛНУ НАМЕНУ:

FOR 375 BR, FOR HZ, FORTERM, FOR NT, FOR NT EP

МАЗИВА ЗА ОТворЕНЕ ЗУПЧАНИКЕ И УЖАД:

FAMGEN 0, FAMGEN 4, FAMGEN EPL

СИНТЕТИЧКА МАЗИВА ЗА ЛАНЦЕ:

FAMGEN KL 3, FAMGEN KL 23, FAMGEN KL 130,
FAMGEN KL 300

ПАСТЕ И СУСПЕНЗИЈЕ:

FAMOL PT, FAMOL PL, FAMOL HT, FAMOL PU, FAMOL SU

37000 КРУШЕВАЦ, Јастребачка бр. 14

ТЕЛЕФОН: 037/23-227, 23-862, 22-078;

TELEX: 17415 YU FAM



- fabrika maziva - kruševac

Telefoni: 23-227, 23-862 i 22-078
Telex: 17 415 - YU FAM

ПРОИЗВОДИ:

ИНДУСТРИЈСКА УЉА:

ХИДРАУЛИЧНА УЉА

FAMNIDO HD 5030; 5040; 5050; 5070; 5090; 5120

УЉА ЗА КИНЕРЕ

FAMKIPOL K-25; FAMKIPOL K-45

ЦИРКУЛАЦИОНА УЉА

FAMCIROL C-18; C-25; C-30; C-40; C-60; C-80;
C-120; C-170; C-250

ХИПОИДНА УЉА

FAMHIPO 80; 90; 140.

ХИПОИДНА УЉА СА ЕР ДОДАЦИМА

FAMHIPO 80 EP; 90 EP; 140 EP

УЉА ЗА ПОДМАЗИВАЊЕ ЗАТВОРЕНИХ ЗУПЧАСТИХ ПРЕНОСНИКА

FAMREDOL R 8540; 8555; 8580; 8610; 8650; 8190; 8230

37000 КРУШЕВАЦ, Јастребачка бр. 14

ТЕЛЕФОН: 037/23-227, 23-862, 22-078;

TELEX: 17415 YU FAM



- fabrika maziva - kruševac

Telefoni: 23-227, 23-862 i 22-078
Telex: 17 415 - YU FAM

ПРОИЗВОДИ:

**СРЕДСТВА ЗА ХЛАЂЕЊЕ И ПОДМАЗИВАЊЕ
У ОБРАДИ МЕТАЛА РЕЗАЊЕМ**

МИНЕРАЛНА ЕМУЛГИРАЈУЋА УЉА:

BU 3, BU 4, BU 4A, SOL 25 V

СИНТЕТИЧКЕ ТЕЧНОСТИ:

SINT 30, BIOSINT 030, BIOSINT 050

АКТИВНА НЕЕМУЛГИРАЈУЋА УЉА:

SG 00, SG 01, SG 02, SG 09, VP 481 C, HP 481,
DB 02 T, DB 02 L, HSF 02

НЕАКТИВНА НЕЕМУЛГИРАЈУЋА УЉА

SG-42, SG 54 EP, SG 06 EP, HP 715, VP 735, HSF 51

**СРЕДСТВА ЗА ПОДМАЗИВАЊЕ У ОБРАДИ МЕТАЛА
ДЕФОРМАЦИЈОМ**

ЕМУЛГИРАЈУЋА УЉА:

PRES 418, PRES 419 EP, PRES 526

АКТИВНО НЕЕМУЛГИРАЈУЋЕ УЉЕ:

PRES 514, PRES 030

СРЕДСТВА ЗА АНТИКОРОЗИОНУ ЗАШТИТУ

УЉА ЗА МЕЂУОПЕРАЦИЈСКУ ЗАШТИТУ ОД КОРОЗИЈЕ:

FAM 101, FAM 102, FAM 103

МАСТИ ЗА ДУГОТРАЈНУ ЗАШТИТУ ОД КОРОЗИЈЕ:

FORKON D

СРЕДСТВА ЗА ЗАШТИТУ ОД КОРОЗИЈЕ

FAM 300, FAM 301

37000 КРУШЕВАЦ, Јасребачка бр. 14

ТЕЛЕФОНИ: 037/23-227, 23-862, 22-078;

TELEX: 17415 YU FAM

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 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, YU-11001 Belgrade

Rédacteurs de ce numéro: DRAGUTIN DRAŽIĆ et MILAN MITROVIĆ

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, V. MIČOVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV,
S. RADOSAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ
D. ŠUNKO, P. TRPINAC, D. VITOVIĆ 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. 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

САДРЖАЈ

APR 30 1990

II. Југословенски симпозијум о хемијском инжењерству

Пленарна предавања	5
I. Теоријски аспекти хемијског инжењерства	7
II. Основне операције и процесна опрема	20
III. Хемијско инжењерство у индустрији и хемијско-инжењерски системи	31
IV. Хемијско инжењерство и заштита животне средине	37
Индекс аутора Симпозијума	42

XXII Саветовање хемичара СР Србије:

I. Неорганска хемија	85
II. Органска хемија	91
III. Физичка хемија	100
IV. Електрохемија	110
V. Аналитичка хемија	114
VI. Металургија	120
Индекс аутора Саветовања	123

CONTENTS

2nd Yugoslav Symposium on Chemical Engineering:

Plenary lectures	47
I. Chemical engineering theory	49
II. Unit operations and process equipment	61
III. Chemical engineering in industry and chemical engineering systems	72
IV. Chemical engineering and environmental protection	77

22nd Annual Meeting of the Serbian Chemical Society:

I. Inorganic chemistry	127
II. Organic chemistry	133
III. Physical chemistry	142
IV. Electrochemistry	152
V. Analytical chemistry	156
VI. Metallurgy	162

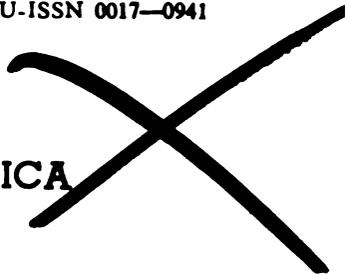
Sci

)

77

GHDBAX 45 (3) 1-70 (1980)

YU-ISSN 0017-0941



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 45 VOLUME

СВЕЦКА 3 NO

Srpsko hemijsko društvo

PHYSICAL SCIENCE

16 11 1980

LIBRARY



БЕОГРАД

1980

Гласник Хемичкој друштва Београд је гласило Српској хемичкој 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 широкова штампања часописа покривен је доприносом Републичке заднице науке Србије и Самостравне интересне заднице 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 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: СТЕПАН 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-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦИ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЧ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. БЕЛАП и В. ШЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемичко друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11001 Београд

PHOTOCHEMISTRY OF ANGULAR PYRANOCOUMARINS

MILUTIN STEFANOVIĆ, MIODRAG ĐERMANOVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

and

SLAVIŠA MATIĆ

Department of Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy,
University of Belgrade, P. O. Box 146, YU-11001 Belgrade

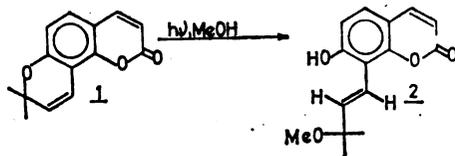
(Received 4 December 1979)

The photochemistry of alcoholic solutions of the following angular pyranocoumarins was investigated: seselin (1) in methanol; an ester of (+)-*cis*-khellactone with 2,3-epoxy-2-methylbutyric acid (3) in ethanol; the diacetate of (±)-*trans*-khellactone (5) in *n*- and isopropanol, *n*-, *iso*-, *sec*-, and *tert*-butanol. In the case of seselin a rupture of the chromane ring at position 7—8 was observed whereby 8-(3-methoxy-3-methyl-*trans*-but-1-enyl)umbelliferone (2) was obtained. In the case of (3), substitution of an ester group by an ethoxy group at position 10 takes place during which epimerization occurs at the same position thus giving the *trans*-10-ethoxy derivative (4). In the case of *trans*-diacetate (5), position 10 being reactive once again whereby an acetyloxy group at position 10 is being substituted by an *n*-butoxy group giving 9-acetyloxy, 10-*n*-butoxy, 9,10-dihydroselesin (6). The synthesis of (±)-*trans*-diacetate (5) is described.

A considerable amount of work has been devoted to the photochemistry of coumarins and furocoumarins¹⁻⁸ but still, many aspects of these reactions have not been explained nor understood. Since pyranocoumarins were discovered somewhat later and therefore present a relatively new class of compounds, their photochemistry has not been investigated as much⁹. Having in mind the pharmacological and physiological activities of coumarins, their photodynamical activity, and application in liquid lasers on one hand, and the still undefined role of coumarins in plants on the other, we found it justified to investigate the behaviour of some coumarins during the irradiation of their alcoholic solutions by UV light. Another justification comes from the fact that it is very often light that affects many synthetic processes and transformations in plants.

PHOTOCHEMISTRY OF SESELIN IN METHANOL

In the photochemistry of seselin (1), only one crystalline compound was isolated. Its NMR (Fig. 1) and IR spectra revealed the structure of 8-(3-methoxy-3-methyl-*trans*-but-1-enyl)umbelliferone (2).



The mechanism of this reaction is suggested in Scheme 1. In the first step a rupture of the chromane ring occurs at position 7—8. It is easily understandable

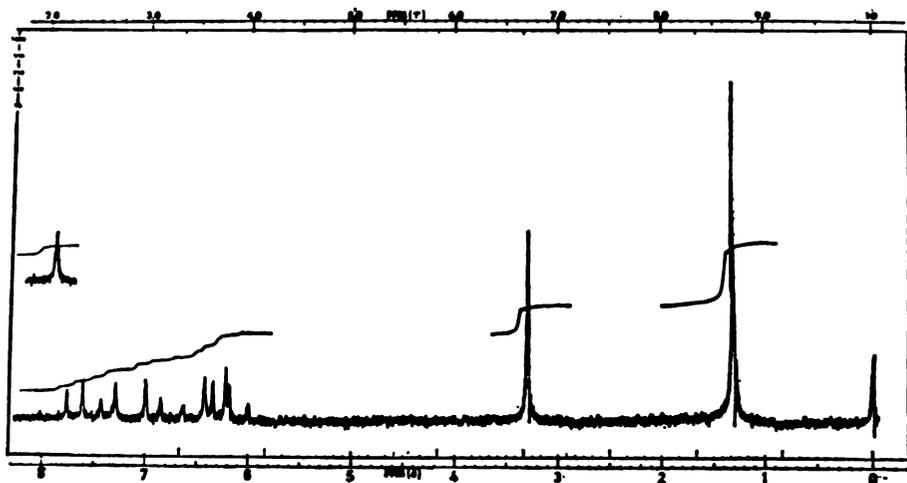
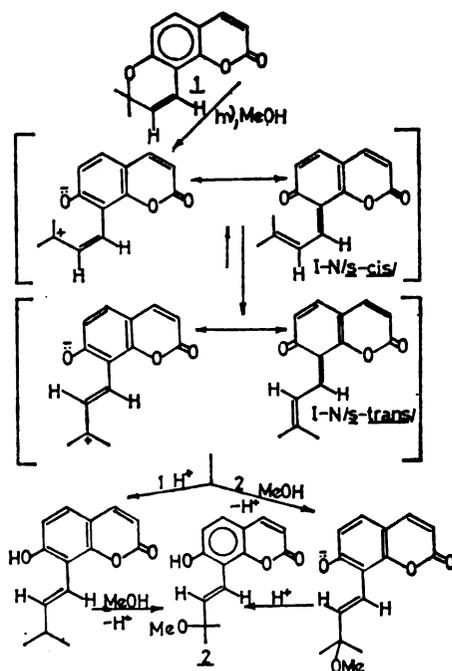


Fig. 1. The NMR spectrum of compound 2 in CDCl_3



since this bond is a highly polar bond which upon rupture gives such a structure which can easily be stabilized by resonance giving the neutral *cisoid* structure

I-N-*s-cis* which itself is in equilibrium with its transoid conformer I-N-*s-trans*. The rotational energy barrier about the single bond (which indeed shows a slight double bond character) in butadienic systems has a value of 8—13 kJ/mol which may be somewhat greater due to steric interactions in the *cisoid* form in our case. Still, it may be considered that at room temperature the equilibrium is definitely in favour of the *transoid* form.

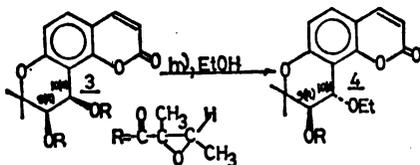
The rupture of the ring is followed by a proton attack at oxygen and a methanol attack at C-8 (Scheme 1 — path 1). The attacking proton is needed only to start the reaction since it is regenerated during the reaction. We suggest that this proton comes from the methanol which is dissociated just enough to give this „initiating“ proton. Once compound 2 is formed, then the phenolic group dissociates thus presenting yet another source of protons.

If the above suggestion of the „initiating“ proton is not accepted, an alternative explanation (path 2) has to be applied. Here, it is the methanol itself which attacks first, followed by a combination of a proton and oxygen. It should be noted though, that in this case also, once compound 2 is formed, the phenolic group serves as a source of the „initiating“ proton which allows the reaction to proceed either by path 1 or path 2.

It should be noticed that the double bond in the side chain has a *trans* form and not the *cis* form. This is confirmed by the coupling constant of 12.5 Hz for the hydrogen atoms on the double bond. That the *trans* isomer is obtained becomes obvious from steric considerations also. The two methyl and a methoxy group situated on the same carbon atom present a very bulky group which certainly could not fit on the same side of the double bond together with the coumarin part of the molecule.

PHOTOCHEMISTRY OF AN ESTER OF (+)-*cis*-KHELLACTONE AND 2,3-EPOXY-2-METHYLBUTYRIC ACID IN ETHANOL

Only one crystalline compound was isolated. NMR, IR, mass spectra, and microanalysis have shown its structure to be that of (+)-*trans*-9(R)-2,3-epoxy-2-methylbutyryloxy, 10(S)-ethoxy, 9,10-dihydroselesin (4). From NMR data it was obvious that the signals for an ester group at position 9 remained unaltered. However, the signals for an ester group at position 10 were missing. Instead, an ethoxy group could be detected at this position. It was also obvious that the coupling constant between the two protons in positions 9 and 10 had changed from 5 Hz (which is characteristic for *cis*-derivatives) to 2.5 Hz which indicated a *trans* form for compound 4. This can be explained by epimerization at position 10. It is reasonable since position 10, being benzylic undergoes facile epimerization. This gives an (R) configuration at C-9 and an (S) configuration at C-10. Compound 4 is found to be optically active which excludes racemization.



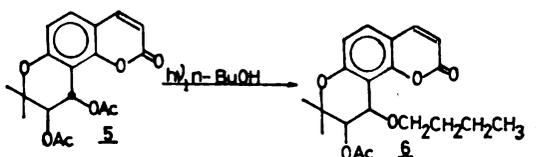
We have not isolated the *cis*-isomer of compound 4 but we do not exclude the possibility of its existence. It would then have a 9(R), 10(R) configuration. We

do, however, exclude the possibility of the formation of the *cis* and *trans* antipodes having 9(S), 10(S) and 9(S), 10(R) configurations respectively. The existence of those would lead to racemization.

PHOTOCHEMISTRY OF THE DIACETATE OF (\pm)-*trans*-KHELLACTONE

The photochemistry of compound **3** had initiated us to investigate the possibilities of other, longer and bulkier groups to enter the C-10 position. For this purpose, the diacetate of (\pm)-*trans*-khellactone (its synthesis is described later) was irradiated in *n*- and isopropanol, and *n*-, *iso*-, *sec*- and *tert*-butanol. Here we also had in mind different reactivities of primary, secondary and tertiary groups as well as the possible interference of the side reactions of the alcohols themselves.

Only one crystalline compound was isolated and that was in the case of irradiation in *n*-butanol. The mass and IR spectra of this compound have shown it to be the 10-*n*-butoxy derivative **6** (9-acetyloxy, 10-*n*-butoxy, 9,10-dihydro-seselin). It only remained uncertain whether it is a *cis* or *trans*-isomer since there was not enough substance for an NMR to be taken. However, we firmly presume it to be a *trans* isomer just like in the case of **3** to **4**.



In the case of *tert*-butanol, a white precipitate was obtained. It was insoluble in almost all solvents except in boiling dioxane. From its IR, MS and m.p. (over 220°) the structure could not have been identified.

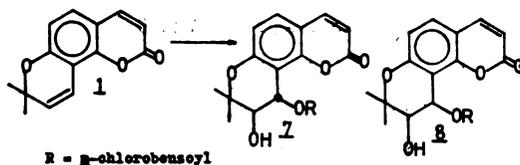
Our current investigations are aimed at finding out the reasons why the other alkoxy derivatives were not isolated.

SYNTHESIS OF THE DIACETATE OF (\pm)-*trans*-KHELLACTONE

Since for our investigations we did not have any more of the natural product, compound **3**, we had to synthesize another diester which could serve instead.

The starting materials were 3-chloro-3-methylbut-1-yne¹⁰ (obtained from a corresponding *tert*-acetylenic alcohol) and 7-hydroxy coumarin (umbelliferone). In this reaction¹¹, 1,1-dimethylpropargyl ether is formed, which rearranges into seselin upon boiling in *N,N*-diethylaniline¹². Seselin was submitted to epoxidation but, instead of getting seselin epoxide and small amounts of *trans*-10-benzoate (as it is reported in the literature¹³), we obtained *trans*-10-*m*-chlorobenzoyl khellactone **7** and a very small amount of its *cis* isomer **8**. The only difference in the conditions of epoxidation was the fact that we used *m*-chloroperbenzoic acid in place of perbenzoic acid. The *cis* form of the benzoates has never been reported so far. We suggest that the initially formed epoxide opens under the influence of the acid whereby *cis* and *trans* benzoates are obtained; the *trans* isomer being in a large excess since it is much more stable. The *cis* and *trans* khellactones are then

obtained by base hydrolysis of the *trans*-benzoate 7¹⁸. Diacetates are obtained by acetylation of the corresponding khellactones.



EXPERIMENTAL

Melting points were taken on a Büchi melting point apparatus and are corrected. Only the melting point of compound 6 was determined using a microscopic apparatus Reichart-Austria. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer spectrometer Model 337 (in KBr or CCl_4). NMR spectra were taken on a Varian 60A spectrometer in CDCl_3 , using TMS as the internal standard. Chemical shifts are given in δ values, coupling constants in Hz and symbols s, d, t, q and m indicate a singlet, doublet, triplet, quartet, and a multiplet respectively. Mass spectra were recorded on a Varian-MAT CH-5 spectrometer. Thin layer chromatography was performed on silica gel G, the spots being detected by spraying with 50% aq. H_2SO_4 and heating the plates to 120° . The solvent system for TLC was mainly ether : petrol ether (3 : 2). Column chromatography was performed using silica gel under 0.08 mm. Again, the eluting solvents were combinations of ether — petrol ether. Specific rotations were determined in CHCl_3 solutions. Table I shows the spectral characteristics of the UV lamp Original Hanau TNN1532 (low pressure) and Table II shows the spectral characteristics of the UV lamp of high pressure, Original Hanau TQ150Z₃. The inner tubes of the apparatus were made of quartz.

TABLE I

Wavelength in nm	I_{rel}	Wavelength in nm	I_{rel}
248	0.1	313	2.8
254	100	334	0.1
265	0.9	366	2.2
276	0.1	405/8	1.6
280	0.1	436	1.1
289	0.1	546	1.6
297	0.6	577/9	0.5
302	0.4		

TABLE II

Wavelength in nm	
250—300	3.6
300—350	7.0
350—400	7.9
400—450	4.5
450—500	4.6
500—550	5.9
550—600	1.3
600—650	3.8
650—700	—
700—750	6.4

The second column presents the radiation flux in W.

Irradiation of seselin in methanol

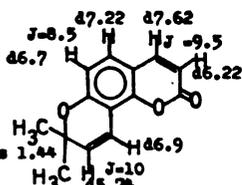
The high pressure UV lamp (TQ150Z₃) was used.

Seselin (1 g) was dissolved in 100 ml of methanol. The reaction was followed by TLC. The first signs of reaction appeared quite fast, after about 1 hour. The solution gradually turned yellow to orange. After 24 hours all the seselin had practically reacted. The solution was evaporated to dryness on a vacuum evaporator. The TLC of this brown thick material was very complicated. There were only a few blue spots under the UV light which could be distinguished. Most of the TL chromatogram showed yellow and brown tailing material. Separation on a silica gel column (under 0.08 mm) afforded 14 mg of 8-(3-methoxy-3-methyl-*trans*-but-1-enyl) umbelliferone (2). It crystallized from ether-petrol ether as colourless crystals with a melting point of $129\text{--}130^\circ$. Its spectral data are given in Table III and Fig. 1 which shows the NMR taken in CDCl_3 .

The rest of the substance which was very polar, appeared as a brown oil which solidified and upon crushing gave a brownish yellow powder. It did not have any definite melting point

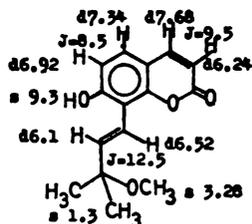
TABLE III

Data on compounds 1 to 8



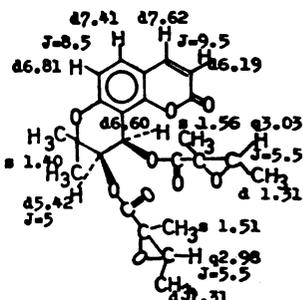
IR(max. abs. cm⁻¹): 1745, 1620, 1310, 1240, 1120, 840
 $M^+ 228.0$; $C_{21}H_{24}O_3$; m.p. 116-7°
 calc. C 73.68; H 5.26
 fnd. C 73.81; H 5.45

COMPOUND 1: seselin



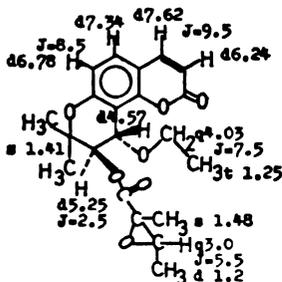
IR: 3170, 1740, 1620, 1590, 1320, 1140, 1115, 1060, 1020, 845
 $m.p.$ 129-30°; $C_{15}H_{16}O_4$

COMPOUND 2: 8-(3-methoxy-3-methyl-trans-but-1-enyl)umbelliferone



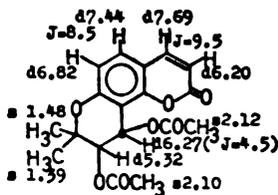
IR: 1760, 1740, 1610, 1270, 1150, 860
 $m.p.$ 180°; $M^+ 458$; $d/d_p = +780$ (chl.)

COMPOUND 3: (-)-cis-9(R),10(R)-di-2,3-epoxy-2-methylbutyryloxy, 9,10-dihydroseselin



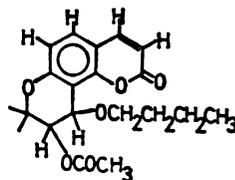
IR: 1750, 1620, 1280, 1155, 1115, 850; $M^+ 388$; $C_{21}H_{24}O_7$; m.p. 106-107°
 $d/d_p = +14.05^\circ$

COMPOUND 4: (+)-trans-9(R)-2,3-epoxy-2-methylbutyryloxy, 10(S)-ethoxy, 9,10-dihydroseselin



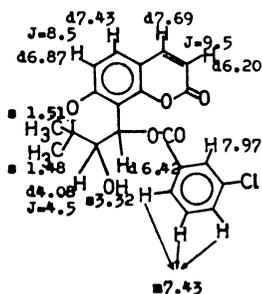
IR: 1770, 1750, 1620, 1270, 1120, 835
 calc. C 62.42; H 5.26
 fnd. C 62.14; H 5.22
 $m.p.$ 172-3°; $C_{18}H_{18}O_7$

COMPOUND 5: diacetate of (+)-trans-khellactone



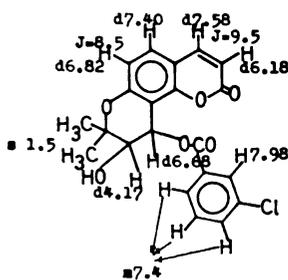
IR: 1750, 1620, 1280, 1130, 1050, 850; $M^+ 360$, 286 (-n-butoxy), 229 (-acetyloxy); m.p. 156.5°
 $C_{20}H_{24}O_6$

COMPOUND 6: 9-acetyloxy, 10-n-butoxy, 9,10-dihydroseselin



IR: 3440, 1745, 1720, 1260, 1130, 965, 860
 $M^+ 400.5$; $C_{21}H_{17}O_6Cl$
 $m.p.$ 210°

COMPOUND 7: trans-10-m-chlorobenzoylehellactone



$M^+ 400.5$; $m.p.$ 195°; $C_{21}H_{17}O_6Cl$
 calc. C 62.92; H 4.24
 fnd. C 63.09; H 4.33

COMPOUND 8: cis-10-m-chlorobenzoylehellactone

and it was impossible to take its TL chromatogram since even in pure acetone it stayed at the start. In pure methanol all fractions simply tail off, the fractions with a smaller number giving

smaller tail-traces whereas those with higher numbers just gave a yellow-brownish line from the start to the top. Our attempts to acetylate those polar components in pyridine and in pure acetic anhydride were unsuccessful. Treating this material with activated carbon gave no results either. For TLC we used other systems too, but obtained no better results than with methanol.

Irradiation of an ester of (+)-cis-khellactone with 2,3-epoxy-2-methylbutyric acid in ethanol

The low pressure UV lamp, TNN1532, was used.

Compound 3 (164 mg) was dissolved in 100 ml of ethanol. The first signs of reaction appeared on the thin-layer chromatogram 24 hours after the start. The solution gradually turned yellow. It took 7×24 hours until all the starting material had practically reacted. Separation was performed as usual on a silica gel column. 30 mg of 4 and 35 mg of the starting material 3 were isolated. Compound 4 crystallized from ether — petrol ether and had a melting point of 106—107°. $[\alpha]_D(\text{CHCl}_3)$ was +14.05° ($c = 0.39$). Spectral data are given in Table III. Microanalysis: calc. C 64.94, H 6.18; found: C 65.34, H 6.27%.

Irradiation of the diacetate of (±)-trans-khellactone

The high pressure UV lamp, TQ150Z₃, was used.

Table IV shows the quantity of diacetate dissolved in 100 ml of the corresponding alcohol, the time of irradiation and the products, if any, were isolated. The irradiations were stopped after all the starting material had practically reacted which was detected by following the reactions on the TLC plates. In all cases the situation was similar to that described in the case of seselin. Our attempts to rechromatograph the fractions gave no results. The only exception was the experiment in *n*-butanol. After the usual separation, one of the fractions gave 2.3 mg of colourless crystals of a sharp melting point (156.5°). The IR and mass spectra, Table III, indicate the structure of compound 6.

TABLE IV

Solvent	mg	time, h	products
<i>n</i> -propanol	312	43	—
isopropanol	301	23	—
<i>n</i> -butanol	300	21.5	(6)
isobutanol	290	36	—
<i>sec</i> -butanol	300	56	—
<i>tert</i> -butanol	286	28	precipitate

In the case of *tert*-butanol the alcohol was kept in liquid form by controlled passage of water through the outer tube. After about 10 hours a white precipitate separated. It was insoluble in almost all solvents except boiling dioxane. The structure of this precipitate remained unrevealed. The melting point of this material was over 220° and not defined.

Epoxidation of seselin

Seselin (16 g) was dissolved in 100 ml of chloroform. Sixteen grams of *m*-chloroperbenzoic acid dissolved in 200 ml of chloroform were added to the above solution of seselin and the mixture was left to stand at room temperature until all the seselin had reacted. The epoxidation was completed after 4 days. The solution was evaporated to dryness on a vacuum evaporator and the whole mixture was chromatographed on a silica gel column (60, Merck). An attempt to remove the acid with an aqueous solution of NaHCO₃ failed because the bicarbonate solution takes away the rest of the substance too. After separation and crystallization 10 g of *trans-m*-chlorbenzoate 7 crystallized from petrol ether — chloroform; m. p. 210°. Spectral data are given in Table III. By rechromatography of the mother liquor and crystallization from petrol ether - chloroform 20 mg of *cis-m*-chlorbenzoate 8 were isolated; m.p. 195°. Spectral data and microanalysis are given in Table III.

ИЗВОД

ФОТОХЕМИЈА АНГУЛАРНИХ ПИРАНОКУМАРИНА

МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ, МИОДРАГ ЂЕРМАНОВИЋ

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

и

СЛАВИША МАТИЋ

Завод за органску хемију, Фармацеутички факултет, Београд

Испитивано је понашање следећих ангуларних пиранокумарина приликом озрачивања њихових алкохолних раствора UV светлошћу: оселина (1) у метанолу; естра (+)-*cis*-келактона са 2,3-епокси-2-метилбутерном киселином (3) у етанолу; диацетата (+)-*trans*-келактона у *n*- и изопропанолу и у *n*-, *izo*-, *sek*- и *terc*-бутанолу. У случају оселина примећено је цепање прстена у положају 7—8 при чему настаје 8-(3-метокси-3-метил-*trans*-бут-1-енил) умбелиферон (2). У случају једињења 3 етоксигрупа замењује естарску групу у положају 10 при чему у том положају долази до епимеризације што даје *trans* облик 10-етоксидеривата 4. У случају *trans*-диацетата, још једном, положај 10 потврђује своју реактивност. Естарска група бива замењена *n*-бутоксигрупом. Описана је синтеза диацетата.

(Примљено 4. децембра 1979)

REFERENCES

1. C. H. Krauch, S. Farid, *Chem. Ber.*, **99**, 625 (1966)
2. G. S. Hammond, C. A. Stout, A. A. Lamola, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3103 (1964)
3. G. K. Nikonov, *Zh. Org. Khim.*, **34**, 2815 (1964)
4. G. Rodighiero, V. Cappelina, *Gazz. Chim. Ital.*, **91**, 103 (1961)
5. E. Frasson, G. Rodighiero, C. Panattoni, *Chem. Abstr.*, **52**, 16001 (1958)
6. A. Mustafa, M. Kamel, M. Allan, *J. Org. Chem.*, **22**, 888 (1957)
7. F. Wessely, J. Kotlan, *Monatsh. Chem.*, **86**, 430 (1955)
8. F. Wessely, I. Plaichinger, *Chem. Ber.*, **75**, 971 (1942)
9. A. M. Aminov, G. K. Nikonov, *Khim. Prir. Soedin.*, No. 5, 614 (1973)
10. G. F. Henion, A. P. Boisselle, *J. Org. Chem.*, **26**, 725 (1961)
11. R. D. H. Murray, M. M. Ballantyne, K. P. Mathai, *Tetrahedron*, **27**, 1247 (1971)
12. J. Hlubecek, E. Ritchie, W. C. Taylor, *Tetrahedron Letters*, **17**, 1369 (1969)
13. H. D. Schröder, W. Bencze, O. Halpern, H. Schmid, *Chem. Ber.*, **92**, 2238 (1959).

MECHANISM OF PROCESSES ON A PLATINUM ELECTRODE AT HIGH ANODIC POTENTIALS. I. PERCHLORIC ACID

BRANISLAV Ž. NIKOLIĆ, ALEKSANDAR R. DESPIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade

and

RADOSLAV R. ADŽIĆ

Institute of Electrochemistry, ICTM, and Centre of Multidisciplinary Studies,
Belgrade University, YU-11000 Belgrade

(Received 27 December 1979)

The rotating ring-ring electrode was used to study the processes at a platinum electrode at high anodic potentials in solutions of perchloric acid. The outer ring was used to detect the species formed in the reaction at the inner ring. The results show that the adsorption of perchlorate ions follows the reaction of oxygen evolution from water and causes its inhibition. The reaction of adsorbed ClO_4^- at high positive potentials gives the species which are detected at the outer ring. The proposed mechanism of these processes involves a formation of Cl_2O_7 , ClO_2 , and HClO_2 species. This mechanism is partially in agreement with the earlier proposed mechanisms. An enhancement of the hydrogen evolution reaction on platinum under the influence of the species formed at the inner ring has been found and the mechanisms of this effect discussed.

Polarization curves of the Pt electrode in concentrated solutions of HClO_4 , as in H_2SO_4 , show two polarization regions separated by a limiting current¹⁻⁴. The slope of 120 mV at smaller polarizations, corresponds to oxygen evolution from H_2O . There is no consensus as to the nature of the processes at the upper part of the curves. The limiting current is due to adsorption phenomena^{2,5-7}. Beck and Moulton² have assumed the adsorption of ClO_4^- on Pt oxide which is caused by both adsorption and electrostatic forces. Frumkin^{6,7} and Gerovich *et al.*⁵ suggested the possibility that the rise of the potential is due to a progressive covering of the high energy sites for O_2 adsorption during the formation of a multilayer oxide film as the current density is increased. The film may have semiconductor properties at high anodic currents. Veselovskii *et al.*³ and Kasatkin *et al.*⁸ also comment on the change of the nature of the electrode surface.

At the upper part of the curve, above 3 V, a discharge of ClO_4^- occurs. For this reaction Beck and Moulton² agree with the mechanism of Grube and Mayer⁹, which explains the presence of ClO_2 and ClO_3^- in the electrolyte as arising from the decomposition of the ClO_4 radical. Soviet authors^{3,8,10,11} have found evidence of the presence of Cl_2O_7 in agreement with the work of Tsu Yun-tso¹². They have proposed a mechanism which involves the discharge of ClO_4^- with the adsorption of a ClO_4 radical.

The purpose of this work is to gather new information pertinent to the mechanism of these processes by using the rotating ring-ring electrode¹³⁻¹⁶. This

technique appears to be suitable for investigation the processes involving gas evolution.

EXPERIMENTAL

A detailed description of the experimental set up is given elsewhere⁴. The rotating disc consisted of a Teflon body which contained two platinum concentric rings separated by an insulating layer 0.15 mm thick. Potentiostatic and potentiodynamic techniques have been used. The inner ring has been used as the working electrode, while the outer ring was used for the detection of the reaction product and intermediates. The rotation rate for the reported experiments was 2800 rpm. The reference electrode was a saturated calomel electrode. The potentials are given with respect to the standard hydrogen scale. The solutions have been prepared from reagent grade chemicals. („Merck“ and „Carlo Erba“) and triply distilled water. All experiments have been carried out at room temperature.

RESULTS

Figure 1 shows the anodic polarization curves of the Pt electrode in HClO_4 of various concentrations. The curves are in agreement with the data in the literature, showing two slopes separated by a limiting current. At lower polarizations the slope is 130 mV corresponding to the oxygen evolution from water.

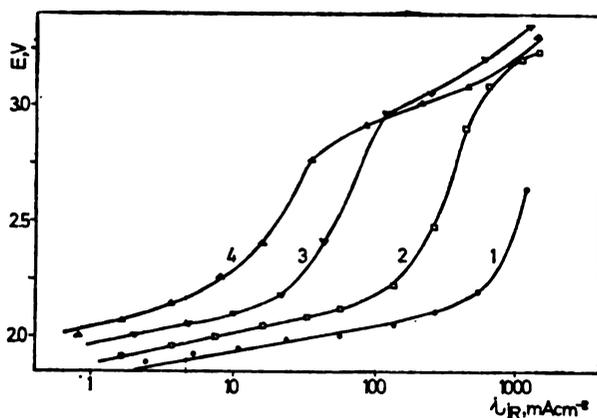


Fig. 1. Polarization curves of the inner Pt ring electrode in HClO_4 of various concentrations: 1 — 1.5 M, 2 — 2.0 M, 3 — 4.2 M, 4 — 6.0 M.

A shift of curves in the lower region to higher overpotentials has been obtained for higher HClO_4 concentrations. This has been ascribed to the change of the activity coefficient of water². The part of the curve above 2.9 V, with a considerably higher slope, is probably some other reaction or oxygen evolution with a different reaction mechanism.

In our experiments the outer ring served for detection of intermediates formed during the reaction at the inner ring. The voltammetry curves of the outer ring, for the current densities which correspond to the part of the curves in Fig. 1 at lower polarizations, are shown in Fig. 2.

The curves reflect the reaction reduction of O_2 which is produced on the inner ring in the lower potential range. This seems to agree with the observations of other authors assuming O_2 evolution from water.

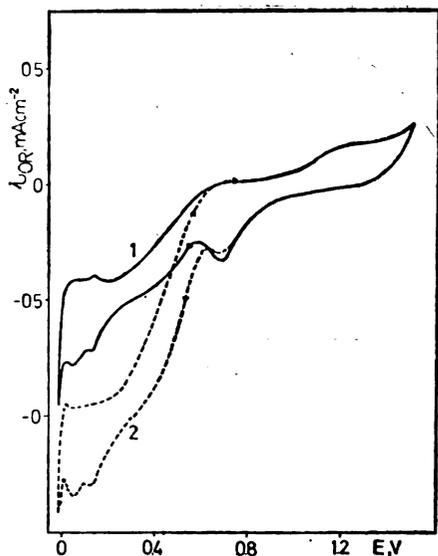


Fig. 2. Cyclic voltammogram of the outer Pt ring electrode ($50 mV s^{-1}$, $2.0 M HClO_4$) as a function of the current density at the inner ring: 1— $1.6 mA cm^{-2}$, 2— $3.6 mA cm^{-2}$

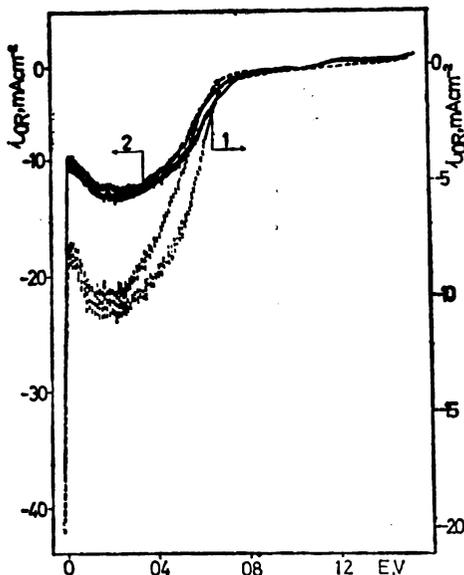


Fig. 3. Cyclic voltammogram of the outer ring ($50 mV s^{-1}$, $2.0 M HClO_4$) as a function of the current density at the inner ring: 1 — $1.14 A cm^{-2}$; 2 — $1.44 A cm^{-2}$.

For the current densities at the inner ring above the limiting current the voltammetry curves of the outer ring are shown in Fig. 3. Under these conditions large oscillations of currents occur. They are caused by vigorous O_2 evolution on the inner ring¹⁶. Besides that, except O_2 reduction, there are two new phenomena on these curves. A striking increase of the cathodic current is seen at potentials close to hydrogen evolution. At potentials above 1.0 V a small increase of anodic current also occurs.

The dependence of the oxygen reduction current, which shows a broad maximum rather than a limiting current plateau (Fig. 3), on the inner ring current is displayed in Fig. 4. The slope of this curve is the collection efficiency factor (see refs 13—15 for details) or the measure of mass transfer from one ring to the other. We have studied the effect of oxygen as well as hydrogen bubbles on the value of the collection efficiency factor¹⁶ and have shown that for the same electrode geometry the collection efficiency factor decreases with the increase of the amount of bubbles, i.e. the inner ring current. A decrease of the collection efficiency factor depends on the system (the nature of the gas, electrolyte, pH, and rotation rate).

If we assume that this system behaves similarly to the one described elsewhere¹⁶ ($1 M NaClO_4$, $pH = 0.7$) with respect to the mass transfer, we can use

the value of the collection efficiency factor found in that work for this system. This is done only to obtain qualitative information on oxygen evolution. The collection efficiency factor acquires a constant value of $\sim 10\%$ at inner ring cur-

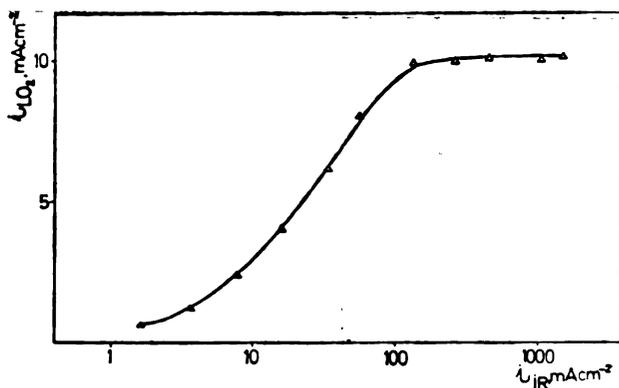


Fig. 4. Limiting current of oxygen reduction (outer ring) as a function of the inner ring current (2.0 M HClO₄)

rents larger than 100 mA cm^{-2} (the value in the absence of gas bubbles is 39%)¹⁶. This suggests that the line in Fig. 4 should continue to rise with a slope of $\sim 10\%$ at current densities larger than 100 mA cm^{-2} . This, however, is not the case (Fig. 4) which means that the current at the inner ring is not only used to produce oxygen but some other species also.

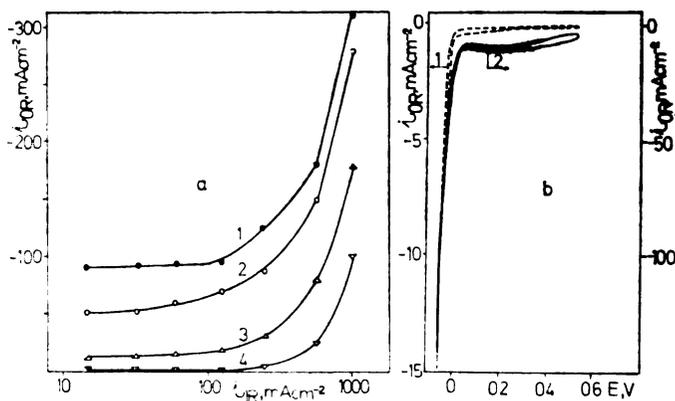


Fig. 5. a) The outer ring current as a function of the inner ring current at constant potentials (1.14 M HClO₄): 1 — -0.070 V ; 2 — -0.050 V ; 3 — -0.030 V ; 4 — -0.010 V .
b) Cyclic voltammogram (50 mV s^{-1} , 6.0 M HClO₄) at the outer ring with no (1) and the current of 1.40 A cm^{-2} (2) at the inner ring.

The current in the hydrogen evolution region is rather difficult to explain. Its dependence on the current at the inner ring for four potentials is given in Fig.

5a. It can be due to a reduction of some other particle or to the increased H_2 evolution current. The first assumption seems to be less acceptable than the latter one, since it is difficult to envisage such a particle in so high a concentration to produce such large current. The difference of hydrogen evolution currents in Fig. 5b, which shows the effect of the inner ring current on the processes at the outer one is almost one order of magnitude.

One has to consider a local change of pH caused by O_2 evolution on the inner ring which may cause an increase of C_{H^+} and a shift of the potential of H_2 evolution to more positive values. This explanation looks more acceptable although it is rather unlikely that the pH can change considerably in the acid solution of these concentrations (1.14—6.0 M).

A semiquantitative analysis of the ring-ring electrode system^{4,17} shows that the current of the outer ring is proportional to the current of the inner ring while it is inversely proportional to the diffusion limiting current of hydrogen evolution. The geometry of the system enters the expression for the concentration of the reactant at the outer ring to the one third power

$$(C_{H^+})_{OR} = C_{H^+} \left\{ 1 + \frac{i}{i_D} \left(\frac{(r_1 - r_0)^3}{(r_2 - r_1)(r_3 - r_2)} \right)^{1/3} \right\} \quad (1)$$

where r_0 is the inner and r_1 the outer diameter of the inner ring, while r_2 and r_3 represent the same respectively for the outer ring.

For our electrode system the geometry factor in expression (1) is 1.8. A sharp increase of the current at the outer ring occurs at the inner ring current which is 10 times smaller than the hydrogen diffusion limiting current⁴. This means that the change of C_{H^+} can only be 18% which shifts the H_2 evolution by ~ 4 mV in the positive direction. This shift can not account for the currents seen in Figs 3 and 4. A possible explanation of this current might be a catalytic effect of some particle produced on the inner ring on the H_2 evolution reaction.

Fig. 6 shows the voltammograms on the outer ring in the range of potentials more positive than 0.8 V as a function of the inner ring currents. It is seen that the outer ring current changes the sign depending on the outer ring potential and the current at the inner ring.

It is possible that the process at the inner ring generates two new species which can be oxidized or reduced at these potentials and the current is a sum of the two currents. Another possibility is a formation of one species with redox behaviour.

A more detailed study of these currents on the Pt electrode is prevented by oxide formation on Pt, whose current is difficult to evaluate, as to separate it from the intermediate formation current. Gold is more suitable for such a study, because it is oxidized at much more positive potentials.

Fig. 7. shows voltammetry curves of the Au outer ring obtained in solution saturated with N_2 , and in the absence and presence of anodic processes at the inner ring. An increase of the current at the inner ring causes a considerable increase of the currents which coincides with the oxide formation on Au. The current of gold oxide reduction remains approximately constant, although the po-

sition of the peak somewhat varies. This clearly shows that the anodic process on the inner ring forms species which reach the outer ring.

The species which is oxidized at high anodic potentials appears at currents on the inner ring higher than 70 mA cm^{-2} which correspond to the region of limiting current and higher polarizations in Fig. 1.

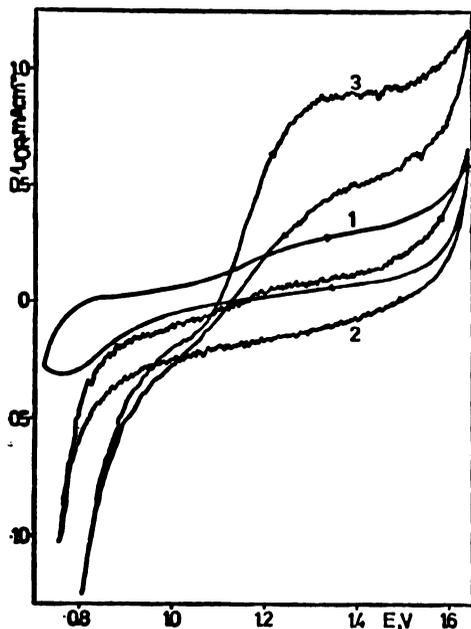


Fig. 6. Cyclic voltammogram of the outer ring at higher polarizations (50 mV s^{-1} , 6.0 M HClO_4): 1 — no current at the inner ring; 2 — 224 mA cm^{-2} and 3 — 1.20 A cm^{-2} current density at the inner ring.

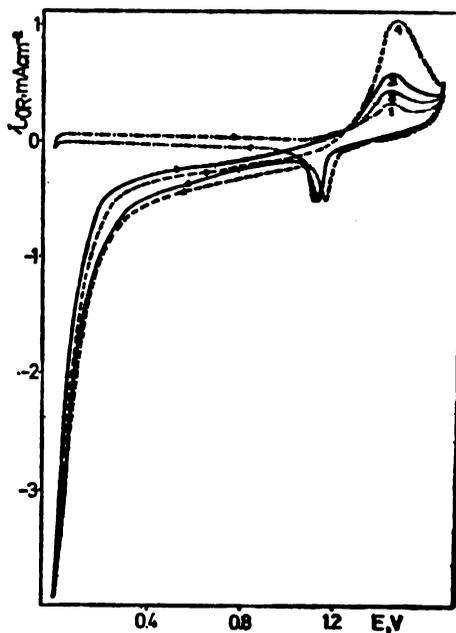


Fig. 7. Cyclic voltammogram of the outer Au ring electrode (50 mV s^{-1} , 4.2 M HClO_4) as a function of the inner ring current: 1 — 0 (N_2 atmosphere); 2 — 120 mA cm^{-2} , 3 — 600 mA cm^{-2} , 4 — 1.20 A cm^{-2} .

This is in agreement with the results obtained with Pt.

Cyclic voltammetry at the inner ring offers some additional information on these processes. Fig. 8 shows such a curve in the potential range from 0 to 3.0 V . After the oxide formation the anodic oxygen evolution commences at $\sim 1.75 \text{ V}$. In the potential region where the limiting current is observed by steady-state measurements (Fig. 1), two peaks, or a peak and a shoulder are seen in the voltammetry curve. They appear under a wide range of experimental conditions (concentration of HClO_4 , sweep rate and rotation rate). Shimonis *et al.*¹⁸ have also found two peaks, while Frumkin^{6,7} has analysed the curve with one peak. He ascribed the peak to the adsorption of the perchlorate anion. After these peaks a large increase of the current appears at $\sim 2.8 \text{ V}$, which corresponds to the reaction of ClO_4^- or eventually to further O_2 evolution.

No reduction process is seen in this potential range indicating irreversibility of these processes.

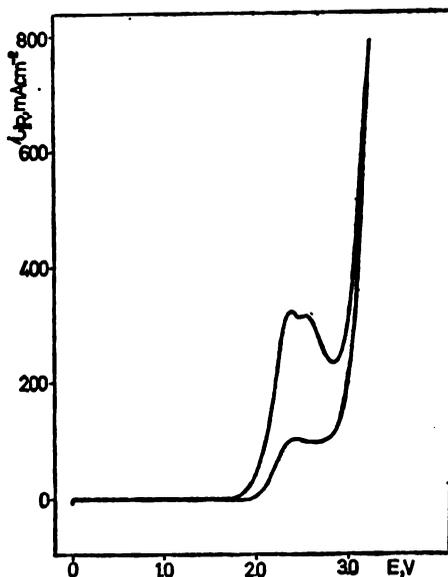


Fig. 8. Cyclic voltammogram of the inner Pt ring electrode (50 mV s^{-1} , 4.6 M HClO_4).

DISCUSSION

There are two mechanisms proposed so far for the anodic reaction of perchlorate ions. The increase of polarization of the Pt electrode is explained by some authors by the adsorption of ClO_4^- ^{2,6,7,19}, as mentioned in the introduction, while others assume adsorption of a radical, i.e. the species formed by the discharging of ClO_4^- .

Our ring-ring measurements show that the quantity of O_2 produced on the inner ring is not proportional to the total current at that ring. This means, that the O_2 evolution is inhibited in some way at higher inner ring currents, and that the other processes take place at those conditions. The reason of this inhibition might be the adsorption of ClO_4^- or ClO_4 , or just consumption of O_2 in the formation of some chloro-oxygen species.

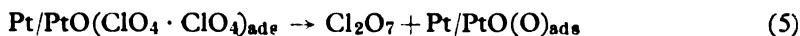
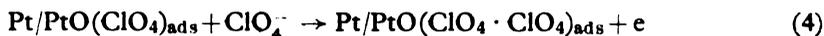
The shape of the voltammogram in Fig. 8 can be interpreted in the following way. The current of oxygen evolution is gradually inhibited by the adsorption of ClO_4^- which causes the appearance of the first peak. The nature of the second peak (or shoulder) is not clear. It might be caused by the oxidation of ClO_4^- to ClO_4 . Further inhibition of O_2 evolution is caused by the adsorption of ClO_4 .

Those processes that we propose as a beginning of the ClO_4^- anodic reaction can be represented by the following equations:

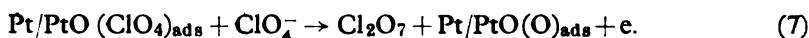


The nature of the large increase in the current at 2.8 V can not be explained in a simple way. There are two mechanisms proposed in the literature for this reaction. Veselovskii *et al.*^{3,8,10,11} assumed the formation of Cl_2O_7 by dimerization of adsorbed ClO_4 .

We can accept that the reactions (2) and (3) which we propose, can be followed by a part of the mechanism given by Veselovskii *et al.*:



The same authors however, permit the formation of Cl_2O_7 by the electrochemical desorption of the ClO_4 radical:

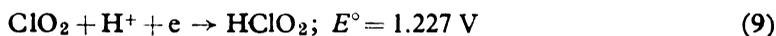


We accept that Cl_2O_7 can be formed in the electrochemical reaction of adsorbed ClO_4^- or ClO_4 , but our results (Figs 6 and 7) indicate the presence of some species which can be oxidized (on the outer ring). This is the reason why we accept a part of the mechanism, proposed by Grube and Mayer⁹. Their mechanism has been accepted by Beck and Moulton². In a separate step of this mechanism a formation of ClO_2 from adsorbed ClO_4 has been proposed:



This means that at high anodic potentials, above 3V, reactions (2) and (3) are followed by two parallel processes, the electrochemical reaction (4) to (6) or (7), and the chemical reaction (8).

Figs 6 and 7, which represent the monitoring of intermediates by cycling the potential of the outer ring, can be explained if one assumes the formation of ClO_2 on the inner ring. This species can be reduced and oxidized in the corresponding potential region:



These reactions can account for the currents seen in Figs 6 and 7.

The reaction (9) contributes to the reduction current at potentials more positive than oxide (or O_2) reduction (Fig. 6). The reaction (10) contributes to the large increase at the anodic charge in Figs. 6 and 7.

The anodic reaction on gold (Fig. 7) occurs at higher potentials than on Pt which may be due to the difference in the catalytic activity of the two metals.

The formation of ozone has been detected at high anodic potentials, but the yield of this reaction is rather low². This species can also be reduced, before the O_2 reduction becomes appreciable, and this current adds up to the current of ClO_2 reduction. Our technique does not allow the distinction between these two currents.

The catalysis of hydrogen evolution on the outer ring electrode by the species produced at the inner ring is the most striking result of this work. It appears rather

difficult to explain this catalysis. There are several possible explanations which are discussed below.

1. The catalysis may be caused by a trivial „cleaning“ of the electrode surface by the oxygen-containing species which might oxidize various organic molecules which could be present in trace amounts and adsorbed at the surface. It is unlikely, however, that the organics, oxidized by the oxide formation on Pt at the anodic end of the potential excursion and by the oxygen-containing species at the cathodic end, can re-adsorb so fast to cover the surface under the conditions of a relatively fast potential sweep.

2. The effect may be due to a change of the double layer structure caused by a specific adsorption of Cl^- which, in turn, would considerably increase the concentration of H^+ in the outer Helmholtz plane. The appearance of Cl^- at the inner ring is unlikely at these potentials. It may eventually appear as a product of a reduction, or as some chlorine-oxygen compound at the outer ring. This assumption could not be checked with these experimental techniques, although it is very acceptable. As a product of a series of reactions which are likely to occur in this broad potential range Cl^- may appear.

3. A third possibility is that some species, adsorbed at the electrode surface, increases the rate of the recombination of two hydrogen adatoms giving H_2 . Such a species could easily be HClO_2 , which can be formed from ClO_2 by reaction (9).

The $\text{Cl}-\text{O}$ bonds in ClO_2^- have an equal length (0.157 nm, bond angle 110.5°) which indicates a resonant stabilization of the structure²⁰. That suggests that with respect to the hydrogen atoms both oxygen atoms behave identically. Although adsorbed ClO_2 decreases the surface area for H_2 evolution, the change in the free energy of hydrogen adsorption can more than compensate this decrease and cause the catalysis of the reaction. This effect can be envisaged in the following way. When HClO_2 is situated between two hydrogen adatoms the hydrogen atom can be „shared“ by two oxygen atoms in this situation. In other words, hydrogen from one oxygen atom and the closest hydrogen adatom can interact. The second oxygen atom attracts the closest hydrogen adatom and in such dynamic equilibrium H_2 is evolved by moving from one end of the HClO_2 molecule to the other.

Acknowledgement. The authors are indebted to the Research Fund of the Socialist Republic of Serbia, Belgrade, for financial support of this work.

ИЗВОД

МЕХАНИЗАМ ПРОЦЕСА НА ПЛАТИНИ НА ВИСОКИМ АНОДНИМ ПОТЕНЦИЈАЛИМА. I. ПЕРХЛОРНА КИСЕЛИНА

БРАНИСЛАВ Ж. НИКОЛИЋ, РАДОСЛАВ Р. АЏИЋ* и АЛЕКСАНДАР Р. ДЕСПИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, 11001 Београд,
* Институт за електрохемију ИХТМ и Центар за мултидисциплинарне студије
Универзитета у Београду, 11000 Београд

Циљ рада је био да се применом ротирајуће прстен-прстен електроде анализирају електрохемијски процеси на платинској електроди на високим анодним потенцијалима у раствору перхлорне киселине. Унутрашњи прстен служио је као радна електрода а на спољашњем су детектовани производи и интермедијари испитиване реакције. Резултати показују да адсорпција перхлоратног јона следи реакцију издвајања кисеоника из воде и инхибира је. Реакција адсорбованог ClO_4^- на високим позитивним потенцијалима даје честице које су детектоване на спољнем прстену. Предложен је механизам ових процеса који укључују формирање честица Cl_2O_7 , ClO_2 и HClO_2 . Овај механизам је делимично сагласан са раније предложеним механизмима. Установљено је убрзавање издвајања водоника на платини дејством честица насталих на унутрашњем прстену. Дата су могућа објашњења овог ефекта.

(Примљено 27. децембра 1979)

REFERENCES

1. R. I. Kaganovich, M. A. Gerovich, E. Kh., Enikiev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **108**, 107 (1956)
2. T. R. Beck, R. W. Moulton, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 247 (1956)
3. V. I. Veselovskii, A. A. Rakov, E. V. Kasatkin, A. A. Yakovleva, in „*Adsorptsiya i dvoinoi elektricheskii sloi v elektrokhemii*“, red. A. N. Frumkin i B. B. Damaskin, Izd. „Nauka“, Moscow 1972, p. 132
4. B. Ž. Nikolić, *Doctoral Thesis*, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, 1977
5. M. A. Gerovich, R. I. Kaganovich, V. A. Vergelsov, L. N. Gorokhov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **114**, 1049 (1957)
6. A. N. Frumkin, *Proc. 9th Meeting CITCE*, Butterworths, London 1959, p. 396
7. A. N. Frumkin, *Electrochim. Acta*, **5**, 265 (1961)
8. E. V. Kasatkin, K. I. Rozental, A. A. Yakovleva, V. I. Veselovskii, *Elektrokhemija*, **5**, 139 (1969)
9. G. Grube, K. N. Mayer, *Z. Elektrochem.*, **43**, 859 (1937)
10. E. V. Kasatkin, A. A. Rakov, V. I. Veselovskii, *Elektrokhemija*, **3**, 1034 (1967)
11. E. V. Kasatkin, K. I. Rozental, V. I. Veselovskii, *Ibid.*, **4**, 1402 (1968)
12. Tsu Yun-tsaio, in „*Osnovnye voprosy sovremenoi teoreticheskoi elektrokhemii*“, red. A. N. Frumkin, Izd. „Mir“, Moscow 1965, p. 335
13. I. V. Kadija, *Doctoral Thesis*, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, 1973
14. V. Yu. Filinovskii, I. V. Kadija, B. Ž. Nikolić, M. B. Nakić, *J. Electroanal. Chem.*, **54**, 39 (1974)
15. V. Yu. Filinovskii, I. V. Kadija, B. Nikolić, *Elektrokhemija*, **10**, 297 (1974)
16. I. V. Kadija, B. Ž. Nikolić, A. R. Despić, *J. Electroanal. Chem.*, **57**, 35 (1974)
17. V. Yu. Filinovskii, Private communication
18. I. V. Shimonis, A. A. Rakov, V. I. Veselovskii, *Elektrokhemija*, **6**, 163 (1970)
19. P. Delahay, „*Double Layer and Electrode Kinetics*“, Intersc. Publ, New York 1965, Chapter 10
20. A. F. Wells, „*Structural Inorganic Chemistry*“, Oxford University Press, London 1962, Chapter VIII.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF Co(II) AT A PLATINUM ELECTRODE IN AQUEOUS SOLUTIONS

MILJAN G. PJEŠČIĆ

Faculty of Engineering, Titograd University, YU-81000 Titograd

and

DRAGICA M. MINIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade
University, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade*

(Received 9 November 1979)

The electrochemical behaviour of Co(II) at a platinum electrode in aqueous sulphate solutions was investigated. It was found that in the pH interval of 4.3 to 8.1 the cobalt is in the form of the $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ ion which is being irreversibly reduced to Co at the electrode. Kinetic parameters and the mechanism of reduction were deduced from results of polarographic, cyclic voltammetric, and chronopotentiometric analyses.

The electrochemical behaviour of Co(II) at a mercury electrode in aqueous solutions has been investigated rather extensively¹⁻³. It has been shown that well defined polarographic waves of Co(II) proportional to concentration are obtained. In papers⁴⁻⁸ the prewave due to the reduction of the $\text{Co}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ion at potentials more positive than that of the reduction of the $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ ion was explained, while in paper⁹ the electrochemical behaviour of Co(II) at a mercury electrode in aqueous solutions was studied in detail with special reference to the prewave. In the above mentioned works use was made of a platinum electrode as of a working one, hence the aim of this work was to investigate in parallel the cathodic and anodic processes of the Co(II) ion in sulphate aqueous solutions.

EXPERIMENTAL

Measurements were made on a Polarographic analyzer 174A, with an Omnigraphic Houston recorder 2000 and a Potentiostat BC 1200. The Working electrode was a platinum electrode of a surface area of 0.066 cm^2 , the reference electrode was a calomel saturated electrode while the accessory (counter) electrode was a platinum electrode. Use was made of a pH-meter pHM61, Radiometer (Copenhagen). The solution was prepared by dissolving $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ of analytical grade. The pH was adjusted with H_2SO_4 and NaOH . The ionic strength was 1.5 and was adjusted with Na_2SO_4 . The experiments were carried out at room temperature ($25 \pm 2^\circ \text{C}$). The kinetic parameters were calculated with respect to the normal cobalt potential (-0.27 V).

RESULTS

Voltammograms were recorded within the pH range 4.3—8.1 (Fig. 1). At $\text{pH} < 4.3$ the reduction of the Co(II) ion is overlapped by that of hydrogen, hence

the cobalt peak is not seen. At $\text{pH} > 8.1$ the concentration of electroactive cobalt is very low, because almost all of the cobalt is in the form of a precipitate, so that the dissolved cobalt is difficult to detect.

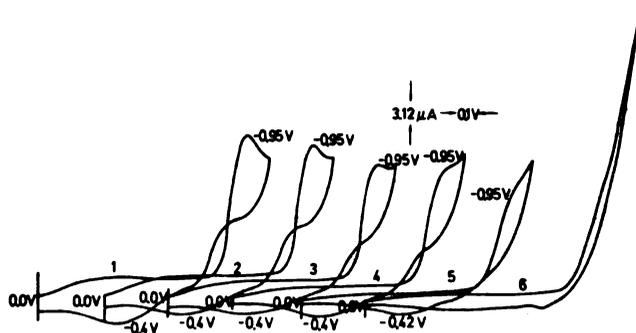


Fig. 1. Voltammograms of the $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ ion at different pH ranging from 4.3 to 8.1; $V = 20 \text{ mV s}^{-1}$

In the range $4.3 < \text{pH} < 8.1$ well defined cyclic voltammograms of the reduction of the $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ complex are obtained. According to the literature¹⁰, this complex is the only present ion species of divalent cobalt. At high polarization, rates (Fig. 2) a small prewave is observed, the existence of which was stated also in literature and explained to be due to the presence of small quantities of the hydroxo complex, i.e. the $\text{Co}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_m^{2+}$ ion⁹.

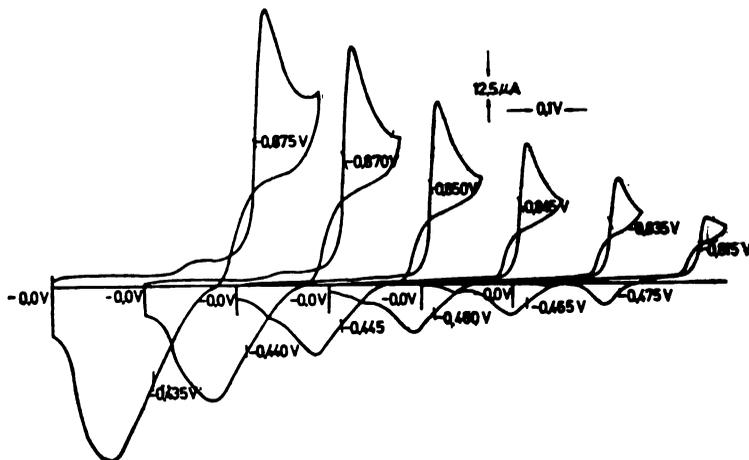


Fig. 2. Voltammograms of the $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ ion recorded at different polarization rates: 2, 5, 10, 20, 50, and 100 mV s^{-1}

By an analysis of the cyclic voltammograms obtained at different polarization rates (Fig. 2), i.e. from the slope of the straight lines $\log i_{p,c}$ and $\log i_{p,a}$, according to the half-wave potential, the transfer coefficients $\alpha_- = 0.63$ and $\alpha_+ = 1.40$ were determined for the cathodic and anodic processes (Fig. 3).

Also the voltammograms of the $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ ion at a platinum electrode were recorded (Fig. 4) and the straight lines $i_{p,c}$ and $i_{p,a}$ were drawn as a function of the cobalt concentration. The height of the peak of the cathodic and anodic processes increases linearly with the increase of the cobalt concentration in the

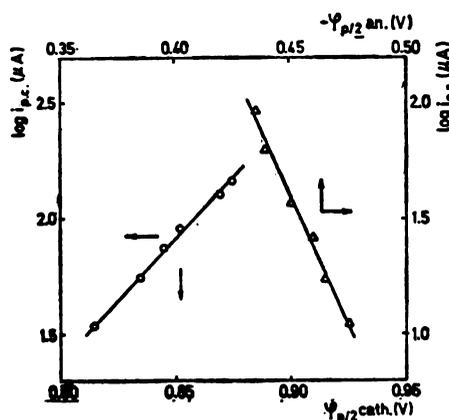


Fig. 3. Current of the peak of the cathodic process $i_{p,c}$ and of the anodic process $i_{p,a}$ with respect to the potentials of half-peaks $\psi_{p,c}$ and $\psi_{p,a}$, according to Fig. 2

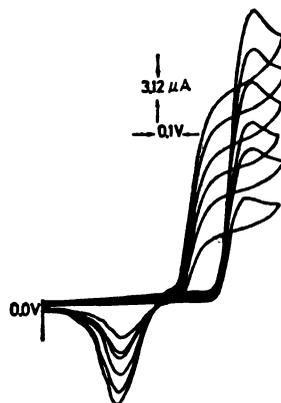
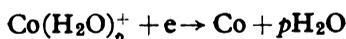
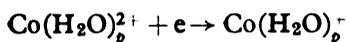
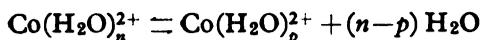


Fig. 4. Voltammograms of the $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ ion at different Co concentrations in solution ranging from 0.025 to 0.0375 M

solution. From chronopotentiometric results, according to which the ratio of $i\tau^{1/2}$ to i is a straight line with a negative slope, it follows that the electroactive species arises from the chemical reaction preceding the reduction. Hence the over-all process in this pH range in the layer adjacent to the electrode and at the electrode may be presented by the following most probable reaction scheme:



The process of oxidation of Co to the $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ ion, where the second step, i.e. the step of oxidation of the Co^+ ion to $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ is a slow step, proceeds at the anode.

Using the expression:

$$\log k = \frac{\alpha \pm F}{2.3 RT} (\psi_{p/2} - \psi^\circ) + \log [(DV\alpha \pm F)/RT]^{1/2} - 0.460,$$

the rate constants $k = 7.9 \times 10^{-10} \text{ cm s}^{-1}$ and $k = 1.4 \times 10^{-9} \text{ cm s}^{-1}$ were determined for the cathodic and anodic processes, respectively.

DISCUSSION

The mechanism of the reduction of the cobalt ion at the platinum electrode, as well as that of oxidation, are proposed according to diagnostic criteria^{11,12}. According to these criteria, the first step is a slow one, if the slope of the straight line $\log i_p = f(\varphi_p)$ is 120 mV, and if it is 40 mV the second step is a slow one. From our results it follows that this slope for the reduction process is 95 mV, while for the oxidation process it is 43 mV.

From the equation^{11,12}

$$\alpha_- = \beta z_d + z' / \mu_d,$$

where β is the symmetry coefficient, z_d is the number of electrons exchanging in the slow step, z' is the number of electrons exchanging before the slow step, and μ_d is the stoichiometric coefficient, it follows that $z = 1$, $z' = 0$, because $\beta = 0.5$, $\mu_d = 0$ and $\alpha_- = 0.63$.

ИЗВОД

ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ПОНАШАЊЕ Co(II)
НА ПЛАТИНСКОЈ ЕЛЕКТРОДИ У ВОДЕНИМ РАСТВОРИМА

МИЉАН Г. ПЈЕШЧИЋ и ДРАГИЦА М. МИНИЋ

Технички факултет, Титоград и Природно-математички факултет, Београд

Испитано је електрохемијско понашање Co(II) на платинској електроди у воденим сулфатним растворима. Утврђено је да се у интервалу $4,3 < \text{pH} < 8,1$ Co(II) налази углавном у облику $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ јона који се на платинској електроди редукује иреверзибилно до Co. Применом поларографске, цикличноволтметријске и хронопотенциометријске методе анализе одређени су кинетички параметри електродног процеса и постављен механизам редукације.

(Примљено 9. новембра 1979)

REFERENCES

1. R. S. Young, „Cobalt, its Chemistry, Metallurgy and Uses“, Reinhold, New York 1960
2. W. D. Beaver, L. E. Treourrow, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4556 (1953)
3. H. Taube, H. Mayers, *Ibid.*, **76**, 2103 (1964)
4. R. Brdička, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **2**, 389, 545 (1930); **3**, 398 (1931)
5. I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, „Polarography“, Interscience, New York — London, 1952, p. 480
6. P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1190 (1953)
7. E. T. Verdier, M. G. Baptist, *J. Electroanal. Chem.*, **10**, 42 (1965)
8. H. Dams, *Ibid.*, **8**, 5 (1964)
9. M. G. Pješčić, D. M. Minić, Work reported at the 6th Yugoslav Symposium on Electrochemistry, Dubrovnik, June 4—9, 1979
10. S. Chlamberk, *J. Chem. Soc.*, **74**, 5057 (1952)
11. A. R. Despić, *Glas SANU, Od. priv. mat. nauka*, **226**, 32 (1972)
12. A. R. Despić, D. B. Šepa, *Ibid.*, **282**, 34 (1972).

BOND DISSOCIATION ENERGIES IN THE CS₂ MOLECULE FROM MASS SPECTROMETRIC ELECTRON IMPACT STUDIES

KIRO F. ZMBOV, MIODRAG MILETIĆ, and MIOMIR VELJKOVIĆ

*Laboratory of Physical Chemistry, The Boris Kidrič Institute
of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, YU-11001, Belgrade*

(Received 10 December 1979)

The dissociative ionization of carbon disulphide under electron impact has been studied by a mass spectrometer. The appearance potentials of CS⁺ and S⁺ fragment ions have been measured and interpreted in terms of possible fragmentation mechanisms. The results are used to determine the (SC-S) and (C-S) bond dissociation energies.

Although the CS₂ molecule has been studied extensively by a variety of methods, the bond dissociation energies in this molecule are considerably more uncertain than one would expect. This uncertainty is mostly caused by the large discrepancy in the published values for the heat of formation of the gaseous CS radical, with recent determinations ranging from 134 up to 293 kJ/mol.

The JANAF Tables¹ give a value of 226.8 ± 1.2 kJ/mol for the heat of formation of CS(g), which corresponds to the bond dissociation energy $D_0^0(\text{CS}) = 760.6$ kJ, based on several indirect measurements. From the analysis of the chemiluminescence of CS₂ and COS reactions with metastable rare gas atoms, Taylor² proposed a value of $\Delta H_f^0(\text{CS}) = 219.7$ kJ/mol, while Hildenbrand³ obtained 289.5 ± 8.4 kJ/mol from the thermochemical study of the equilibrium reaction



Foton impact studies⁴ yielded a value of 269.4 kJ/mol, while electron impact^{5,6} gave $\Delta H_f^0(\text{CS}) = 218.4$ kJ/mol. Recent dissociative electron attachment studies in COS⁷ and of the dissociative ionization of CS₂ under electron impact⁸ reported the lowest data of 133.8 kJ/mol and 142.3 ± 25.1 kJ/mol, respectively, for the heat of formation of CS, but these were later revised⁹ by the same group to a much higher value of 282.4 kJ/mol. The potentially most precise value of $D(\text{CS}) = 714.0 \pm 1.9$ kJ, which is equivalent to $\Delta H_f^0(\text{CS}) = 271.8 \pm 1.9$ kJ/mol, was obtained in recent photoionization studies of CS₂¹⁰.

In the work reported here, the dissociative ionization of CS₂ was studied by mass spectrometry and the appearance potentials of CS⁺ and S⁺ ions were measured and interpreted with the aim of resolving this discrepancy.

EXPERIMENTAL

The measurements were made on a 20 cm radius of curvature, 90° — magnetic deflection mass spectrometer¹¹, equipped with a Nier-type ion source modified to accommodate a trochoidal electron velocity selector¹².

A schematic diagram of the ion source with the trochoidal electron velocity selector is shown in Fig. 1.

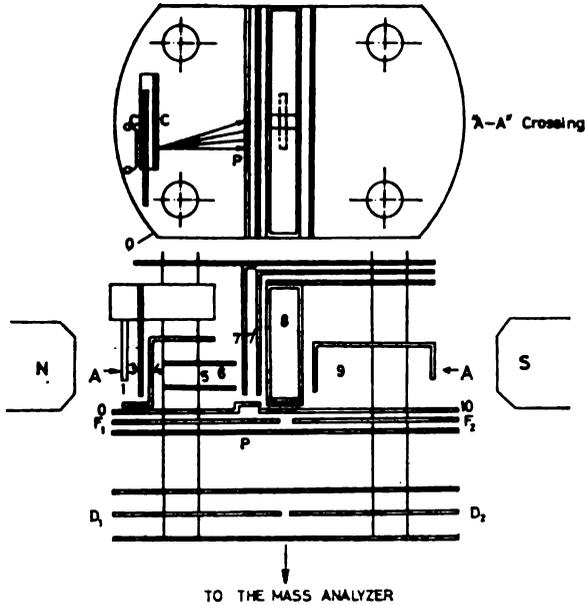


Fig. 1. The ion source with the trochoidal electron velocity selector

The electrons emitted from a heated tungsten filament (1) are accelerated and collimated by electrodes (3) and (4) and then decelerated and dispersed in the analyser part of the selector, which consists of two parallel plates (5) and (6), with a homogeneous electric field between them. The next two electrodes (7) and (7') have apertures 1 mm in diameter, with the centre axis at a distance of 4 mm from the axis of the incoming electron beam. The magnetic field is 100 Gauss.

The electrode structure of the electron velocity selector and the collision chamber of the ion source were shielded, and the shield was kept at the potential of the filament in order to prevent penetration of the electrostatic field in the region of the selector.

The carbon disulphide sample was prepared from commercial CS_2 by repeated extraction with Hg and P_2O_5 , followed by fractional distillation.

RESULTS AND DISCUSSION

The performance tests of the electron velocity selector - mass spectrometer system were made by measuring the energy spread of the monochromatized electron beam by retarding potential analysis.

A typical electron beam retarding curve and its derivative is shown on Fig. 2.

The performance tests showed that with this arrangement one can obtain electron beam intensities of 10^{-8} to 10^{-9} A and energy half-widths of the order of 50 to 80 meV.

The relative abundances of CS₂⁺, CS⁺, S⁺, and C⁺ ions obtained by the impact of electrons of 70 eV are in accordance with previous mass spectrometric

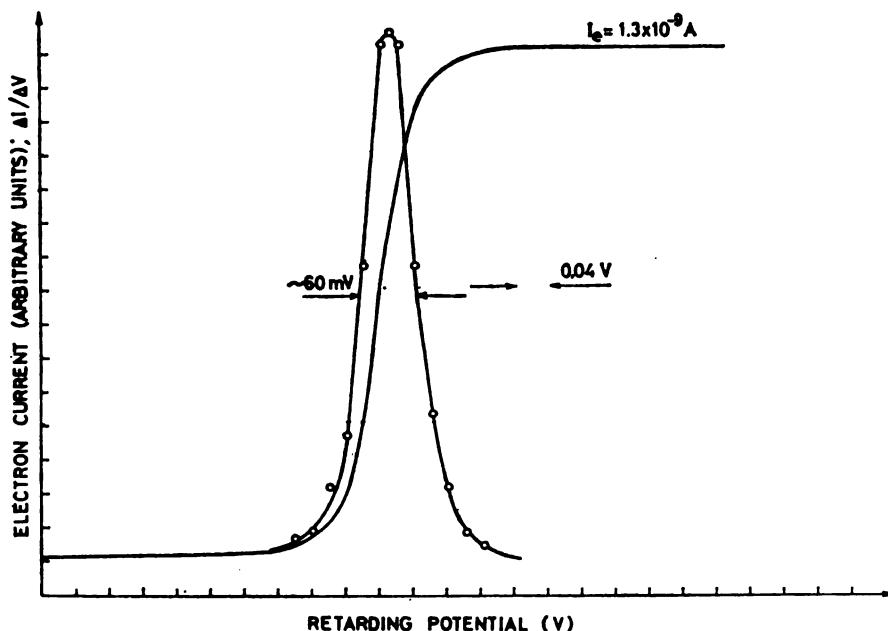
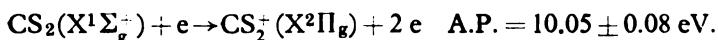


Fig. 2. The retarding curve of the monochromatized electron beam

results under the same conditions. The ionization efficiency curves of these ions are shown in Fig. 3. The ionization efficiency curve of Ar⁺ is also included to serve in the calibration of the electron energy scale.

CS₂⁺/CS₂

The first threshold in the ionization efficiency curve of the CS₂⁺ ion is at 10.05 ± 0.08 eV, which corresponds to the vertical ionization potential of the CS₂ molecule from its ground state to the ground state of the CS₂⁺ ion:



This value is in excellent agreement with previous electron and photon impact data^{10,15,16}.

The breaks in the ionization efficiency curve of CS₂⁺ at 0.4 eV, 1.20 eV and 1.61 eV above the threshold have been observed previously and were attributed to autoionization processes and optically forbidden transitions in the CS₂ molecule.

CS⁺/CS₂

The first threshold in the ionization efficiency curve of CS⁺, at 14.10 eV corresponds to an ion pair formation process



The second threshold at 15.30 eV is probably due to a similar ion pair process with the fragments at different energy states.

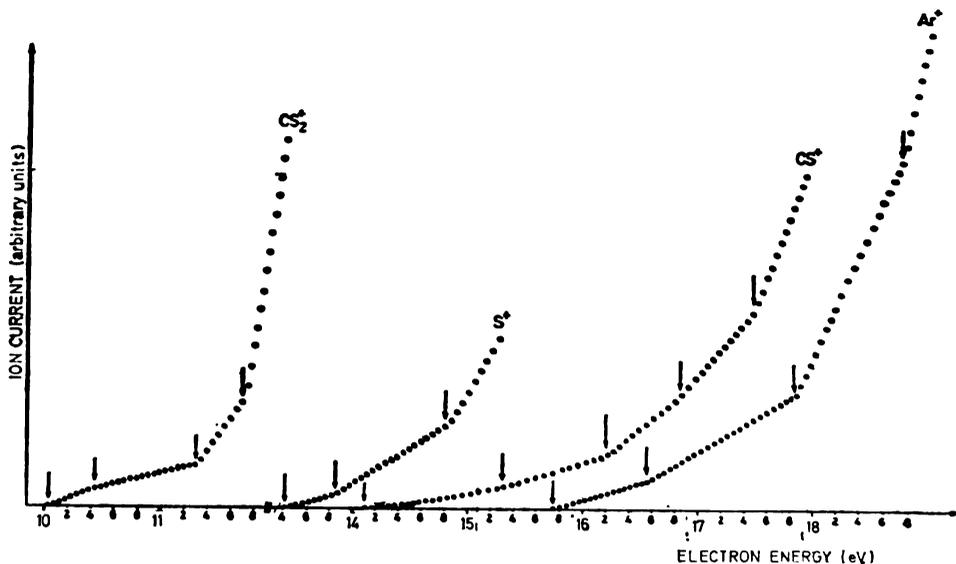


Fig. 3. Ionization efficiency curves of CS_2^+ , CS^+ and S^+ ions

The next break occurs at 16.20 eV, 2.1 eV above the first one, this energy difference being equal to the electron affinity of the sulphur atom ($2.0772 \pm 0.0005 \text{ eV}^{17}$).

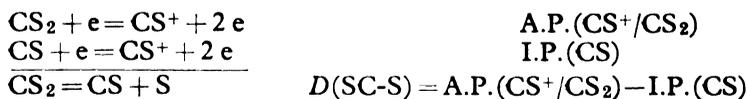
S^+/CS_2

The occurrence of the first threshold at 13.40 eV is unexpected and was explained by the interference of O_2^+ ions of the same mass as the S^+ ion.

The most important break in the ionization efficiency curve of S^+ is at 14.80 eV, which could be interpreted by the dissociative ionization of CS_2 .

Bond dissociation energies. The appearance potential data can be used to calculate the bond dissociation energies in the CS_2 molecule.

The (SC-S) bond energy can be derived by considering the processes:



The most reliable value for $\text{A.P.}(\text{CS}^+/\text{CS}_2)$ is the one at 16.85 eV, which corresponds to the process of formation of $\text{CS}(\text{X}^2\Sigma^+) + \text{S}(\text{D}_g)$ from CS_2 in its ground state. When corrected for the energy of the transition $\text{S}(\text{D}_g) \rightarrow \text{S}(\text{P}_g)$, $E = 1.14 \text{ eV}^{18}$, we obtain for the process involving all the participants in their ground states:



With this value and the known ionization potential of CS, $I.P.(CS) = 11.33 \pm 0.02 \text{ eV}^{19}$, we obtain

$$D(SC-S) = 4.48 \pm 0.08 \text{ eV} (422.7 \pm 7.7 \text{ kJ}).$$

This value, combined with the available data for $\Delta H_f^0(CS_2) = 117.07 \pm 0.79 \text{ kJ/mol}^1$, and $\Delta H_f^0(S) = 265.03 \pm 1.9 \text{ kJ/mol}^1$, yields the heat of formation of CS(g), $\Delta H_f^0(CS) = 265.0 \pm 7.7 \text{ kJ/mol}$, which corresponds to the dissociation energy, $D_0^0(CS) = 720.9 \pm 7.7 \text{ kJ}$.

Another route for determining $D(SC-S)$ and $D(CS)$ employs the processes



The value of $A.P.(S^+/CS_2) = 14.80 \pm 0.08 \text{ eV}$ corresponds to a process involving participants in their ground states. When combined with the known ionization potential of the sulphur atom, $I.P.(S) = 10.360 \pm 0.0001 \text{ eV}^1$ and the already quoted heats of formation of CS₂ and S, it leads to $D_0^0(SC-S) = 4.44 \text{ eV} (428.4 \pm 7.7 \text{ kJ})$, and $\Delta H_f^0(CS) = 270.8 \pm 7.7 \text{ kJ/mol}$, or $D_0^0(CS) = 715.1 \pm 7.7 \text{ kJ}$.

The dissociation energies obtained from CS⁺ and S⁺ ionization efficiency curves are in very good mutual agreement. The mean value of the heat of formation of CS, $\Delta H_f^0(CS) = 267.9 \pm 7.7 \text{ kJ/mol}$ obtained in the present work can be compared to the recent mass spectrometric photoionization data of Drowart *et al.*¹⁰, $\Delta H_f^0(CS) = 271.8 \pm 2.9 \text{ kJ/mol}$, or to the new electron impact results of Hubin-Franskin *et al.*⁹, of $282.4 \pm 8.4 \text{ kJ/mol}$, and the thermochemical value³ of $289.5 \pm 8.4 \text{ kJ/mol}$. The present dissociation energy of CS is also in accord with Gaydon's¹⁹ selected value $D_0^0(CS) = 732 \pm 50 \text{ kJ}$.

Acknowledgment. The authors are indebted to M. Matic from this Laboratory for the purification of CS₂.

ИЗВОД

ЕНЕРГИЈЕ ДИСОЦИЈАЦИЈЕ ВЕЗА У МОЛЕКУЛУ CS₂ ИЗ МАСЕНО-СПЕКТРОМЕТРИЈСКИХ СТУДИЈА ЕЛЕКТРОНСКИХ СУДАРА

КИРО Ф. ЗМБОВ, МИОДРАГ МИЛЕТИЋ И МИОМИР ВЕЉКОВИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, б. бр. 522, 11001 Београд

Дисоцијативна јонизација карбон-дисулфида под утицајем електронских судара изучавана је помоћу спектрометра масе. Измерени су потенцијали појављивања фрагментних јона CS⁺ и S⁺ и размотрени су могућни механизми фрагментације. Из резултата мерења добивене су енергије дисоцијације. За везу SC-S она износи $422,7 \pm 7,7 \text{ kJ}$ а за везу C-S $720,9 \pm 7,7 \text{ kJ}$.

(Примљено 10. децембра 1979)

REFERENCES

1. *JANAF Thermochemical Tables*, D. R. Stull, Ed., 2nd Edition, NSRDS, National Bureau of Standards, Washington, D. C. 1971
2. G. W. Taylor, *J. Phys. Chem.*, **77**, 124 (1973)
3. D. L. Hildenbrand, *Chem. Phys. Letters*, **15**, 379 (1972)
4. V. H. Diebeler, J. A. Walker, *J. Opt. Soc. Amer.*, **57**, 1007 (1967)
5. H. D. Smyth, J. P. Blewett, *Phys. Rev.*, **46**, 276 (1934)
6. L. P. Blanchard, P. le Goff, *Can. J. Chem.*, **35**, 89 (1957)
7. M.-J. Hubin-Franskin, J. Katihabwa, J. E. Collin, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **20**, 285 (1976).
8. M.-J. Hubin-Franskin, R. Loch, J. Katihabwa, *Chem. Phys. Letters*, **37**, 488 (1976)
9. M.-J. Hubin-Franskin, D. Huard, P. Marmet, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **27**, 263 (1978)
10. J. Drowart, J. Smets, J. C. Reynaert, P. Coppens, *Adv. Mass Spectrom.*, **7**, 265 (1977)
11. K. F. Zmbov, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **42**, 793 (1977)
12. M. Miletić, A. Stamatović, R. Maksić, K. F. Zmbov, *Adv. Mass Spectrom.*, **7**, 523 (1974)
13. B. G. Giessner, G. G. Meisels, *J. Chem. Phys.*, **55**, 2269 (1971)
14. R. E. Winters, J. H. Collins, W. L. Courchene, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1931 (1966)
15. J. Tanaka, A. S. Jursa, F. J. LeBlanc, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1205 (1960)
16. J. Momigny, J. Delwiche, *J. Chim. Phys.*, **65**, 1213 (1968)
17. W. C. Lineberger, B. W. Woodward, *Phys. Rev. Letters*, **25**, 424 (1970)
18. B. Brehm, J. H. D. Eland, R. Frey, A. Kuester, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **12**, 213 (1973)
19. A. G. Gaydon, „*Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*,“ 3rd Edition, Chapman and Hall, London 1968.

THE VIBRATIONAL SPECTRUM OF LIQUID CARBON TETRACHLORIDE*

STOJAN R. STOJKOVIĆ and SLOBODAN V. RIBNIKAR

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade
University, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade*

(Received 16 October 1979; revised 25 January 1980)

An experimental reexamination of the infrared and Raman spectra of liquid carbon tetrachloride was done. From the detected and assigned 36 band frequencies, anharmonicity constants and harmonic frequencies of the molecule were derived in four different ways. It could be shown that the Nielsen equation, defining the energy levels, becomes applicable only if excited states in respect to quantum numbers l_i are assumed. The equation of Sadullaev and Sushchinskii is well applicable and indicates that for this type of molecules the constants x_{12} , x_{22} , x_{24} , g_{32} , g_{44} (and perhaps g_{22} and g_{24}) should be omitted in calculations. Anharmonicity may produce inversions in levels being in resonance. Fermi resonance interaction constants show only a moderate or weak interaction of levels. The expressed resonance effects observed in the spectra are to be ascribed to the extreme closeness of the unperturbed levels.

The most comprehensive review and discussion of the vibrational spectrum of carbon tetrachloride has been given by Herzberg^{1a}. The spectral range of 300 to 1600 cm^{-1} was covered and analysed.

In the infrared absorption only two single bands, four doublets, and one triplet have been assigned. The multiple bands were not given specific assignments, but only possible components were indicated. The multiple bands were (correctly) assumed to be due to transitions to levels being in Fermi resonance. A more recent review of the CCl_4 spectra and of literature was given by Sverdlov *et al.*² The near infrared spectrum of liquid CCl_4 was examined by Yoshinaga³ and Wyss *et al.*⁴

The infrared spectrum shows the fundamental $\nu_3(f_2)$ strongly, and with a much smaller intensity $\nu_4(f_2)$ and the infrared-forbidden fundamental $\nu_2(e)$.

The Raman spectrum exhibits strongly all four fundamentals. The review of Herzberg^{1a}, covering the $\Delta\nu$ range of 145 to 1540 cm^{-1} , was later extended by Welsh *et al.*⁵ to the range of 94 to 2000 cm^{-1} . Next to the fundamentals, twenty other bands were detected and assigned.

A review of the most important literature data on the infrared and Raman spectra of liquid CCl_4 is given in Table I.

EXPERIMENTAL

The used carbon tetrachloride (E. Merck, Darmstadt, declared purity better than 99.8%) was subjected to column distillation. Spectra of consecutive fractions were recorded. The purification was carried out to the point where no changes in thick layers were noticeable in the ir. spectrum above 2900 cm^{-1} . The liquid was kept over zeolite 3A away from direct sunlight.

* Reported in part at the 21st Colloquium Spectroscopicum Internationale, Cambridge, UK, 1979.

The ir. spectra were recorded with a Perkin-Elmer spectrophotometer, Model 457, with cell thicknesses from capillary films up to 100 mm. The wave number scale was calibrated by using atmospheric CO₂ and H₂O absorption lines, as well as with low pressure acetylene and ammonia⁶.

The Raman spectra were excited with the 514.5 nm line of an argon ion laser (Spectra Physics 164-03) using a Spex double monochromator, Model 1401. The calibration of the wave length scale was done by simultaneous recording of the laser discharge ArII spectrum using wave length data of ref. 7.

RESULTS

The recorded infrared spectrum of liquid carbon tetrachloride up to 4000 cm⁻¹ is shown in Fig. 1 including the near ir. spectrum of Wyss *et al.*⁴ Table I shows the measured frequencies (column 9) and their assignments (column 1). It includes also several remeasured Raman bands (column 5).

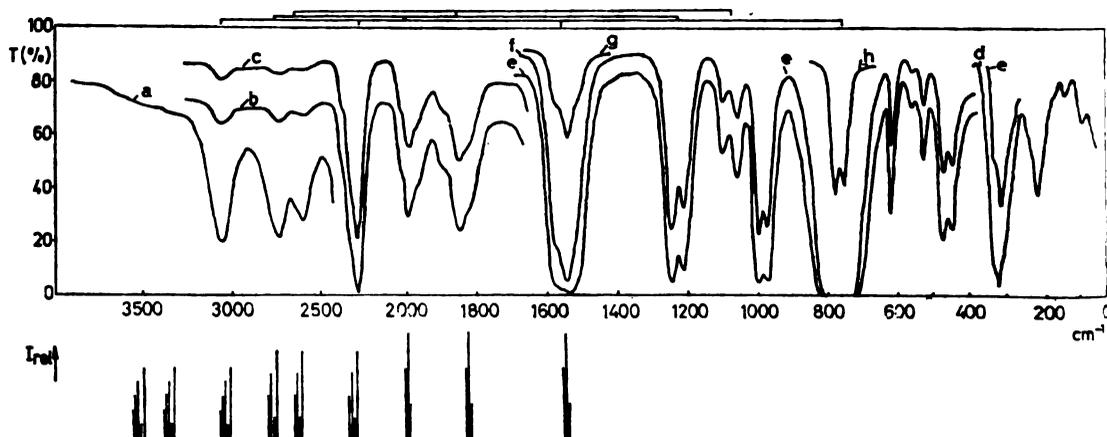


Fig. 1. The complete infrared spectrum of liquid CCl₄, 50 to 4000 cm⁻¹. Cell thicknesses (mm): a — 100, b — 10, c — 5, d — 3, e — 1, f — 0.5, g — 0.1, and h — capillary film. The bars above the spectrum connect the sequences of resonating groups. The lower left-hand part shows positions of calculated groups of bands with exaggerated separations. Their intensities are estimated from the number of quanta required for their excitation

Recordings of the ir. spectra at lowered temperatures (approx. -20°) confirmed that bands at 330, 447, 475, and 566 cm⁻¹ belong to difference bands, since a clear intensity decrease was observed. The first and last bands are straightforwardly assigned as the transitions 001⁰—1000 and 001⁰—01¹00. The components of the 447/475 doublet should belong to transitions 1001¹—0001¹ and 001¹0—0001¹ respectively and therefore exhibit the same temperature decrease according to the Boltzmann factor of ν_4 . Experimentally this was not the case. A careful analysis, however, revealed the presence of a third band with a roughly temperature independent intensity at about 459 cm⁻¹. (It becomes intensified and clearly visible when a solution of CCl₄ in polar acetonitrile is recorded). This is obviously the infrared-forbidden band of $\nu_1(a_1)$ which in this case interferes with a regular intensity change of neighbouring difference bands. The rest of

the spectrum at higher wave numbers did not show noticeable temperature changes, except insignificant narrowing.

As can be seen from Fig. 1, all bands above 1400 cm⁻¹ are obviously incompletely resolved triplets, quadruplets or even more complex groups. All such bands up to 2900 cm⁻¹ were resolved by graphical means. A function of the form⁹

$$I = I_0 / (1 + 0.9x^2 + 0.1x^4)$$

was applied for the band contours, I_0 being the intensity at the band maximum and $x = (\nu_0 - \nu) / \gamma$, where ν is the running frequency, ν_0 the frequency at I_0 , and γ the band half-width. The positions and relative intensities of these bands are shown in Table I, columns 10 and 11. An illustration of the resolution is given in Fig. 2.

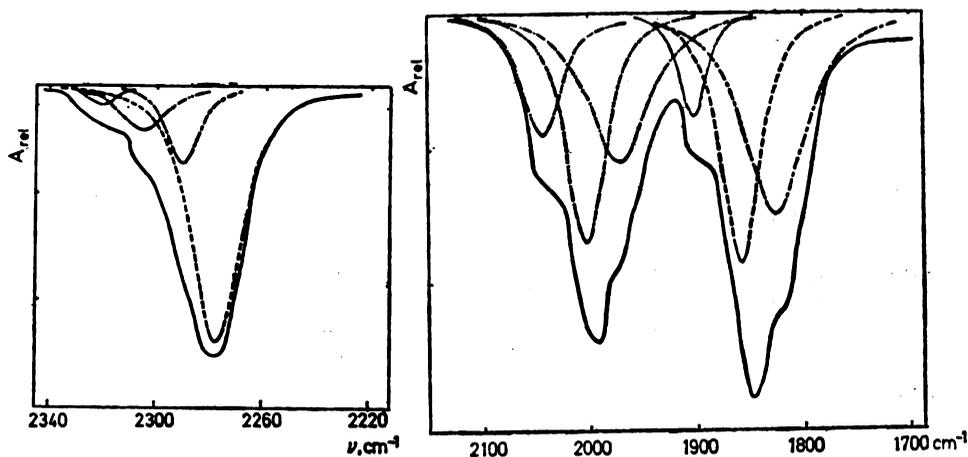


Fig. 2. Graphical resolution of the three resonating groups between 1700 and 2350 cm⁻¹

The closeness of many bands of comparable intensities is an indication of existing resonances between many energy levels, a fact which has been recognized already by the early analysts of the CCl₄ spectra^{1a}. The identified four resonating diads in the lower frequency part of the spectrum are obviously producing their „overtones“ at higher frequencies. The leading diad (designated I) is certainly 1001¹/001¹⁰. Its first „overtone“ produces a triad of the composition 2002/1011/0020 (seen in the spectrum in Fig. 1 at about 1540 cm⁻¹). In the further development the tetrad 3003/2012/1021/0030 results etc. The other two diads are actually sums of the diad I and ν_1 or ν_4 respectively. Both develop their own triads, tetrads etc. The recorded diad 1101/0110 (diad I + ν_2) was not found to produce a corresponding triad in the infrared spectrum, but it has been detected weakly in the Raman spectrum⁵.

The „overtones“ of diad I could be traced up to the pentad (maximum at 3060 cm⁻¹) while in the other two series only corresponding triads and tetrads were recorded. A proof of a correct assignment may be the smooth decrease of the relative integrated intensities of the groups, as shown in Fig. 3.

From both infrared and Raman spectra only seven bands with reliable frequencies could be found which belong to transitions to levels unperturbed by

TABLE I
The vibrational spectrum of liquid carbon tetrachloride

Transition ^a	Symmetry species	Raman			Infrared						Calculated ^b (unperturbed levels)			
		Ref. 1a	Ref. 3 ^b	Percent work	Ref. 1a	Ref. 3	Ref. 4	Percent work		Relative intensity	N-1	N-2 + N-1	N-2	
								Measured	Un-solved					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
0100 - 0001	$\nu_2 - \nu$		94				96					96		
1000 - 0001	$\nu_1 - \nu_2$	145	145	145		144	146					144		
0100	ν	217.9	218	218		218.0	218					218		
0001	ν_2	314.0	314	314	305	309.0	311					314		
0010 - 1000	$\nu_2 - \nu_1$					327.8	327 ^A	330		0.2		332		
0800	$A_1 + E$	434		436								436		
1801 - 0001	$\nu_2 - \nu_2$			447		448.4	448 ^A	447		0.5		445		
1000	ν_1		499	456 ^C								498		
0010 - 0001	$\nu_2 - \nu_2$			475		477.4	476 ^B	475		0.6		476		
0101	$F_1 + \nu_2$		535			531.8	532	532		0.2		532		532
1001 - 0200	$\nu_2 - \nu$			580		587.6	588	586		0.1		581		
0010 - 0200	$\nu_2 - \nu$			630		627.4	630	630		0.5		628.4		
0002	$A_1 + E + \nu_2$			675								677.0 ^d	676.0	
1101	E			675										
1001	ν_2	762.0	762	760	768			760	759	850		773.2		
0010	ν_2	790.5	790	788	797			785	790 ⁴	1080		773.8		
1011														
2000	A_1		915									914.1		
1101	$F_1 + \nu_2$				982				981	1.2		992.2		991.2
0110	$\nu_1 + \nu_2$				1008				1005	1.4		995.8		995.8
1211														
1002	$A_1 + E + \nu_2$		1072		1088			1084		0.28		1082.8		
0011	$A_1 + E + \nu_1 + \nu_2$		1110		1107			1105		0.20		1086.2		
1011														
2001	ν_2		1221		1218			1213		1.1		1230.5		
1010	ν_2		1250		1253			1251		1.2		1233.5		
3011														
2002	$A_1 + E + \nu_2$				1529			1507		0.2		1541.3		
1011	$A_1 + E + \nu_1 + \nu_2$				1540			1545		2.0		1545.1		
0002	$A_1 + E + \nu_2$	1539 max.	1540 max.	1536 max.	1546			1540 max.	1545	0.4		1541.1		
3033					1575			1572.5				1571.5		1569.5
2102	$A_1 + A_2 + 2E + \nu_1 + \nu_2$											1752.1 ^d	1759.3	
1111	$A_1 + A_2 + 2E + 2E + 2E + 2E$		1749 ^k									1770.5 ^d	1763.1	
0120	$A_1 + A_2 + 2E + \nu_1 + \nu_2$											1751.1	1751.1	
3333												5285.7	5285.5	
2005	$A_1 + \nu_1 + 2E$							1817		0.019		1815.5	1846.5	1846.5
1012	$A_1 + E + 2E + \nu_2$							1855 max.	1850	0.015		1873.8	1851.1	1851.1
0001	$A_1 + E + 2E + \nu_2$		1860 ^m					1892		0.006		1872.2	1829.2	1829.2
3036								5942				5962.0	5947.5	5947.5
3002	$A_1 + E + \nu_2$							1971		0.014		1997.9		
2011	$A_1 + E + \nu_1 + \nu_2$							2005 max.	2005	0.014		2002.1		
1001	$A_1 + E + \nu_2$		1995 ⁿ					2042		0.007		2000.5		
6033								6017				6000.5		
3005	$A_1 + \nu_1 + 2E$							2283		0.074		2273.3	2304.4	2304.3
2012	$A_1 + E + 2E + \nu_2$							2296		0.016		2332.0	2309.3	2309.3
1021	$A_1 + E + 2E + \nu_2$							2312		0.013		2331.3	2308.5	2308.5
0020	$A_1 + \nu_1 + 2E$							2320.5		0.002		2274.3	2301.3	2289.4
6006								9211.5				9211.5	9211.5	
3004	$2A_1 + 2E + \nu_2$							2564				2549.1	2605.1	2605.1
2013	$2A_1 + A_2 + 2E + \nu_1 + \nu_2$							2590				2602.6	2610.9	2610.9
1022	$3A_1 + A_2 + 2E + \nu_1 + \nu_2$							2600 max.	2610	0.003		2606.4	2610.9	2610.9
0021	$2A_1 + A_2 + 2E + \nu_1 + \nu_2$							2652				2600.8	2605.1	2592.6
606,10								10403				10403.2	10432.0	10419.5
4003	$A_1 + \nu_1 + 2E$							2708				2729.2	2760.2	2760.2
3012	$A_1 + E + 2E + \nu_2$							2736				2788.4	2765.6	2765.6
2021	$A_1 + E + 2E + \nu_2$							2740 max.	2770	0.003		2787.9	2765.2	2765.2
1030	$A_1 + \nu_1 + 2E$							2815				2732.0	2759.0	2756.5
10,066								11029				11037.6	11050.0	11037.5

For remarks see opposite page

Fermi resonance. From the four diads, eight additional energies of their components could be calculated using the method of McKean⁸. This calculation starts from the assumption that the intensity of the weaker component in a diad is due

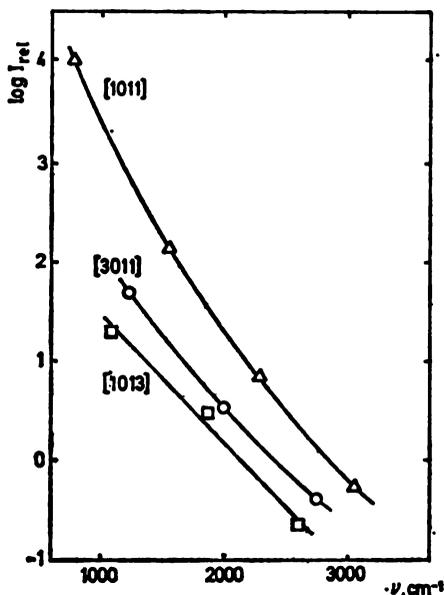


Fig. 3. Intensity changes in sequences of resonating groups. Numbers in brackets are sums of levels of leading diads

entirely to the „borrowing“ effect. Results of this calculation are shown in Table II. In this way fourteen unperturbed energy values are available. Additional useful unperturbed energy values may be obtained from the sums of triad and tetrad components, because of the equality of the sums of perturbed and unperturbed frequencies within a group.

Remarks to Table I

a. Cases where only one level is given mean combination with the ground state (a_1). Levels connected with brackets are in Fermi resonance. Values of I_i are not indicated. For explanation see text.

b. The numbering of the authors of Ref. 5 differs from the present one such as their ν_2 is ν_4 here, while their $\nu'_4 \equiv \nu_1 + \nu_4$ and $\nu''_4 \equiv \nu_3$.

c. N-1 and N-2 stand for calculations by the Nielsen equation and SS-1 and SS-2 by the Sadullaev—Sushchinskii equation. Entries in a single column mean that they apply to all four calculations. Starred entries mean that these frequencies (or their sums) have been used to calculate the anharmonicity constants.

d. Bands unassigned by the authors.

e. The band splits into isotopic sub-bands with 455.1, 458.4, and 461.5 cm⁻¹.

f. The band splits into 450.4, 453.4, 456.5, 459.5, and 462.4 cm⁻¹ calibrated against the 526.478 nm line of ArII. Intensities of the first and last bands (C³⁷Cl₄ and C³⁵Cl₄ resp.) are enhanced in respect to the expected isotopic abundance for a factor of about 1.2.

g. Band assigned by the authors of Ref. 4 as $\nu_1 + \nu_4 - \nu_4$.

h. In these cases N-1 = N-2 and SS-1 = SS-2.

i. This component was derived from the Raman spectrum. A consideration of differences between the infrared and Raman spectra shall be given in one of forthcoming papers.

j. These are N-2 values. SS-1 equals SS-2.

k. Assigned as $\nu_2 + 2\nu_4 \equiv \nu_2 + 2\nu_3$.

m. Assigned as $\nu_3 + 2\nu_4 \equiv 2\nu_3 + \nu_4$.

n. Assigned as $\nu_1 + 2\nu_4 \equiv \nu_1 + 2\nu_3$.

In order to define the anharmonicity of the CCl_4 molecule use was first made of the Nielsen equation^{1b,10}

$$G(v_1, v_2, v_3, v_4, l_2, l_3, l_4) = \sum_i \omega_i (v_i + d_i/2) + \sum_i \sum_{k>i} x_{ik} (v_i + d_i/2) (v_k + d_k/2) + \sum_i \sum_{k>i} g_{ik} l_i l_k + \dots \quad (1)$$

TABLE II. Calculation of unperturbed energies in the recorded diads (cm^{-1})

Diad	Perturbed frequencies	Intensity ratio	Separation, δ_0	Unperturbed frequencies	W_{ik}
1001	759	1.28	2.2	773.2	10
0010	790			775.8	
1101	981	1.17	1.6	992.2	10
0110	1005			993.8	
1002	1064	1.18	3.3	1082.8	20
0011	1105			1086.2	
2001	1213	1.19	3.0	1230.5	17
1010	1251			1233.5	

where v_i and v_k are vibrational quantum numbers, l_i and l_k are quantum numbers of the vibrational angular momentum, ω_i are the zero-order (harmonic) frequencies, d_i and d_k are degrees of degeneracy, and x_{ik} and g_{ik} are anharmonicity constants.

In the present case, for a definition of the molecular anharmonicity a minimum of four ω_i values, ten x_{ik} values, and four g_{ik} values is required. A set of eighteen equations with this number of unknowns should be produced on the basis of eq. (1).

Instead of solving the 18×18 determinant of these equations, it was found easier and more instructive to use the following equations for each anharmonicity constant:

$$x_{11} = \frac{1}{2}(2001)_0 - (1001)_0 + \frac{1}{2}v_4 \quad (2)$$

$$x_{12} = (1101)_0 - (1001)_0 - (0101) + v_4 \quad (3)$$

$$x_{13} = (1010)_0 - v_1 - v_3^0 \quad (4)$$

$$x_{14} = (1001)_0 - v_1 - v_4 \quad (5)$$

$$x_{22} - g_{22} = \frac{1}{2}(0200) - v_2 \quad (6)$$

$$x_{23} = (0110)_0 - v_2 - v_3^0 \quad (7)$$

$$x_{24} = (0101) - v_2 - v_4 \quad (8)$$

$$x_{33} = \frac{1}{2} \{ [6066] - [3033] - [3036] - 2[3011] + [1011] + [1013] + 4v_1 + v_4 \} \quad (9)$$

$$x_{34} = \frac{1}{2} \{ [6066] - [606,10] + 2[3036] - 2[3033] + 4(0011)_0 - 4v_3^0 - 6v_4 \} \quad (10)$$

$$x_{44} = \frac{1}{2} \{ [606,10] - [6066] - [3036] + [3033] - (1001)_0 - 3(0011)_0 - (1002)_0 + 2\nu_1 + 3\nu_3^0 + 5\nu_4 \} \tag{11}$$

$$g_{33} = \frac{1}{2} \{ [6066] - 3 [3033] - [3036] + 3 [1011] + 3 [1013] - 3\nu_4 \} \tag{12}$$

$$g_{34} = \frac{1}{2} \{ [606,10] - [6066] - 2 [3036] + 2 [3033] + 2\nu_4 \} \tag{13}$$

$$g_{44} = \frac{1}{2} \{ [606,10] - [6066] - [3036] + [3033] - 3 [1013] + 3(1001)_0 + 3\nu_3^0 + 5\nu_4 \} \tag{14}$$

where the levels in parentheses denote inherently unperturbed energies, the one^s indexed zero are the calculated unperturbed energies, while entries in bracket^s denote sums of frequencies as indicated in the first column of Table I. An additional frequency was lacking to obtain separate values of x_{22} and g_{22} , but these two constants turned out not to be essential for further calculations in our case. Values of zero-order frequencies follow from^{1b}

$$\omega_i = \nu_i - x_{ii}(1 + d_i) - \frac{1}{2} \sum_{k \neq i} x_{ik} d_k - g_{ii}.$$

The obtained numerical results are shown in Table III. Using these data, unperturbed energies were calculated which appear in column 12 of Table I. In the calculations the lowest l_i values for each level were assumed, i.e. 0 or 1.

TABLE III. *Derived anharmonicity constants x_{ik} and g_{ik} and zero-order frequencies ω_i (cm⁻¹) (Nielsen equation)*

Constant	Low l_i values	Excited l_i values	Constant values	Low l_i values	Excited l_i values
x_{11}	-0.9 ₅	-0.9 ₅	x_{44}	-10.5 ₅	-2.8
x_{12}	1.0	1.0	g_{33}	-6.7 ₅	—
x_{13}	-0.3	-0.3	g_{34}	-11.4	—
x_{14}	1.2	1.2	g_{44}	-7.7 ₅	—
x_{22}	0.0 + g_{22}	0.0	ω_1	457.5 ₅	457.5 ₅
x_{23}	0.0	0.0	ω_2	217.5 - g_{22}	217.5
x_{24}	0.0	0.0	ω_3	815.0	799.1
x_{33}	-11.0	-4.2 ₅	ω_4	351.7	330.0
x_{34}	7.8	-3.6			

Another equation, derived specifically for spherical top molecules of the XY₄ type, has been developed by Hecht¹¹. Here the first two terms of the Nielsen equation (1) are retained, but instead of the last term a complicated function containing ten new anharmonicity constants appears. An attempt to solve for these constants failed, mainly because of a frequent redundancy of the derived equations. However, a result of this approach appeared significant. This theory predicts splitting of energy levels depending on symmetry species of the sublevels. These are in our case A₁, A₂, E, F₁, or F₂ (see column 2 of Table I). Associated with the F₂ species sublevels (which are the only ones combining with the ground level in the infrared spectrum) are values of the quantum numbers l_i above the lowest possible ones. For example, the level 0020 in its F₂ sublevel carries $l_3 = 2$ instead of 0, and similarly with other levels involving $\nu_i > 1$. It appears that $l_i = \nu_i$ always.

Following this development, and returning to the Nielsen equation, another set of constants was derived. In this calculation eqs (2) to (5), (7), and (8) yield unchanged constants. Differences appear in eqs (6) and (9) to (14). Equation (6) now yields $x'_{22} + g'_{22}$, eq. (9) $x'_{33} + g'_{33}$, eq. (10) $x'_{34} + g'_{34}$, and eq. (11) $x'_{44} + g'_{44}$. (The primes are used for distinction from the previous set). Equations (12) to (14) now equal zero. An important difference is found in the fact that also

$$x'_{33} + g'_{33} = \frac{1}{2} \{ [3033] - [3011] - [1013] - [1011] + 2\nu_1 + 2\nu_4 \}, \quad (15)$$

$$x'_{34} + g'_{34} = (0011)_0 - \nu_3^0 - \nu_4, \quad (16)$$

$$x'_{44} + g'_{44} = \frac{1}{2} (1002)_0 - (1001)_0 + \frac{1}{2} \nu_1. \quad (17)$$

Since all the energies can now be calculated without an explicit knowledge of the g_{it} values (sums of $x'_{it} + g'_{it}$ or their multiples enter all equations), only levels contained in eqs (2) to (9) and (15) to (17) are necessary. This means that the sums [606,10], [6066], and [3036] are left out of the setting of constants and that the validity of the calculation may be checked by deriving their energies. The obtained set of constants is given in Table II, column 3.

A third possibility of the calculation is offered by the equation developed by Sadullaev and Sushchinskii¹². It differs from the Nielsen equation firstly by the lack of constants analogous to x_{12} , x_{23} , x_{24} , g_{22} , g_{23} , and g_{24} . Also, the analogue of x_{22} is defined in a different way. It also predicts splitting of levels by introducing additional vibrational quantum numbers. An application of this equation was done in two ways. The first one was to set, in the notation of the above paper¹², $\nu_E = \nu_{E_1}$, $\nu_q = \nu_{q_1}$, and $\nu_\gamma = \nu_{\gamma_1}$. The derived constants are reproduced in Table IV. The calculated energies agree exactly with the second variant of the Nielsen approach and are not shown separately in Table I. The only exceptions are slight differences in the few levels containing $\nu_2 > 0$.

Following further the empirical finding of the authors¹² on the choice of the additional vibrational quantum numbers when overtones are involved, another set was constructed. The obtained constants are given in Table IV, and the therefrom calculated frequencies in the last column of Table I.

TABLE IV. *The Sadullaev — Sushchinskii anharmonicity constants of carbon tetrachloride*

Constant	1	2	Constant	1	2
X_{AA}	0.9 ₅	0.9 ₅	$Y_{q\gamma}$	3.6	3.6
X_{Aq}	0.3	0.3	$Y_{q_1\gamma_1}$		
$X_{A\gamma}$	-1.2	-1.2	Y_{EE}		
X_{qq}	4.2 ₅	10.5	ω_A	456.6	456.6
$X_{\gamma\gamma}$	2.8	2.8	ω_E	218.0	218.0
Y_{qq}	—	8.5	ω_q	—	810.8
$Y_{\gamma\gamma}$	—	1.5 ^a	ω_γ	—	325.9

a — Calculated from the relation $(Y_{qq}Y_{\gamma\gamma})^{1/2} = \pm Y_{q\gamma}$ which follows from theory¹²

Next to the quantum mechanical interaction constants W_{it} of Table II, the triad 2002/0020/1011 yields such values also, since the positions of both perturbed and unperturbed energies are now defined. Assuming no interaction be-

tween the first and third members of the group, the interaction constant between 2002 and 0020 was found to be 24 cm^{-1} , while for the other pair, 0020 and 1011, it amounts to 36 cm^{-1} . The way of calculation is described in ref. 13.

DISCUSSION

The assignment of the bands appearing in the spectra above 1600 cm^{-1} is fully confirmed by the calculations. This is particularly evident from the second Nielsen and first Sadullaev—Sushchinskii sets where the least number of frequencies were utilized. The agreement between the calculated and measured sums of the resonating groups is within the expected uncertainties resulting both from the error limits attached to each particular anharmonicity constant and the necessarily approximate form of all the used equations.

In examining the calculated frequencies one may immediately conclude that the first set of Nielsen constants yields the worst results. Since practically no single frequencies are left outside the set utilized for calculation, the chief criterion here is the distribution of unperturbed levels within the resonating groups. In this respect the picture is rather poor. The levels appear irregularly and in some cases their spread is greater than with the perturbed ones, which is unacceptable.

The second set of calculated frequencies involves the assumption of excited states in respect to the quantum number l_4 . Besides the difficulty of explaining the occurrence of transitions with $\Delta l_4 > 1$, the calculation appears remarkably better. The strain imposed on the levels of the high frequency groups is immediately lifted, and the picture becomes regular. The separation of the unperturbed levels is now comparable to the one of the lower groups. In addition, the calculation can be performed with a smaller number of necessary frequencies.

The Sadullaev — Sushchinskii equation differs from the previous one, as said above, by the absence of constants originating from cross-terms involving ν_2 . This however was not felt since all these constants actually equal or are very close to zero. Otherwise, many of the constants are the same as in the Nielsen development (for formal reasons with inverted signs) and the calculation in the first set practically equals the second Nielsen set. The acceptance of additional vibrational quantum numbers in the higher levels is not fully consistent, and does not bring any significant improvement.

The dilemma concerning the explanation of the transitions with $\Delta l_4 > 1$ may even be unnecessary for the following reasons. Firstly, the same result as in the second Nielsen set is obtained when the anharmonicity constants g_{33} , g_{34} , and g_{44} are simply neglected, i.e. set to equal zero. Further, from the theory of Sadullaev and Sushchinskii¹² it follows that such quantities are actually nonexistent* [eqs (12) to (14) equal zero] even without the assumption of excited l_4 states.

One of the puzzling results is the calculated frequency of the transition 0002—0000. All the sets consistently reproduce a value of 622 cm^{-1} , while the measured values range from 629 to 635 cm^{-1} . This is in fact the largest discrepancy of the whole calculation, which otherwise does not exceed 0.3 per cent.

* The constants $Y_{\eta\eta}$ and $Y_{\gamma\gamma}$ are not equivalent to g_{33} and g_{44} as it may look at first glance. The constant $Y_{\eta_1\gamma_1}$ appears to be equivalent to g_{34} , but in the present case it was shown that it equals zero also.

One noteworthy feature appearing in all four sets of the calculated energy levels is an inversion of the expected sequences within the triads, tetrads, etc. Although experimental errors should not be excluded as the cause, such distributions appear to be reasonable. In the first and most intense triad, for example, it is seen that the intensity distribution of the components appears in a ratio of roughly 1:10:2 (going towards increasing frequencies). On the other hand, from a simple addition of appropriate fundamental frequencies a sequence 2002—1011—0020 is expected, i.e. the intensity should increase towards higher frequencies, since the overtone $2\nu_3$ is normally expected to appear more intensely than $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$ and especially $2\nu_1 + 2\nu_4$. Since all the calculations place $2\nu_3$ in the mid-position, we are inclined to accept this situation as real. One may argue in the sense of double intensity „borrowing“ of a central component, but this is not the case with the tetrads, where the „red“ component appears as the far strongest, just as the calculations predict.

The very expressed Fermi resonance effect dominating the spectra originates from the extreme closeness of the unperturbed levels, rather than from the magnitudes of the interaction constants, which are small to moderate.

Acknowledgement. The authors acknowledge the financial support of the Association of Science of the Socialist Republic of Serbia, Belgrade.

ИЗВОД

ВИБРАЦИОНИ СПЕКТАР ТЕЧНОГ КАРБОН-ТЕТРАХЛОРИДА

СТОЈАН Р. СТОЈКОВИЋ и СЛОБОДАН В. РИБНИКАР

*Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета,
б. бр. 550, 11001 Београд*

Инфрацрвени и рамански спектри течног карбон-тетрахлорида анализирани су у широком опсегу фреквенција. Користећи извештај број фреквенција трака, међу 36 запажених, израчунате су константе анхармоничности и хармоничне фреквенције молекула. Показано је да се „класична“ Nielsen-ова једначина која одређује положаје енергетских нивоа, може применити само ако се квантним бројевима l_i припишу виша, ексцитована стања, што се коси са правилима избора. Једначина Садулајева и Сушчинског даје знатно боље резултате и указује да 5 до 7 константи Nielsen-ове једначине треба изоставити код рачунања са овим типом молекула. Показано је да анхармоничност, нарочито код виших хармоника фреквенције ν_3 , доводи до инверзије у групама нивоа који су у фермијевској резонанцији. Израчунате константе фермијевске резонанције указују на слабу или умерену интеракцију. Веома изражене ефекте резонанције, који су видни у спектрима, треба приписати великој блискости непертурбованих енергетских нивоа.

(Примљено 16. октобра 1979; ревидирано 25. јануара 1980)

REFERENCES

1. G. Herzberg, „*Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*“, D. Van Nostrand, Princeton — New York 1945, a) pp 310—312, b) p 210
2. L. M. Sverdlov, M. A. Kovner, E. P. Krainov, „*Kolebatel'nye spektry mnogoatomnykh molekul*“, Izd. Nauka, Moscow 1970
3. H. Yoshinaga, *J. Chem. Phys.*, **23**, 2206 (1955)
4. H. R. Wyss, R. D. Werder, Hs. H. Günthard, *Spectrochim. Acta*, **20**, 573 (1964)
5. H. L. Welsh, M. F. Crawford, G. D. Scott, *J. Chem. Phys.*, **16**, 97 (1948)
6. A. R. Downie, M. C. Magoon, T. Purcell, B. Crawford, Jr., *J. Opt. Soc. Am.*, **43**, 941 (1953)
7. A. R. Striganov, N. S. Sventitskii, „*Tablicy spektral'nykh linii neutral'nykh i ionizovannykh atomov*“, Atomizdat, Moscow 1966
8. D. C. McKean, *Spectrochim. Acta*, **29A**, 1553 (1973)
9. S. V. Ribnikar, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **44**, 591 (1979)
10. H. H. Nielsen, *Phys. Rev.*, **60**, 794 (1941)
11. K. T. Hecht, *J. Mol. Spectry*, **5**, 355 (1960)
12. B. L. Sadullaev, M. M. Sushchinskii, *Opt. i Spektroskopiya*, **23**, 46 (1967)
13. S. R. Stojković, *Doctoral Thesis*, Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade 1979.

KINETIC DETERMINATION OF MICRO-QUANTITIES OF GENTISIC, CHROMOTROPIC, AND GALLIC ACIDS AND OF RUTIN

MOHAMAD AZZAM F. SEKHETA and GORDANA A. MILOVANOVIC

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University,
P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade*

(Received 28 January 1980)

New kinetic methods for determination of gentisic, chromotropic and gallic acids and of rutin, are described. Gentisic and chromotropic acids were determined on the basis of their inhibitory effect on the oxidation of Azorubin S with hydrogen peroxide catalysed by molybdenum(VI). The determined concentrations of gentisic acid ranged from 6.2 to 49.3 $\mu\text{g/ml}$, while those of chromotropic acid varied from 13.2 to 105.5 $\mu\text{g/ml}$, with a standard deviation of up to 5%. Gallic acid and rutin were determined photometrically by following the rate of decomposition of the compounds formed by these substances in solutions containing molybdenum(VI) and hydrogen peroxide. The concentrations of rutin which were determined ranged from 53 to 212 $\mu\text{g/ml}$, while those of gallic acid varied from 13.6 to 54.4 $\mu\text{g/ml}$, with a standard deviation of up to 9%.

The oxidation of Azorubin S with hydrogen peroxide catalysed by molybdenum(VI) ions was applied to the determination of a group of tetracyclines, on the basis of the action of these substances on the reaction quoted¹.

Continuing our investigations of the same indicator reaction, in this work it was established that gentisic and chromotropic acids diminish the catalytic activity of molybdenum(VI), hence we made an attempt to use this effect for their determination.

Furthermore, in this work it was established that gallic acid and rutin, from a solution of carbonate buffer ($\text{pH} = 8.2$), form coloured, unstable compounds with molybdenum(VI) and hydrogen peroxide. Since the rate of decomposition of these compounds is proportional to the concentration of gallic acid, respectively rutin, which are present in subequivalent quantities in relation to molybdenum, this phenomenon motivated us to examine the possibility of working out a kinetic method for the determination of micro-quantities of gallic acid and rutin.

EXPERIMENTAL

The reaction rate was followed photometrically on an Iskra colorimeter (Kranj, Yugoslavia) MA 9501 equipped with a device for thermostating, by the use of a blue filter ($\lambda_{\text{max}} 482 \text{ nm}$). In determining gentisic and gallic acid the absorbance of the solutions was measured every minute during 10 minutes from the onset of the reaction. In the case of chromotropic acid and rutin the absorbance of the solutions was measured from the beginning of the establishment of a linear dependence of absorbance on time, in the interval from the 10th to the 15th minute.

All the solutions were prepared from analytical grade reagents with the use of redistilled water. The standard solution of ammonium molybdate (Merck) was $7.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ with respect to molybdenum(VI) and was diluted to the necessary concentration by a $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ potassium

nitrate solution. The solution of Azorubin S (Merck) was 1×10^{-6} M, while the solution of hydrogen peroxide (Merck) was 9.8 M. The standard solution of gentisic (Fluka), chromotropic (Chemos), and gallic acids (Merck) and of rutin (Merck) were 1×10^{-3} M. All the acids were dissolved in a 1×10^{-3} M HCl solution, while rutin was dissolved in a 1×10^{-3} M NaOH solution.

The carbonate buffer was prepared by mixing a 0.2 M NaHCO_3 solution and a 0.2 M Na_2CO_3 solution.

All other experimental conditions were the same as in our previous work¹.

RESULTS AND DISCUSSION

Kinetic investigations and determinations of gentisic and chromotropic acids

In the course of preliminary investigations it was established that there is a linear relationship between the rate of oxidation of Azorubin S by hydrogen peroxide catalysed by molybdenum(VI) and the concentration of gentisic respectively chromotropic acids, added in a subequivalent quantity with respect to the catalyst. On the basis of this it was concluded that probably in both cases a 1:1 molybdenum complex is formed; with gentisic acid a complex of a catalytic activity lower than that of molybdenum is formed, while with chromotropic acid a catalytically inactive complex is produced. Desiring to find out the conditions under which this effect is at the optimum, a study was undertaken of the kinetics of the above mentioned indicator reaction in the presence of each of the acids separately, in the same way as in our previous works^{2,3}.

Gentisic acid

By a kinetic investigation it was established that the reaction rate in the presence of gentisic acid is independent of the buffer concentration over the range $0.8-8.0 \times 10^{-2}$ M. The reaction is of the first order with respect to hydrogen peroxide up to a concentration of 4.0×10^{-2} M, whereas at higher concentrations it is of a zeroth order (Fig. 1). By examining the dependence of the reaction rate on the pH-value over the range 8.2-10.0 M it was found that the order of the reaction catalysed by the monocomplex of molybdenum(VI) and gentisic acid with respect to hydrogen ions is $-1/4$ (Fig. 2).

On the basis of the results obtained the following kinetic expression is formulated for the oxidation of Azorubin S by hydrogen peroxide catalysed by the monocomplex of molybdenum(VI) and gentisic acid (MoGen):

$$-dx/dt = k [\text{MoGen}] [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}_3\text{O}^+]^{-1/4}$$

which is valid for hydrogen peroxide concentrations of up to 4.0×10^{-2} M. From this equation the rate constant of the reaction investigated was calculated to be

$$k = (7.8 \pm 0.6) \times 10^{-5} \text{ mol}^{-3/4} \text{ dm}^{9/4} \text{ s}^{-1}.$$

For the determination of gentisic acid we chose the following optimum experimental conditions, under which there is the greatest difference between the reaction catalysed by molybdenum(VI) and that catalysed by the monocomplex: Azorubin S, 4.0×10^{-7} M, hydrogen peroxide, 6.0×10^{-2} M, carbonate buffer ($\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$), 8.0×10^{-2} M, pH = 9.9.

For the determination of gentisic acid use was made of a differential variant of the tangent method. The calibration straight line is given by the following equation:

$$-\tan \alpha = -1.22 \times 10^{-4} C + 0.0147,$$

where C is the concentration of gentisic acid in $\mu\text{g/ml}$.

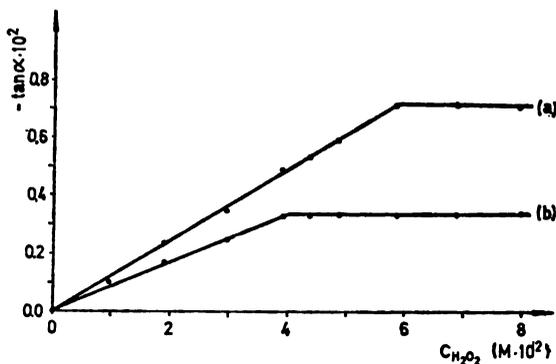


Fig. 1. Dependence of $-\tan \alpha$ on hydrogen peroxide concentration in the oxidation of Azorubin S by hydrogen peroxide. Initial concentrations: Azorubin S — $4.0 \times 10^{-7} \text{M}$, carbonate buffer — $8.0 \times 10^{-2} \text{M}$, $\text{pH} = 9.5$, Mo(VI) — $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ (a), (Mo-Gen) — $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ (b)

The results obtained are presented in Table, I from which it may be seen that gentisic acid concentrations from 6.2 to 49.3 $\mu\text{g/ml}$ were determined, with a standard deviation of up to 5%.

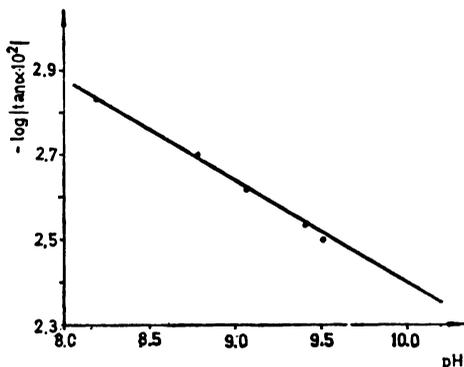


Fig. 2. Dependence of $-\log \tan \alpha$ on pH in the oxidation of Azorubin S by hydrogen peroxide. Initial concentrations: Azorubin S — $4.0 \times 10^{-7} \text{M}$, H_2O_2 — $3.9 \times 10^{-2} \text{M}$, carbonate buffer — $8.0 \times 10^{-2} \text{M}$, (Mo-Gen) — $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$

The influence of other ions on the accuracy of the determination of gentisic acid was tested at the end. It was established that chloride, nitrate, phosphate, sulphate, carbonate, potassium, sodium and magnesium ions do not interfere at concentrations 1000 times higher than the gentisic acid concentration. The determination is hindered by 50 times as much acetate, oxalate, and tartrate ions, or

10 times as much citrate and salicylate ions as gentisic acid. Copper(II) and iron(III) ions influence the reaction when present at concentrations 100, respectively 500, times higher than the gentisic acid concentration.

Chromotropic acid

By kinetic investigations it was established that the monocomplex formed by chromotropic acid and molybdenum(VI) is catalytically inactive at hydrogen peroxide concentrations of up to $6.0 \times 10^{-2} \text{M}$, at pH 8.2 and over the buffer concentration range $0.8 - 8.0 \times 10^{-2} \text{M}$. In view of the fact that at a hydrogen peroxide concentration of $6.0 \times 10^{-2} \text{M}$ the rate of the reaction catalysed by molybdenum(VI) is the highest, the following experimental conditions were chosen as optimum ones for the determination of chromotropic acid: Azorubin S, $4.0 \times 10^{-7} \text{M}$, hydrogen peroxide, $6.0 \times 10^{-2} \text{M}$, carbonate buffer ($\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$), $8.0 \times 10^{-2} \text{M}$, pH = 8.2. The calibration straight line for the determination of chromotropic acid is given by the following equation:

$$-\tan \alpha = 0.57 \times 10^{-4} C + 0.008$$

where C is the concentration of chromotropic acid in $\mu\text{g/ml}$.

The results obtained are presented in Table I, from which it is seen that the determined chromotropic acid concentrations ranged from 13.2 — 105.5 $\mu\text{g/ml}$, with a standard deviation of up to 5%.

Chloride, nitrate, phosphate, sulphate, carbonate, potassium, sodium, and magnesium ions do not influence the determination even when present in concentrations 1000 times higher than the chromotropic acid concentration. The determination is hindered by 50 times as much oxalate and tartrate ions or 5 times as much citrate and salicylate ions as chromotropic acid. Iron(III), cobalt(II) and aluminium(III) ions prevent the chromotropic acid determination at ten higher concentrations, and chromium(III) even in a 1:1 ratio, due to precipitation.

Kinetic investigations and determinations of gallic acid and rutin

The rate of decomposition of the coloured product formed by molybdenum, hydrogen peroxide, and gallic acid, respectively rutin, was followed photometrically by the use of a blue filter (λ_{max} at 482 nm). Since between the rate of decomposition of the coloured product and the concentration of gallic acid, respectively rutin, added in a subequivalent quantity with respect to molybdenum, there is a linear relationship up to 100 mol percent, this means that molybdenum monocomplexes are probably formed with the organic compounds investigated. It was established that in the presence of gallic acid, as well as in the presence of rutin, the reaction rate increases with the increase of the hydrogen peroxide concentration up to $19.6 \times 10^{-2} \text{M}$, and that thereupon it does not change any more (Fig. 3). It was also found that the reaction rate in the presence of gallic acid is independent of the buffer concentration and of the pH-value of the solution, whereas in the presence of rutin the reaction is of the first order with respect to the buffer up to a concentration of $8.0 \times 10^{-2} \text{M}$, and at higher concentrations it is of the zeroth order (Fig. 4). In this case the reaction rate is also independent of the pH-value of the solution.

On the basis of the results obtained the following optimum experimental conditions were established for the determination of gallic acid and rutin: hydro-

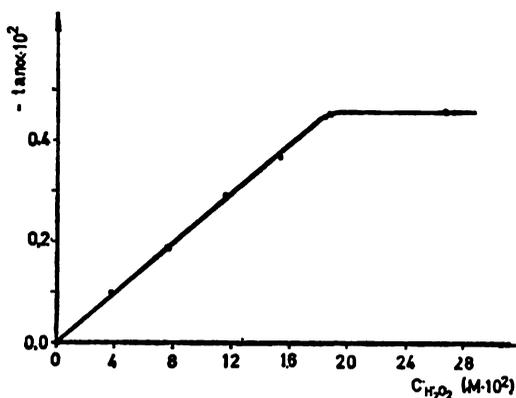


Fig. 3. Dependence of $-\tan \alpha$ on hydrogen peroxide concentration in the solution of molybdenum(VI) and rutin. Initial concentrations: Mo(VI) — $4.0 \times 10^{-4}M$, rutin — $4.0 \times 10^{-4}M$, carbonate buffer — $8.0 \times 10^{-2}M$, pH=9.0.

gen peroxide, $6.0 \times 10^{-2}M$, molybdenum(VI), $4.0 \times 10^{-4}M$, carbonate buffer (CO_3^{2-}/HCO_3^-), $8.0 \times 10^{-2}M$, pH=8.2.

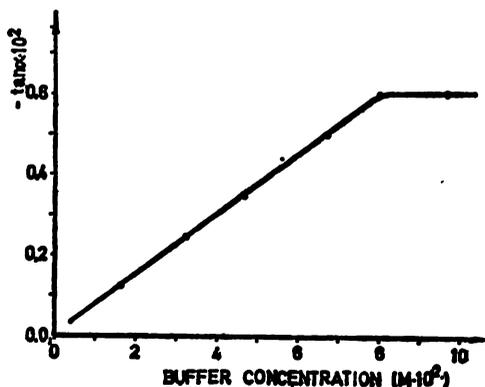


Fig. 4. Dependence of $-\tan \alpha$ on carbonate buffer concentration in the solution of molybdenum(VI), hydrogen peroxide and rutin. Initial concentrations: Mo(VI) — $4.0 \times 10^{-4}M$, hydrogen peroxide — $19.6 \times 10^{-2}M$, rutin — $4.0 \times 10^{-4}M$.

The calibration straight lines for the determination of gallic acid and rutin are given by the following equations:

$$-\tan \alpha = 2.30 \times 10^{-4}C$$

$$-\tan \alpha = 0.23 \times 10^{-4} C$$

where C is the concentration of gallic acid and rutin, respectively.

TABLE I. *Determination of micro quantities of gentisic, chromotropic, and gallic acids, and of rutin*

Compound	Taken $\mu\text{g/ml}$	Found $\mu\text{g/ml}$	Number of determinations	Relative standard deviation, %
Gentisic acid	6.2	6.4 ± 0.3	3	4.7
	30.8	29.8 ± 1.2	3	0.4
	49.3	48.8 ± 1.2	3	0.3
Chromotropic acid	13.2	13.7 ± 0.7	3	5.1
	66.0	66.3 ± 2.0	3	3.0
	105.6	104.3 ± 2.5	3	2.4
Gallic acid	13.6	14.2 ± 0.9	3	6.3
	34.5	34.7 ± 0.4	3	0.9
	54.4	54.8 ± 0.9	3	1.6
Rutin	53.1	56.6 ± 4.7	3	8.9
	132.8	134.2 ± 2.2	3	1.7
	212.0	216.7 ± 6.6	3	3.1

The determinations were made by applying a differential variant of the tangent method. The results obtained are presented in Table I. In this table it may be seen that gallic acid was determined at concentrations varying from 13.6 to 54.4 $\mu\text{g/ml}$ with a standard deviation of up to 6%, while rutin was determined at concentrations ranging from 53.1 to 212 $\mu\text{g/ml}$, with a standard deviation of up to 9%.

The determination of gallic acid and rutin is not hindered by 1000 times higher concentrations of chloride, nitrate, phosphate, sulphate, carbonate, potassium, sodium and magnesium ions. The determination of gallic acid is hindered by 500 times as much acetate ions, 100 times as much oxalate and citrate ions, or 10 times as much tartrate and salicylate ions as gallic acid. Copper(II) and iron(III) ions at concentrations 100 and 500 times higher than the gallic acid concentration, interfere with the determination.

The determination of rutin is interfered by chromium(III), copper(II), cobalt(II) and aluminium(III) ions even when they are present in a 1 : 1 ratio; tungsten accelerates the reaction at a 50 times higher concentration.

In the course of our further work it was noticed that some other organic substances in alkaline solutions in the presence of hydrogen peroxide and molybdenum(VI) also form coloured, unstable compounds. On the basis of the results obtained we assume that in all the cases investigated a decomposition of unstable peroxo-compounds of molybdenum(VI) with the organic substances to be determined is in question. Investigations which are in progress will yield more data for the explanation of the mechanism of these reactions.

Acknowledgment. The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support.

ИЗВОД

КИНЕТИЧКО ОДРЕЂИВАЊЕ МИКРО-КОЛИЧНА ГЕНТИЗИНСКЕ,
ХРОМОТРОПНЕ И ГАЛНЕ КИСЕЛИНЕ, И РУТИНА

МУХАМЕД АЗАМ Ф. СЕХЕТА и ГОРДАНА А. МИЛОВАНОВИЋ

*Хемијски институт, Природно-математички факултет,
Универзитет у Београду, 11001 Београд*

Описане су нове кинетичке методе за одређивање гентизинске, хромotropне и галне киселине, и рутина. Гентизинска и хромotropна киселина одређиване су на основу инхибиторског дејства које испољавају на оксидацију азорубина S водоник-пероксидом, катализирану молибденом (VI). Концентрације гентизинске киселине које су одређиване кретале су се од 6,2 до 49,3 $\mu\text{g/ml}$, а концентрације хромotropне киселине од 13,2 до 105,5 $\mu\text{g/ml}$. Стандардно одступање износило је до 5%. Рутин и гална киселина одређивани су фотометријским праћењем брзине разлагања једињења које ове супстанце граде у присуству молибдена(VI) и водоник-пероксида. Рутин је одређиван у концентрацијама од 53,1 до 212 $\mu\text{g/ml}$, а гална киселина у концентрацијама од 13,6 до 54,4 $\mu\text{g/ml}$, са стандардним одступањем до 9%.

(Примљено 28. јануара 1980)

REFERENCES

1. M. A. Sekheta, G. A. Milovanović, T. J. Janjić, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **44**, 447 (1979)
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).

ОДРЕЂИВАЊЕ ПЕРХЛОРНЕ И СУМПОРНЕ КИСЕЛИНЕ У ПРИСУСТВУ ФОСФОРНЕ КИСЕЛИНЕ РАЗНИМ МЕТОДАМА У СИРЋЕТНОЈ КИСЕЛИНИ

ФЕРЕНЦ Ф. ГАЛ*, МИЛАНА В. БУДИМИР**, РУЖА И. ХОРВАТ***
и ВЕЛИМИР Д. ЦАНИЋ*

*Институт за хемију, Природно-математички факултет, 21000 Нови Сад,

**Пољопривредни факултет, 54000 Осиек и

***РО Хемијска индустрија Нови Сад, 21000 Нови Сад

(Примљено 13. јануара 1980)

Приказани су резултати одређивања перхлорне и сумпорне киселине у присуству 34 пута веће количине фосфорне киселине стандардним раствором пиридина и ацетата литијума, натријума и калијума у сирћетној киселини. Завршна тачка титрације је одређивана биамперометријском методом примене хинхидронових електрода са металном фазом од злата, као и спектрофотометријском методом уз индикатор судан III којој се може дати извесна предност. Међу испитаним титрационим средствима предност се даје калијум-ацетату као најјачој бази у наведеном низу алкалних ацетата у сирћетној киселини. Одређиване су количине од око 10 mg наведених киселина са просечним одступањем мањим од 1%. Резултати биамперометријских и спектрофотометријских одређивања су упоређивани са резултатима потенциометријских и кондуктометријских титрација.

На могућност одређивања киселина утиче низ околности међу којима значајну улогу имају поред јачине титроване киселине, јачина базе која се користи као титрационо средство, особине коришћеног растварача, примењена метода одређивања завршне тачке титрације и друго. Сирћетна киселина је као растварач осетно повећала могућност одређивања како слабих база¹, тако и јаких минералних киселина². Појединачно или у двокомпонентним смешама минералне киселине су досада титроване растворима: диметиланилина², алкалних ацетата^{3,4}, пиридина^{2,5,8} или кулометријским путем^{6,7}. Завршна тачка ових титрација одређивана је потенциометријском^{2,4,8}, кондуктометријском^{3-5,8}, фотометријском⁶, биамперометријском⁶⁻⁸ и бипотенциометријском ($i = \text{const.}$)⁸ методом. Код ове две последње методе одређивања завршне тачке титрације као индикаторске електроде примењене су хинхидронове електроде са металном фазом од платине^{6,8}, волфрама⁷, палладијума⁶ и злата⁶. У одсуству хинхидрона примењени су парови индикаторских електрода од антимона, бизмута и калаја од којих се антимонов пар показао као најпогоднији⁸.

За одређивање јаких минералних киселина у присуству већих количина фосфорне киселине за сада не постоји одговарајућа метода. Са резултатима нашег ранијег рада⁸ нисмо у потпуности задовољни. У овом раду су на пример титрација перхлорне и сумпорне киселине испитане могућности неких инструменталних метода одређивања завршне тачке титрације уз примену разних титрационих средстава с циљем да се пронађе најпогоднија метода.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Хемикалије и раствори. Коришћене хемикалије су биле чистоће р. а. Сирћетна киселина која је коришћена као растварач је пречишћавана на већ раније описани начин⁹. Анхидрид сирћетне киселине је коришћен без претходног пречишћавања. Као титрациона средства су коришћени $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ стандардни раствори пиридина, литијум-, натријум- и калијум-ацетата.

$0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ раствори перхлорне и сумпорне киселине и $0,85 \text{ mol dm}^{-3}$ раствор фосфорне киселине су припремани у сирћетној киселини при чему је унета количина воде везана додатком потребне израчунате количине анхидрида сирћетне киселине.

При спектрофотометријским одређивањима коришћен је $0,02\%$ раствор индикатора судан III и $0,5\%$ раствор малахитног зеленог у сирћетној киселини.

Айарайура. При биаперометријским одређивањима коришћене су плочасте електроде од злата ($0,5 \text{ cm}^2$) сопствене израде⁸. После сваких 5—6 титрација површине електрода су активирани благим жарењем у пламену етанола¹⁰. Оптимални напон поларизације хинхидронових електрода са металном фазом од злата је утврђен на испитиваним системима и износи 300 mV .

Потенциометријско одређивање завршне тачке титрације вршено је применом стаклене електроде производње „Radiometer“ типа G 202 C, спрегнуте са засићеном меркуро-ацетатном електродом у сирћетној киселини. Промене потенцијала праћене су рН-метром РНМ 26 производње „Radiometer“, који је био везан за писач. Деривативне потенциометријске титрационе криве су добивене прикључивањем рН-метра за писач преко одговарајућег RC кола.

При бипотенциометријским одређивањима услови рада су били идентични већ наведеним у литератури⁸.

За кондуктометријско одређивање завршне тачке титрације коришћен је кондуктометар CDM 3 производње „Radiometer“, који је био везан за писач.

За спектрофотометријске титрације при 625 nm је коришћен спектрофотометар SPEKOL производње „Carl Zeiss“ са додатком за титрацију Ti. Деривативне спектрофотометријске титрационе криве су добивене прикључивањем спектрофотометра за писач преко одговарајућег RC кола.

Титрационо средство је додавано аутоматском биретом ABU 12 производње „Radiometer“ брзином од $0,141 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Све титрационе криве су регистроване писачем „Servogor“ RE 647.9. производње Goerz-Electro.

Послужбак. За одређивање се полуаутоматском биретом одмере количине од $4,00 \text{ cm}^3$ раствора испитиваних киселина и сирћетном киселином се разблаже до 20 cm^3 . У раствор се уроне индикаторске електроде које се укључе у одговарајуће индикаторско коло и приступа се титрацији.

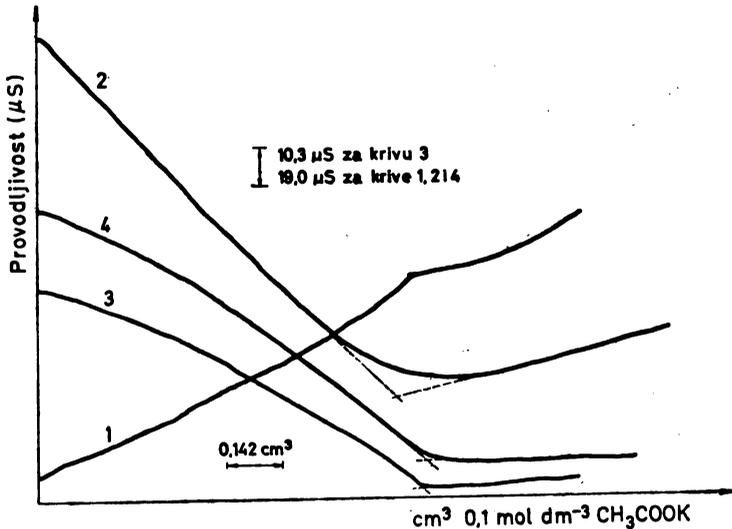
Код спектрофотометријских титрација као растварач је коришћена сирћетна киселина са 10% анхидрида сирћетне киселине.

Завршна тачка титрације у свим случајевима се одређује на уобичајен начин из пресека правих које се добијају графичком екстраполацијом делова титрационих кривих пре и после тачке еквиваленције.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Већ према ранијим сазнањима^{5,8}, фосфорна киселина у сирћетној киселини не показује својства киселине. Међутим, при одређивању перхлорне и сумпорне киселине, фосфорна киселина утиче на могућност одређивања завршне тачке титрације, поготово ако је присутна у већој количини⁸. У

том случају неке уобичајене методе одређивања завршне тачке титрације су искључене. Тако нпр. на слици 1 су приказане кондуктометријске титрационе криве сумпорне и перхлорне киселине као и њихових смеша са фосфорном киселином добивене титрацијом стандардним раствором калијум-ацетата. На основу ових титрационих кривих може се закључити да се перхлорна и сумпорна киселина појединачно, као и перхлорна киселина у присуству фосфорне



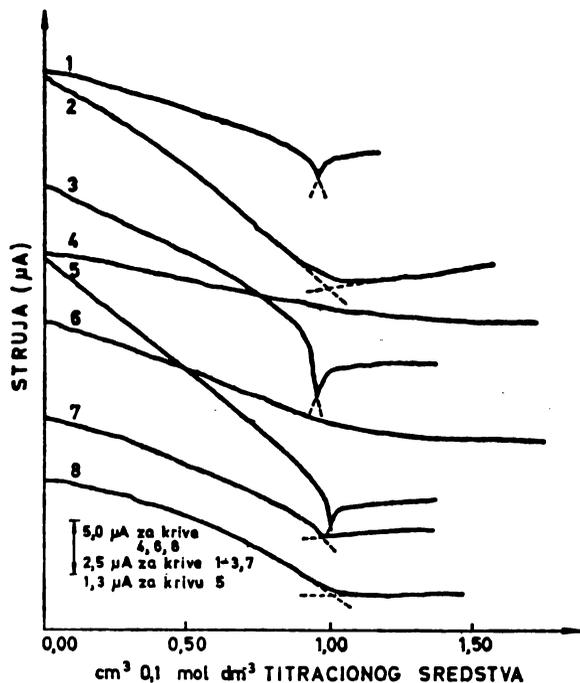
Слика 1. Figure

Кондуктометријске титрационе криве: 1— H_2SO_4 , 2— $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$, 3— HClO_4 , 4— $\text{HClO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$, добивене титрацијом $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ раствором CH_3COOK .

Conductometric titration curves: 1— H_2SO_4 , 2— $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$, 3— HClO_4 , 4— $\text{HClO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$, obtained by titration with 0.1 mol dm^{-3} CH_3COOK solution.

киселине, на задовољавајући начин могу одредити, што није случај и код одређивања сумпорне киселине поред велике количине фосфорне киселине. Наиме, промене у околини тачке еквиваленције у овом случају су слабо изражене и завршна тачка титрације се не може са сигурношћу лоцирати. Утврђено је да се потенциометријска метода показала још мање погодном у односу на кондуктометријску методу. Да ипак постоје решења овог проблема, може се видети из даље презентираних резултата овог рада. Иако су се хинхидронове електроде са металном фазом од платине, паладијума и злата показале подједнако погодним при одређивању минералних киселина у сирћетној киселини⁶, на основу наших претходних испитивања извесну предност смо дали електродама од злата. На слици 2 су приказане биамперометријске титрационе криве перхлорне киселине у смеси са фосфорном, добивене титрацијом $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ стандардним растворима пиридина и ацетата литијума, натријума и калијума. Перхлорна киселина се у смеси са фосфорном киселином може одредити титрацијом раствором пиридина и калијум-ацетата,

док је сигнал на завршној тачки титрације код примене остала два титрациона средства слабо изражен. Врло је интересантно да се при одређивањима сумпорне киселине овом методом добијају резултати без обзира на примењено титрационо средство. При свим титрацијама сумпорне киселине регистровани су сигнали који одговарају односу исте и титрационог средства 1:1.



Слика 2. Figure

Биаперометријске титрационе криве HClO_4 (1, 3, 5, 7) и $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4$ (2, 4, 6, 8) добивене титрацијом $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ стандардним раствором пиридина (1, 2), CH_3COOLi (3, 4), CH_3COONa (5, 6) и CH_3COOK (7, 8) применом Au-Au /хинхидронових електрода у сирћетној киселини

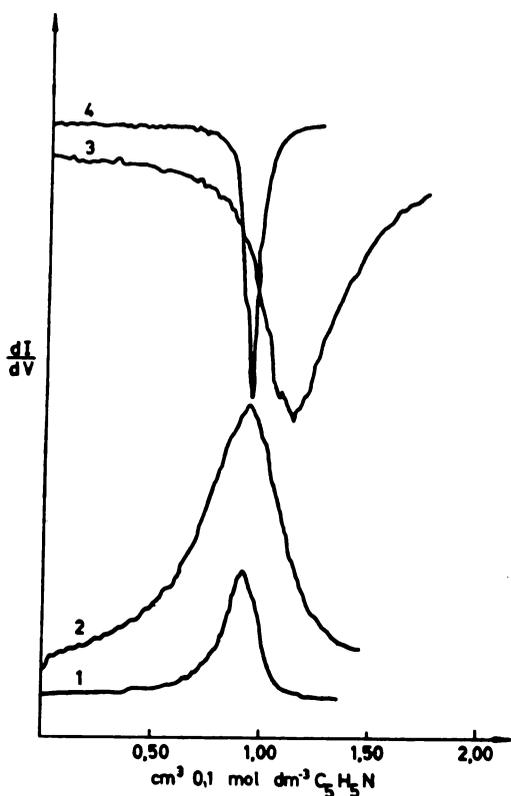
Biamperometric titration curves of HClO_4 (1, 3, 5, 7) and $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4$ (2, 4, 6, 8) in acetic acid obtained by titration with $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ standard solutions of pyridine (1, 2), CH_3COOLi (3, 4), CH_3COONa (5, 6), and CH_3COOK (7, 8). Indicator electrodes Au-Au /quinhydrone.

Уз примену индикаторских електрода од злата при биопотенциометријским ($i = \text{const.}$) одређивањима сумпорне киселине поред веће количине фосфорне киселине са сва четири наведена титрациона средства, сигнали су на тачки еквиваленције веома слабо изражени, па завршну тачку титрације мије могуће одредити. Због тога у таблци I ових резултата и нема.

У овом раду су затим испитане могућности које пружају спектрофотометријске титрације ових киселина применом сва четири наведена титрациона средства. Према литературним подацима за фотометријске титрације минералних киселина⁶ и за титрације слабих органских база¹¹⁻¹³ у сирћетној киселини, поред других индикатора, коришћен је и судан III. Већ је раније утврђено да се додатком анхидрида сирћетне киселине повећава киселост система¹⁴, а и да је при титрацијама промена боје индикатора (у случају судана III из плаве у црвену) изразитија¹⁵. На основу снимљених апсорпционих кривих и наших прелиминарних испитивања, утврђено је да је за спектрофотометријске титрације минералних киселина у присуству фосфорне киселине најпогоднији индикатор судан III, уколико се ток титрације прати на таласној дужини од 625 nm и уколико се као растварач користи смеша сирћетне киселине и њеног анхидрида 9:1.

Како се лоцирање завршне тачке титрације диференцирањем може олакшати то су на слици 3 приказане деривативне спектрофотометријске

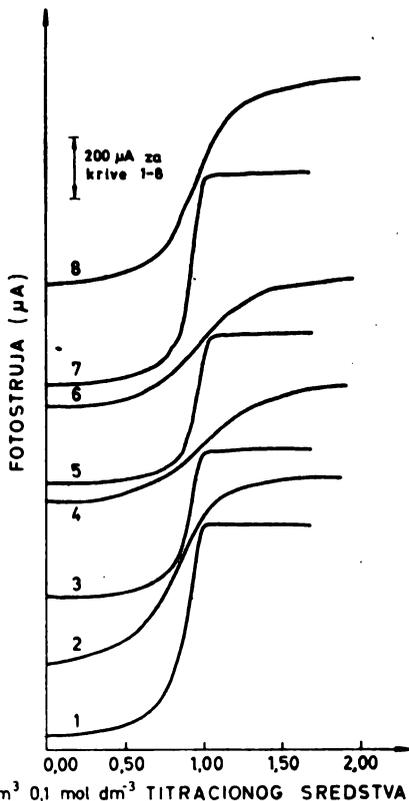
титрационе криве сумпорне киселине (криве 1 и 4) као и смеше сумпорне киселине са фосфорном (криве 2 и 3) уз индикатор судан III (криве 1 и 2) и малахитно зелено (4 и 3). Види се да се индикатор малахитно зелено може са успехом користити за одређивање сумпорне киселине што није случај када се ова киселина одређује у присуству фосфорне киселине. И тада се завршна тачка титрације може одредити, али су резултати већи за око 12%.



Слика 3. Figure

Деривативне спектрофотометријске титрационе криве H_2SO_4 (1, 4) и $H_2SO_4 + H_3PO_4$ (2, 3) добивене уз индикаторе: судан III (1, 2) и малахитно зелено (3, 4) у сирћетној киселини.

Derivative spectrophotometric titration curves of H_2SO_4 (1,4) and $H_2SO_4 + H_3PO_4$ (2, 3) in acetic acid obtained with indicators Sudan III (1, 2) and Malachite green (3, 4).



Слика 4. Figure

Спектрофотометријске титрационе криве H_2SO_4 (1, 3, 5, 7) и $H_2SO_4 + H_3PO_4$ (2, 4, 6, 8) добивене титрацијом стандардним $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ растворима: пиридина (1, 2), CH_3COOLi (3, 4), CH_3COONa (5, 6) и CH_3COOK (7, 8) уз индикатор судан III у смеси сирћетне киселине и анхидрида сирћетне киселине (9:1).

Spectrophotometric titration curves of H_2SO_4 (1, 3, 5, 7) and $H_2SO_4 + H_3PO_4$ (2, 4, 6, 8) in the mixture of acetic acid and its anhydride (9:1) obtained in titrations with 0.1 mol dm^{-3} standard solutions of: pyridine (1, 2), CH_3COOLi (3, 4), CH_3COONa (5, 6), CH_3COOK (7, 8). Indicator Sudan III.

На слици 4 приказане су спектрофотометријске титрационе криве сумпорне киселине и смеше исте са фосфорном киселином при чему се истиче

ТАБЛИЦА I Резултати одређивања киселина и њихових смеша 0,1 mol dm⁻³ стандардним растворима пиридина и ацетата алкалних метала (резултати су добијени на основу 6 мерења)
 TABLE I Results of determinations of acids and their mixtures by titration with 0.1 mol dm⁻³ pyridine and alkali acetates (results obtained on the basis of 6 measurements)

Титрационо средство Titrant	Метода одређивања Method of determination	Нађено mg HClO ₄ Found mg HClO ₄		Нађено mg H ₂ SO ₄ Found mg H ₂ SO ₄	
		a	d	b	d
Пиридин Pyridine	Биамперометрија, Au-Au/хинх. Biamprometric, Au-Au/quinh.	9,29	0,2	9,50	0,6
	Спектрофотометрија Spectrophotometric	9,27	0,2	9,46	0,3
	Потенциометрија Potentiometric	9,56	0,3	—	—
	Кондуктометрија Conductometric	9,36	0,3	—	—
	Биамперометрија, Au-Au/хинх. Biamprometric, Au-Au/quinh.	8,82	0,2	—	—
	Спектрофотометрија Spectrophotometric	8,76	0,3	—	—
Литијум-ацетат Lithium acetate	Потенциометрија Potentiometric	9,06	0,3	—	—
	Кондуктометрија Conductometric	8,86	0,3	—	—
	Биамперометрија, Au-Au/хинх. Biamprometric, Au-Au/quinh.	8,90	0,2	—	—
	Спектрофотометрија Spectrophotometric	8,92	0,3	—	—
	Потенциометрија Potentiometric	9,13	0,4	—	—
	Кондуктометрија Conductometric	8,90	0,2	—	—
Натријум-ацетат Sodium acetate	Биамперометрија, Au-Au/хинх. Biamprometric, Au-Au/quinh.	9,10	0,2	9,40	0,5
	Спектрофотометрија Spectrophotometric	9,03	0,2	9,30	0,6
	Потенциометрија Potentiometric	9,19	0,5	9,29	0,5
	Кондуктометрија Conductometric	9,12	0,2	9,22	0,2
	Биамперометрија, Au-Au/хинх. Biamprometric, Au-Au/quinh.	8,87	0,2	8,76	0,2
	Спектрофотометрија Spectrophotometric	9,24	0,2	9,26	0,2
Калијум-ацетат Potassium acetate	Потенциометрија Potentiometric	8,84	0,2	8,84	0,2
	Кондуктометрија Conductometric	8,81	0,4	8,81	0,4
	Биамперометрија, Au-Au/хинх. Biamprometric, Au-Au/quinh.	8,54	0,2	8,54	0,2
	Спектрофотометрија Spectrophotometric	8,87	0,2	8,87	0,2
	Потенциометрија Potentiometric	9,24	0,2	9,24	0,2
	Кондуктометрија Conductometric	8,39	0,4	8,39	0,4

Легенда: а — перхлорна киселина, б — сумпорна киселина, с — фосфорна киселина, d — просечно одступање (%).
 Legend: a — perchloric acid, b — sulphuric acid, c — phosphoric acid, d — average deviation (%).

калијум-ацетат као најпогодније титрационо средство. На титрационим кривим појединачних киселина, завршну тачку титрације је лако одредити што није случај у целини и код меша истих са фосфорном киселином. Из тих разлога је и у овим случајевима приступљено диференцирању применом деривативне технике при чему су добивени задовољавајући резултати. При појединачним спектрофотометријским одређивањима перхлорне киселине добивају се по облику титрационе криве које су сличне приказаним на слици 4. У случајевима одређивања исте поред веће количине фосфорне киселине стандардним растворима ацетата литијума и натријума сигнали на тачки еквиваленције су слабо изражени, померени су ка већим вредностима и због тога их нема у табlici I. Овакво понашање натријум-ацетата и литијум-ацетата као титрационих средстава се може објаснити њиховим релативним јачинама¹⁶.

У табlici I су приказани резултати одређивања испитиваних киселина са сва четири титрациона средства при чему се калијум-ацетат показао као најбоље. Показало се затим да је при титрацијама сумпорне киселине поред веће количине фосфорне киселине најпогоднија метода одређивања завршне тачке титрације деривативна спектрофотометријска метода уз судан III као индикатор. Упоређујући титрациона средства и све четири методе одређивања завршне тачке титрације у целини се може закључити да се стандардним раствором пиридина добијају нешто већи резултати, натријум-ацетатом и литијум-ацетатом нешто нижи, у односу на калијум-ацетат који се показао као најбоље титрационо средство за одређивање испитиваних система

S U M M A R Y

DETERMINATION OF PERCHLORIC AND SULPHURIC ACIDS IN THE PRESENCE OF PHOSPHORIC ACID IN ACETIC ACID MEDIUM BY VARIOUS METHODS

PERENC F. GAÁL*, MILANA V. BUDIMIR**, RUŽA I. HORVAT*** and
VELIMIR D. CANIĆ*

* *Institute of Chemistry, Faculty of Science, Novi Sad University, YU-21000 Novi Sad, **Faculty of Agriculture, YU-54000 Osijek, and ***The Chemical Industry Novi Sad, YU-21000 Novi Sad*

Results are presented of determinations of perchloric and sulphuric acids in acetic acid and in the presence of a 34-fold excess of phosphoric acid obtained with standard solutions of pyridine, and lithium, sodium, and potassium acetates. The end point of these titrations was determined biamperometrically using quinhydrone electrodes with metal phase of gold, as well as by the spectrophotometric method with Sudan III as indicator. The latter one was somewhat advantageous in these determinations. Among the investigated titration reagents a certain advantage can be attributed to potassium acetate which is the strongest base among the used alkali acetates in acetic acid. Amounts of approx. 10 mg of the mentioned acids are determined with an average deviation below 1%. Results of biamperometric and spectrophotometric determinations are compared with the results of potentiometric and conductometric titrations.

(Received 13 January 1980)

ЛИТЕРАТУРА

1. N. F. Hall, J. V. Copant, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 3047 (1927)
2. А. М. Шкодин, Н. А. Измаилов, *Ж. прикл. хим.*, **20**, 38 (1950)
3. T. Jasiński, Z. Pawlak, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **11**, 999 (1966)
4. T. Higuchi, C. R. Rehm, *Anal. Chem.*, **27**, 408 (1955)
5. В. А. Заринский, И. А. Гурьев, *Ж. аналит. хим.*, **18**, 1306 (1963)
6. F. F. Gaál, D. Lj. Kuzmić, R. I. Horvat, *Microchem. J.*, **23**, 417 (1978)
7. T. J. Pastor, V. J. Vajgand, *Mikrochim. Acta*, **2**, 85 (1976)
8. Ф. Ф. Гал, М. В. Будимир, Р. И. Хорват, В. Д. Цанић, *Зборник радова ПМФ, Нови Сад*, припремљено за штампу
9. В. Ј. Вајганд, Т. Ј. Тодоровски, Ф. Ф. Гал, *Гласник Хем. друштва Београд*, **33**, 293 (1968)
10. L. J. Bjelica, V. J. Vajgand, D. Lj. Velimirović, *Mikrochim. Acta*, **2**, 241 (1976)
11. C. Rehm, T. Higuchi, *Anal. Chem.*, **29**, 367 (1957)
12. K. A. Connors, T. Higuchi, *Ibid.*, **32**, 93 (1960)
13. T. Higuchi, C. H. Barnstein, H. Ghassemi, W. E. Perez, *Ibid.*, **34**, 400 (1962)
14. D. J. Pietrzyk, *Ibid.*, **39**, 1367 (1967)
15. T. Higuchi, J. A. Feldman, C. R. Rehm, *Ibid.*, **28**, 1120 (1956)
16. I. M. Kolthoff, A. Willman, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1014 (1934).

ОДРЕЂИВАЊЕ ПАРАМЕТРА ДИСПЕРЗИОНОГ МОДЕЛА КОРИШЋЕЊЕМ ГРАФИЧКЕ АНАЛИЗЕ ПРЕНОСНЕ ФУНКЦИЈЕ

ДЕЈАН СКАЛА, БРАНИСЛАВА ВЕЉКОВИЋ и ЈОВАН МИЋИЋ

*Катедра за органску хемијску технологију, Технолошко-металурички факултет
Универзитета у Београду, б. бр. 494, 11001 Београд*

(Примљено 31. јануара 1980)

Линеарна зависност преносне функције модела од Laplace-овог оператора је искоришћена за одређивање параметра модела. Утврђено је да максимална вредност оператора, до које са одређеним одступањем може да се примени линеарна зависност, зависи од вредности параметра модела и усвојеног критеријума тачности његовог одређивања. Ова зависност се може представити једначином:

$$S_{kr} = K \left(\begin{array}{c} \text{параметар} \\ \text{модела} \end{array} \right)^a \varepsilon^b$$

Вредности константи K , a и b одређене су за следеће моделе: каскаде од N судова са идеалним мешањем и дисперзионог модела при различитим граничним условима на крајевима цеви. Поред тога, приказана је могућност коришћења виших извода преносне функције у односу на оператор, код одређивања параметра за случајеве: отворено-отвореног, затворено-отвореног и затворено-затвореног дисперзионог модела.

Одређивање параметра математичког модела хемијског реактора своди се по једној од метода на одређивање момената функције густине расподеле времена задржавања добијене као одговор на тренутну промену^{5,9,13}. Овај начин одређивања параметра модела је најчешће коришћен, мада је од првих радова Michelsen и Østergaard-a^{6,7} у све већој мери заступљена тенденција коришћења других метода^{1-3,4,8,10,11,14} које базирају првенствено на анализи и нумеричком израчунавању Laplace-ове трансформације густине расподеле времена задржавања односно преносне функције одговарајућег модела.

Многи аутори указивали су да је метод момената недовољно поуздан код одређивања параметра модела а нарочито у случајевима када криве одзива на тренутну промену имају веома изражени крај („реп“) што карактерише постојање застојних зона у систему, израженог повратног или аксијалног мешања итд.³. У том смислу да би се делимично умањио утицај „репа“ одзивне криве, Yates и Constans¹⁵ су исти представили одговарајућом експоненцијалном функцијом те су моменте расподеле израчунавали из два дела, нумерички и аналитички.

Коришћењем пондерисаних момената („weighted moments“)^{2,14} добијају се знатно бољи резултати при израчунавању параметра модела, при чему нулти пондерисани моменат представља преносну функцију модела односно

Laplace-ову трансформацију густине расподеле времена задржавања^{2,6,13}:

$$F_0(s) = \int_0^{\infty} C(t) \exp(-st) dt. \quad (1)$$

Анализом логаритма преносне функције модела у зависности од реалне вредности Laplace-овог оператора s ^{1,4,7,9,10} приказана је могућност одређивања параметра модела графичким путем.

АНАЛИЗА ГРАФИЧКОГ ОДРЕЂИВАЊА МОМЕНАТА РАСПОДЕЛЕ

Развијањем експоненцијалног члана (једн. 1) подинтегралне функције у ред долази се до општег израза за $\ln F(s)$ у функцији оператора s , где се моменти расподеле појављују као константни коефицијенти ове зависности⁴:

$$\ln F(s) = \ln F(0) - \mu s + \sigma^2 s^2 / 2 + 0(s^3) \quad (2)$$

Зависност $(1/s) \ln [F(s)/F(0)]$ од s у области малих позитивних реалних вредности s представља праву линију чији коефицијент правца одговара другом централном моменту или дисперзији а одсечак првом нецентралном моменту односно средњем времену задржавања. Gibilaro и Drinkenburg⁴ нису при анализи једн. (2) дефинисали у којим границама оператора s важи ова линеарна зависност. Једина напомена ових аутора је да опсег вредности s до 0,04 сасвим задовољава да би изложена метода могла да се примени без улажења у проблем одређивања аритметичке тачности израчунавања функције $(1/s) \ln [F(s)/F(0)]$. Метода је нарочито подесна код одређивања параметра модела проточних система са мешањем код којих се степен мешања најчешће налази између два гранична идеализована случаја, идеалног мешања и клипног протицања.

За каскаду од N судова са идеалним мешањем преносна функција у трансформисаном облику је:

$$(1/S) \ln F(S) = -(N/S) \ln [(S/N) + 1]. \quad (3)$$

Замењујући вредности средњег времена задржавања и варијансе овог модела у једн. (2) добија се израз који представља апроксимацију једн. (3). До истог израза се долази уколико се логаритамски члан $\ln [(S/N) + 1]$ развије у ред (до члана S^2):

$$(1/S) \ln F(S) = -1 + (S/2N). \quad (4)$$

Преуређени облик преносне функције отворено-отвореног дисперзионог модела према једн. (2) (који важи уз испуњење услова малог степена дисперзије) или дисперзионог модела при различитим граничним условима код кога се може занемарити утицај крајева је⁷:

$$(1/S) \ln F(S) = (Pe/2S) (1 - \beta), \quad (5)$$

где је

$$\beta = [1 + (4S/Pe)]^{0,5} \text{ и } S = s \bar{t}. \quad (6)$$

Развијањем у ред члана β , односно коришћењем једн. (2), како је за дисперзиони модел $\mu/\bar{t} = 1$ и $\sigma^2 = 2/Pe$ (када је аксијална дисперзија мало изражена), следи да је приближна вредност једн. (5):

$$(1/S) \ln F(S) = -1 + (S/Pe). \tag{7}$$

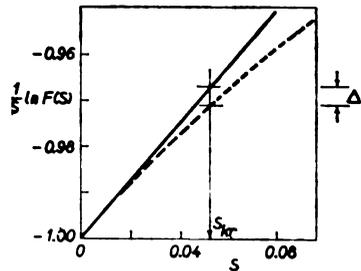
Циљ овог рада је да се утврди аритметичка тачност предложене методе одређивања параметра модела преко момента⁴ коришћењем једн. (2). При томе су усвојена следећа два критеријума за оцену тачности одређивања⁹:

$$\epsilon_I = \frac{\Delta}{\text{model}} \Big|_{S=S_{kr}} = \frac{[(1/S) \ln F(S)]_{\text{model}} - [(1/S) \ln F(S)]_{\text{aprox.}}}{[(1/S) \ln F(S)]_{\text{model}}} \Big|_{S=S_{kr}} \tag{8}$$

$$\epsilon_{II} = \frac{\int_0^{S_{kr}} \{[(1/S) \ln F(S)]_{\text{model}} - [(1/S) \ln F(S)]_{\text{aprox.}}\}^2 dS}{\int_0^{S_{kr}} [(1/S) \ln F(S)]_{\text{model}}^2 dS} \tag{9}$$

Код израчунавања граничне вредности Laplace-овог оператора S_{kr} , до које важи линеарна зависност дата једначинама (4) и (7) за наведена два модела, претпостављено је да S_{kr} зависи пре свега од усвојене вредности критеријума тачности и вредности параметра модела што се може приказати изразом:

$$S_{kr} = K \left(\begin{matrix} \text{параметар} \\ \text{модела} \end{matrix} \right)^a \epsilon^b \tag{10}$$



Слика 1 Figure

Зависност логаритма преносне функције од оператора S . — — — једначина модела, — линеаризована једначина модела.
Dependence of the logarithm of the transfer function on the operator S . — — — model equation, — model equation after linearization

За случај каскаде од N реактора добијени су следећи резултати након нумеричке анализе [једн. (10)] и примене методе најмањих квадрата:

$$S_{kr} = 0,176 N \epsilon_I^{0,5} \text{ и } S_{kr} = 0,899 N \epsilon_{II}^{0,25} \tag{11}$$

при чему је у опсегу $N = 2$ до 20 и за

$$\epsilon_I < 0,05, \quad S_{kr} = 0,08 \text{ до } 0,80$$

$$\epsilon_{II} < 0,02, \quad S_{kr} = 0,7 \text{ до } 6,8.$$

Код дисперзионог модела (при малом степену дисперзије) након идентичне анализе једн. (5) односно (7) добијени су следећи резултати:

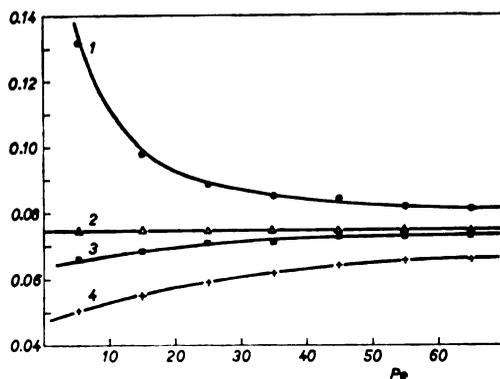
$$S_{kr} = 0,074 Pe \epsilon_I^{0,52} \text{ и } S_{kr} = 0,334 Pe \epsilon_{II}^{0,26} \quad (12)$$

за опсег $Pe = 4$ до 70 максимална вредност опсега оператора S која задовољава унапред усвојене вредности критеријума је:

$$\epsilon_I < 0,05, \quad S_{kr} = 0,06 \text{ до } 1,10$$

$$\epsilon_{II} < 0,02, \quad S_{kr} = 0,5 \text{ до } 8,4.$$

На исти начин анализиран је дисперзиони модел узимајући у обзир различите граничне услове који у пракси могу да се јаве при коришћењу методе побуде и одзива а дефинисани су као отворени или затворени крај испитиваног система. Ови гранични услови односе се на места у којима се додаје обележивач (улаз) односно места где се мери концентрација обележивача (излаз)¹³. Гранични услови који одговарају „отвореном“ улазу односно излазу могу се искористити за случај цевовода (или колоне) где попречни пресек којим се дефинише место улаза или излаза није различит у односу на попречни пресек цеви. Када је улазна област сужена претпоставља се да се материјал (обележивач) који једном доспе у суд не преноси ван система механизмом повратног мешања односно аксијалне дисперзије. „Затворена“ излазна област се односи на случај када је попречни пресек у коме се мери излазна концентрација сужен тако да се обележивач, који једном напусти суд односно реактор не преноси у систем механизмом повратног мешања.



Слика 2. Figure

Зависност константе K од Pe броја. 1 — затворено-затворен дисперзиони модел, 2 — општи дисперзовани модел, 3 — затворено-отворени дисперзиони модел, 4 — отворено-отворени дисперзиони модел

Dependence of constant K on the Pe number. 1 — closed-closed dispersion model, 2 — general dispersion model, 3 — closed-open dispersion model, 4 — open-open dispersion model

Као и код претходне анализе основна два модела и сада је испитивана иста зависност максималне вредности оператора S од вредности параметра модела и усвојеног критеријума тачности (једначина 8).

Логаритми преносних функција отворено-отвореног (o-o), затворено-отвореног (z-o) односно отворено-затвореног (o-z) и затворено-затвореног (z-z) дисперзионог модела као и одговарајуће апроксимације ових једначина приказане су у табlici I.

ТАБЛИЦА I TABLE

Преносне функције дисперзионог модела
Transfer functions for the dispersion model

Модел Model	$\left[\frac{1}{S} \ln F(S) \right]$ преносне функције модела ^{4,9,13} model transfer function	$\left[\frac{1}{S} \ln F(S) \right]$ приближна вредност једначина (2) approximate value, eq (2)
отворено-отворени дисперзиони модел open-open dispersion model	$\frac{Pe}{2S} (1-\beta) + \frac{1}{S} \ln \beta$	$-\left(1 + \frac{2}{Pe}\right) + \left(\frac{1}{Pe} + 4Pe^{-1}\right) S$
затворено-отворени дисперзиони модел closed-open dispersion model	$\frac{Pe}{2S} (1-\beta) + \frac{1}{S} \ln \frac{2}{1+\beta}$	$-\left(1 + \frac{1}{Pe}\right) + \left(\frac{1}{Pe} + \frac{3}{2Pe^2}\right) S$
отворено-затворени дисперзиони модел closed-closed dispersion model	$\frac{Pe}{2S} (1-\beta) + \frac{1}{S} \ln \frac{2}{1+\beta}$	$-\left(1 + \frac{1}{Pe}\right) + \left(\frac{1}{Pe} + \frac{3}{2Pe^2}\right) S$
затворено-затворени дисперзиони модел closed-closed dispers. model	$\frac{Pe}{2S} (1-\beta) + \frac{1}{S} \ln \frac{4}{(1+\beta)^2 - (1-\beta)^2 e^{-Pe}}$	$-1 + \left(\frac{1}{Pe} - \frac{1}{Pe^2} + \frac{e^{-Pe}}{Pe^2}\right) S$
дисперзиони модел (мали степен дисперзије) dispersion model (small degree of dispersion)	$\frac{Pe}{2S} (1-\beta)$ једначина (5) equation (5)	$-1 + \frac{1}{Pe} \cdot S$ једначина (7) equation (7)

На основу добијених података при чему су посматрани различити опсези за Pe -критеријум од 4 до 70 (опсег до $Pe = 10$, од 10 до 20, 20 до 30, . . . , 60 до 70) уочено је да се вредности испитиваних константи K , a и b незнатно мењају у односу на вредности које су добијене код анализе дисперзионог модела (када је степен дисперзије мали). Поред тога вредности константи K , a и b у једн. (10) асимптотски се приближавају граничној вредности која је врло блиска вредностима ових константи израчунатих за случај дисперзионог модела. Добијени подаци приказани су на дијаграмима 2, 3 и 4 као зависност коефицијента K односно експонената a и b из једн. (10) од параметра модела (Pe -броја) за усвојену вредност грешке ϵ_1 . Израчунате вредности константи приказане су у табlici II као и одговарајућа максимална вредност S_{kr} .

ГРАФИЧКА МЕТОДА АНАЛИЗЕ ПРЕНΟΣНЕ ФУНКЦИЈЕ МОДЕЛА

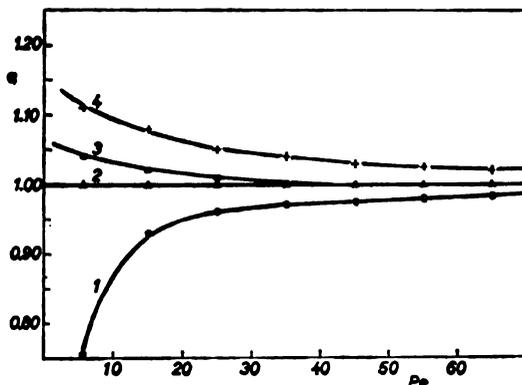
Поред осталих метода графичког одређивања параметра дисперзионог модела^{1,12}, могуће је исти одредити графичком анализом преносне функције модела^{7,10,11}. Графичка анализа је у литератури приказана само за случај

дисперзионог модела када је коефицијент аксијалне дисперзије мали а преносна функција изражена једначином (5),^{1,6,7,10}. Коришћењем основних функција дефинисаних једначинама^{6,7}:

$$U_0 = \ln F(s), \quad (13)$$

$$U_1 = -dU_0/ds = -F'(s)/F(s), \quad (14)$$

$$U_2 = -dU_1/ds = -F''(s)/F(s) - [F'(s)/F(s)]^2, \quad (15)$$



Слика 3 Figure

Зависност експонента a од Pe броја. Ознаке исте као на сл. 2

Dependence of the exponent a on the Pe number. Numbering the same as in Fig. 2

ТАБЛИЦА II TABLE

Константе и вредности S_{kr} за дисперзиони модел при различитим граничним условима

Constants and S_{kr} values for the dispersion model at different boundary values

$\varepsilon_1 < 0,05, Pe = 4-70$

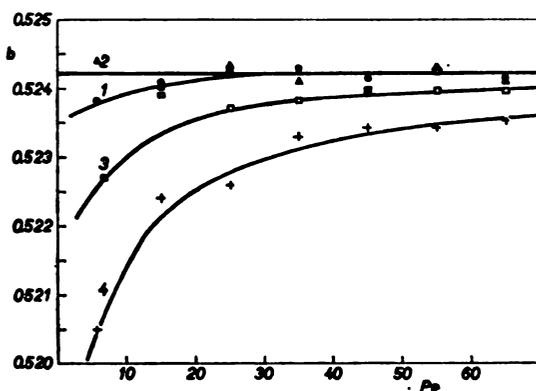
	Дисперзиони модел — Dispersion model			општи (мали степен дисперзије) general (small degree of dispersion)
	o-o	z-o	z-z	
K	0,05—0,067	0,067—0,073	0,132—0,081	0,074
a	1,11—1,03	1,04—1,00	0,80—0,98	1,00
b	0,52—0,524	0,523—0,524	0,524	0,524
S_{kr}	0,05—1,11	0,06—1,06	0,08—1,08	0,06—1,08

на основу преносне функције дисперзионог модела добијене су следеће зависности које пружају могућност графичког одређивања параметра овог модела⁶:

$$-U_0^{-1} = -Pe^{-1} + \tau s U_0^{-2} \quad (16)$$

$$U_0^{-2} = \tau^{-2} + 4s/\tau Pe. \quad (17)$$

У овом раду анализиране су преносне функције o-o, z-o и z-z дисперзионог модела (таблица I) коришћењем једначина (12—15) при чему су уз



Слика 4 Figure

Зависност експонента b од Pe броја. Ознаке исте као на сл. 2

Dependence of the exponent b on the Pe number. Numbering the same as in Fig. 2

одређене апроксимације изведене једначине сличне једначинама 16 и 17. Добијени изрази наведени су у табlici III.

Овај начин одређивања аксијалне дисперзије употребљен је за анализу протицања течности у колони са вибрационом мешалицом при супротно-струјном протицању гас — течност. Услови додавања обележивача и мерења његове концентрације одговарају затвореној улазној односно отвореној излазној области, те је за анализу експерименталних података израчунавана нумеричким путем зависност функције H_{z-o} (таблица III) од оператора S . При томе је уочено да се оптималне вредности параметра модела добијају анализом карактеристичне функције H_{z-o} у одређеном опсегу оператора S . Ради тога је према одговарајућем програму на рачунару IBM 1130 минимизирана функција Y чија вредност зависи од опсега оператора S и израчуна-тог параметра из истог опсега:

$$Y = \int_{S_1}^{S_2} \{ [(1/S) \ln F(S)]_{\text{model}} - [(1/S) \ln F(S)]_{\text{exp}} \}^2 dS \quad (18)$$

У једн. (18) $[(1/S) \ln F(S)]_{\text{model}}$ је функција z-o дисперзионог модела у коме фигурише Pe -број добијен као одсек зависности функције H_{z-o} од S . Вредност Y је такође израчунавана за исту област оператора S али са Pe -бројем добијеним из другог централног момента функције густине расподеле времена задржавања. Резултати ових израчунавања указују на знатно мање одступање овог модела од експерименталних вредности уколико се примени изложена графичка анализа одређивања Pe -броја. Услед тога се добијају вредности функције Y за око две потенцице мање од вредности Y у којој фигурише Pe -број израчунат на уобичајени начин применом методе момената.

ТАБЛИЦА III TABLE

Карактеристичне бездимензионе функције дисперзионог модела
 Dimensionless characteristic function for the dispersion model

отворено-отворени дисперзиони модел (овај рад) open-open dispersion model (present work)	$H_{o-o} = \frac{S-1}{1-(U_1/\mu)} = \frac{Pe}{2} + 2S$	Усвојена ограничења при извођењу карактеристичне H функције $\beta = \left(1 + \frac{4S}{Pe}\right)^{0.5} \approx 1 + \frac{2S}{Pe}$
затворено-отворени или отворено затворени дисперзиони модел (овај рад) *closed-open or open-closed dispersion model (present work)	$H_{z-o} = \frac{2S-1}{1-(U_1/\mu)} = Pe + 3S$	$\beta = \left(1 + \frac{4S}{Pe}\right)^{0.5} \approx 1 + 2\frac{S}{Pe}$
затворено-затворени дисперзиони модел (овај рад)* closed-closed dispersion model (present work)*	$H_{z-z} = \frac{S}{1-(U_1/\mu)} = \frac{Pe^2}{2(Pe-1)} + \frac{2Pe}{Pe-1} S$	$(1-\beta)^2 e^{-Pe} \approx 0$ $\beta \approx 1 + \frac{2S}{Pe}$
Дисперзиони модел ¹ Dispersion model	$\left(\frac{\mu}{U_1}\right)^2 = 1 + \frac{4S}{Pe}$	$\beta = \left(1 + \frac{4S}{Pe}\right)^{0.5} \approx 1$

*Код z-z дисперзионог модела вредност Pe броја се израчунава из одсечка праве $H_{z-z}-S$ пошто је:

For c-c dispersion model value of Pe number calculated from intercept $H_{z-z}-S$ because:

$$\lim_{S \rightarrow 0} H_{z-z} = \lim_{S \rightarrow 0} \frac{S}{1-(U_1, \text{model}/\mu)} = \frac{Pe^2}{2(Pe-1)}$$

ЗАКЉУЧАК

Гранична вредност Laplace-овог оператора s до које се може применити линеарна зависност логаритма преносне функције у циљу одређивања момента расподеле времена задржавања (једн. (2)) зависи од усвојеног критеријума тачности (једн. (8) или (9)) и вредности параметра модела. Ову граничну вредност могуће је представити једначином (10) за коју је показано да важи за дисперзиони модел при различитим граничним условима као и за модел каскаде од N судова. Што је већа вредност Pe -броја или броја судова у каскади то је и област оператора S за коју важи линеарна зависност дефинисана једначином (2) већа.

Графичком анализом виших извода преносне функције дисперзионог модела (o-o, z-o и z-z гранични услови) показана је могућност одређивања параметра овог модела. Метода је успешно искоришћена при одређивању аксијалне дисперзије тачности у колони са вибрационом мешалицом. Средња процентуална разлика израчунатог Pe -броја према изведеној графичкој методи за затворено-отворени дисперзиони модел и методи момената је 9,2%

са стандардном девијацијом од $\pm 4,7\%$, при чему је узето у обзир 294 експерименталних података. Ова разлика је утолико више изражена (до 30%) уколико криве густине расподеле времена задржавања имају издуженији крај. Поред тога са Pe -бројем одређеним графичким путем слагање модела са експериментално добијеним подацима је знатно боље.

Списак ознака:

- C_t — функција густине расподеле времена задржавања, s^{-1}
- D_L — коефицијент аксијалне дисперзије, cm^2/s
- $F(0)$ — преносна функција модела за $s=0$
- $F(s)$ — преносна функција модела
- $F_0(s)$ — нулти пондерисани момент или преносна функција модела
- H — карактеристичне бездимензионе функције дисперзионог модела за различите граничне услове ($0-0$, $z-0$ и $z-z$)
- L — дужина цеви (колона), cm
- N — број судова са идеалним мешањем
- $Pe = uL/D_L$ — Peclet-ов број
- s — Laplace-ов оператор, s^{-1}
- $S = s_{kr}$ — Laplace-ов оператор у бездимензионом облику
- S_{kr} — гранична вредност Laplace-овог оператора
- t — време, s
- u — средња брзина протицања флуида кроз цев (колону), cm/s
- U_0, U_1, U_2 — логаритам преносне функције модела и одговарајући виши извоги
- Y — интеграл квадрата разлике једначине модела (преносне функције) и експериментално одређене вредности
- $\beta = (1 + 4S/Pe)^{0.5}$ — бездимензиони параметар
- $\epsilon_I, \epsilon_{II}$ — процентуална разлика или сума квадрата разлике
- μ, τ — први нецентрални моменат, средње време задржавања, s
- σ^2 — други централни моменат, дисперзија времена задржавања

S U M M A R Y

DETERMINATION OF PARAMETERS OF THE DISPERSION MODEL USING GRAPHICAL ANALYSIS OF THE TRANSFER FUNCTION

DEJAN SKALA, BRANISLAVA VELJKOVIĆ, and JOVAN MIČIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade

The linear relationship between the transfer function and the Laplace operator s for model¹ parameters determination was used. The maximum values of the Laplace operator for which this linear relationship with definite difference is still valid, depend on the values of model parameters and the adopted criterion of accuracy of its determination. This relation can be represented by the equation:

$$S_{kr} = K \left(\frac{\text{model}}{\text{parameters}} \right)^a \epsilon^b$$

where S_{kr} — maximum value of the Laplace operator, and ϵ — criterion of accuracy. The constants K , a , and b for N ideally stirred tanks-in-series and dispersion models with different boundary conditions were determined. The possibility of using higher derivatives of the transfer function for parameter determination of open-open, closed-open and closed-closed dispersion models is also presented.

(Received 31 January 1980)

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. P. Abbi, D. J. Guan, *Trans. Inst. Chem. Engrs., (London)* **54**, 226 (1976)
2. A. S. Andersen, E. T. White, *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 1203 (1971)
3. W. C. Clements, K. E. Blalock, *Ibid.*, **27**, 2311 (1972)
4. L. G. Gibilaro, A. A. H. Drinkenburg, *Ibid.*, **27**, 445 (1972)
5. O. Levenspiel, „*Chemical Reaction Engineering*“, J. Wiley, New York 1972
6. M. L. Michelsen, K. Østergaard, *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 583 (1970)
7. K. Østergaard, M. L. Michelsen, *Can. J. Chem. Eng.*, **47**, 107 (1969)
8. Q. T. Pham, R. B. Keey, *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 786 (1977)
9. H. J. Seinfeld, L. Lapidus, „*Mathematical Methods in Chemical Engineering*“, Vol. 3, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1974
10. Д. Скала, *Магистарски рад*, Технолошко-металуршки факултет, Београд, 1976.
11. Д. Скала, Ј. Милић, *Хем. инд.*, **33**, 214 (1979)
12. F. Vergnes, *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 88 (1976)
13. C. Y. Wen, L. T. Fan, „*Models for Flow Systems and Chemical Reactors*“, M. Dekker, New York 1975
14. H. J. Wolf, K. H. Radeke, D. Gelbin, *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 101 (1979)
15. J. G. Yates, J. A. P. Constans, *Ibid.*, **28**, 1341 (1973).

NOTE — БЕЛЕЖИКА

TOTAL π -ELECTRON ENERGY OF A CLASS OF
 CONJUGATED POLYMERS

IVAN GUTMAN

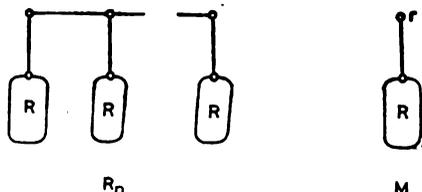
Faculty of Science, University of Kragujevac,
 P. O. Box 60, YU-34001 Kragujevac, Yugoslavia

(Received 28 December 1979)

Abstract. The polymerization of n identical monomeric units into a conjugated polymer R_n increases the total π -electron energy by an amount which is proportional to the self-polarizability of the atom r in the monomer M , eq. (5).

*

The theory of conjugated polymers is a relatively weakly developed part of the topological theory of conjugated molecules¹. In particular, it is not possible to predict the π -electron properties of a polymer on the basis of the structure of the monomer. In the present note we offer a new result in this field, namely the topological formula (5) for the total π -electron energy of the conjugated polymer R_n whose molecular graph has the following general form.



Thus R_n is composed of n identical monomeric units M , where R denotes an arbitrary conjugated radical.

Let $P(G) = P(G, x)$ and $\alpha(G) = \alpha(G, x)$ be the characteristic and the matching polynomial² of graph G . It was shown that³

$$P(R_n) = \prod_{j=1}^n [P(M) - t_j P(R)] \quad (1)$$

$$\alpha(R_n) = \prod_{j=1}^n [\alpha(M) - t_j \alpha(R)], \quad (2)$$

where $t_j = 2 \cos [j\pi/(n+1)]$. The difference between the π -electron energy of the polymer and the energy of n isolated monomeric units is then given by⁴

$$E(R_n) - n E(M) = \langle \log | P(R_n, ix) / P(M, ix)^n | \rangle \quad (3)$$

where the usual abbreviated notation

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx \equiv \langle f(x) \rangle \equiv \langle f \rangle$$

is used. The substitution of (1) back into (3) gives

$$E(R_n) - n E(M) = \sum_{j=1}^n \langle \log | 1 + i t_j V_r | \rangle$$

where $V_r = V_r(x) = i P(R, ix) / P(M, ix)$ is an important topological function which was considered, for example in refs⁵. If M is an alternant system, we have further simplifications: $V_r(x)$ is a real valued function and $V_r(x) < 1$ for all real values of the variable x . Therefore

$$E(R_n) - n E(M) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \langle \log [1 + (t_j V_r)^2] \rangle = \quad (4)$$

$$= \frac{1}{2} \langle (V_r)^2 \rangle \sum_{j=1}^n t_j^2 - \frac{1}{4} \langle (V_r)^4 \rangle \sum_{j=1}^n t_j^4 + \dots$$

It is easy to show that $\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n t_j^2 = n-1$ = the number of chemical bonds between the monomeric units. Furthermore, $\langle (V_r)^2 \rangle$ is just the self-polarizability⁵ $\pi_{rr} = \pi_{rr}(M)$ of the atom r of the monomer M . From (4) we deduce our main result

$$E(R_n) \doteq n E(M) + (n-1) \pi_{rr}(M) \quad (5)$$

i. e. the polymerization of n identical monomeric units M into a linear polymer R_n causes a stabilization effect which is proportional to the number of the newly formed conjugated bonds ($= n-1$) and to the self-polarizability of the site of polymerization in M . Note that $E(M)$ and $\pi_{rr}(M)$ can easily be calculated and are tabulated⁶ for the great majority of radicals R which can occur in conjugated polymers of the type R_n . Therefore eq. (5) enables the determination of $E(R_n)$ from the knowledge of the π -electron characteristics of the monomer.

As a further application of formulae (1) and (2) we can express the topological resonance energy² of R_n as

$$\text{TRE}(R_n) = \sum_{j=1}^n \left\langle \log \left| \frac{P(M, ix) - t_j P(R, ix)}{\alpha(M, ix) - t_j \alpha(R, ix)} \right| \right\rangle.$$

Let $V_r^{ac} = i \alpha(M, ix) / \alpha(R, ix)$. Then by taking into account (4) and (5) we get

$$\text{TRE}(R_n) \doteq n \text{TRE}(M) + (n-1) (\pi_{rr} - \pi_{rr}^{ac})$$

where $\pi_{rr}^{ac} = \langle (V_r^{ac})^2 \rangle$ is the acyclic analogue⁷ of the self-polarizability of the atom r .

Hence the change of the resonance energy, due to the polymerization, is proportional to the term $\pi_{rr} - \pi_{rr}^{ac}$, which again depends only on the topology of the monomer. Note that both the cases $\pi_{rr} - \pi_{rr}^{ac} > 0$ and $\pi_{rr} - \pi_{rr}^{ac} < 0$ can occur in chemically relevant polymeric systems.

ИЗВОД

УКУПНА π -ЕЛЕКТРОНСКА ЕНЕРГИЈА ЈЕДНЕ КЛАСЕ КОНЈУГОВАНИХ ПОЛИМЕРА

ИВАН ГУТМАН

Природно-математички факултет Универзитета у
Крагујевцу, 34001 Крагујевац

Услед полимеризације n идентичних мономерних јединица у конјуговани полимер R_n повећава се укупна π -електронска енергија за износ који је сразмеран самополаризабилности атома r у мономери M , једн. (5).

(Примљено 28. децембра 1979.)

REFERENCES

1. A. Graovac, I. Gutman and N. Trinajstić, „*Topological Approach to the Chemistry of Conjugated Molecules*“, Springer—Verlag, Berlin 1977
2. I. Gutman, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **44**, 173 (1979) and references therein
3. M. V. Kaulgud and V. H. Chitgopkar, *J. Chem. Soc. Faraday II*, **73**, 1385 (1977); I. Gutman, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **99**, 145 (1979)
4. C. A. Coulson, *J. Chem. Soc.*, 3111 (1954); see also: I. Gutman, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 761 (1978)
5. I. Gutman, *Croat. Chem. Acta*, **49**, 635 (1977); *Theoret. Chim. Acta*, **47**, 217 (1978); **50**, 287 (1979)
6. C. A. Coulson and A. Streitwieser, „*Dictionary of π -Electron Calculations*“, Pergamon Press, Oxford 1965
7. I. Gutman, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 191 (1978).

УПУТСТВА АУТОРИМА

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

објављује *оригиналне научне радове, белешке, прелиминарна саопштења, лијера-
турске прејеле и рецензије књија.*

Оригинални научни радови садрже резултате оригиналних истраживања који нису објављени. Радови се шаљу на рецензију а прихватање рада обавезује ауторе да исте резултате неће објавити на другом месту. Обим рада не би требало да пређе 3000 речи (у просеку 10 страница куцаних двоструким проредом).

Белешке садрже резултате краћих, али довршених истраживања или приказују сопствена оригинална искуства из лабораторијске праксе (методике, апаратуре и сл.). Обим белешке не треба да пређе 500 речи.

Прелиминарна саопштења треба да садрже оригиналне научне информације чији карактер захтева брзо објављивање и не треба да буду дужа од 1000 речи.

Литературски прејели се штампају на нашем језику и треба да обавесте *шири круг читалаца* о најновијим достигнућима хемије и технологије. Обим чланака је ограничен на 16 штампаних страница, одн. око 30 страница куцаног текста, укључивши слике и таблице.

Рецензије књија од ширег интереса не би требало да пређу обим од 300 речи.

Опште напомене

Рад може бити писан на српскохрватском (хрватскосрпском) или неком од следећих страних језика: енглеском, немачком, руском или француском. *Ауторима се препоручује да подносе радове на српском језику* јер тако постају приступачни далеко већем броју заинтересованих колега.

Рад треба да је написан у *најкраћем могућем облику* а да при томе остане јасан. У уводном делу треба дати само најважнији преглед ранијих истраживања и објаснити сврху рада. Нарочиту пажњу треба посветити прецизно и јасном изношењу експерименталних података, тако да се описани експерименти могу без тешкоћа репродуковати. Познате методике и технике треба означити именом и литературским цитатом.

Сваки рад треба да има два извода: први на језику на којем је чланак писан, а други на српскохрватском (хрватскосрпском) одн. на једном од поменутих страних језика.

Радови који по техничкој опреми и начину излагања не одговарају стилу радова који се објављују у Гласнику, биће враћени ауторима на прераду. Стога се ауторима скреће пажња да се при писању радова придржавају следећег упутства:

Опрема рукописа

Рукопис треба доставити Редакцији у *два* примерка, куцан машином са двоструким проредом. При куцању не треба користити косе црте уместо округлих заграда. Рукопис треба да садржи све слике, дијаграме и таблице, које треба приложити на посебним листовима на крају рукописа, а у тексту означити њихово приближно место. Резултати се могу приказивати *или* сликом *или* таблицом. Исти резултат се не може приказати на оба начина. Не прихвата се репродуковање слика и таблица из других радова (сем у прегледним чланцима).

Нарочиту пажњу треба посветити номенклатури и терминологији, које треба да буду у складу са препорукама Интернационалне уније за чисту и примењену хемију. Треба се придржавати *Међународног система јединица* (SI), како је то изложено у прилогу свеске 3—4 Гласника за 1974. годину. Код текстова на српскохрватском (хрватскосрпском) језику препоручује се употреба *југословенске неорганске номенклајуре*, која је штампана у допунској свесци Гласника 1965. године.

Наслов рада, ако је икакво могућно, не треба да садржи симболе и формуле и треба да је што концизнији. Следе имена аутора са средњим словом, па назив институције. Уз назив града треба дати и поштански број. Први *извод* долази пре текста, док други, који такође треба да има преведен текст наслова, долази на крају испред литературе.

Математичке ознаке у тексту треба да су што једноставније. Треба на сваки начин избегавати комбинације са индексима индексâ или експонентима експонената. Такође треба тежити да се разломци не пишу у два реда, већ у једном, нпр. не $\frac{a}{b}$ већ a/b . Такође треба избегавати ознаке типа e^x већ писати $\exp x$. Децимални *зарез* употребљавати у текстовима на нашем, француском, руском и немачком језику, док децималну *шапку* користити само у енглеским текстовима.

Цртежи треба да буду пажљиво израђени тушем на белој хартији или паусу и треба да буду око *два њуша* већи од клишеа који ће се израдити за штампу. Величину слова и цифара одабрати тамо да остану читљиви и после умањивања. (Презортућују се шаблони 4 до 6 пп). **Фотитографије** треба избегавати, а уколико су неопходне, морају бити на задовољавајућем техничком нивоу за израду клишеа. Не прихвата се више од 6 слика или цртежа.

Литературски цитати треба да буду приложени посебно и нумерисани редом којим се појављују у тексту. (У литературским прегледима могу се поређати и по абедици ако то аутор сматра правичнијим). Нумерисање у тексту треба дати арапским цифрама *од њуша један и поред изнад реда*. Скраћенице за часописе треба узимати према *Chemical Abstracts*, 55, 1j—397; (1961). Радови се цитирају на следећи начин: D. C. McKean, J. L. Duncan, L. Batt, *Spectrochim. Acta*, 29A, 1037 (1973). Књиге се цитирају на следећи начин: J. S. Rowlinson, „Liquids and Liquid Mixtures”, Butterworth Publ. Co., Ltd., London 1963, p. 53. Цитирање радова који нису доступни широј јавности, као нпр. интерних извештаја, по правилу се не прихвата.

За радове писане на нашем језику руску литературу треба наводити у изворном облику, док за текстове на неком од западних језика наводе треба транскрибовати (ж — zh; х — kh; ц — ts; ч — ch; ш — sh; шч — shch; ы — y; ю — yu; я — ya; э — e; й — i; ь — ’).

Пошто се у часопису Уније хемијских друштава Југославије, *Yugoslav Chemical Papers*, редовно штампају проширени изводи свих радова који се појављују у југословенским хемијским часописима, умовљавају се аутори да припреме посебно *проширени извод* свог рада на енглеском језику. Обим овог текста је 1—2 куцане стране. Овај навод може садржати и краћу таблицу, 1—2 слике, као и неопходне литературске цитате. Таблице и слике не треба понављати (ако су идентичне онима у главном тексту) већ само означити које су одабране. Овде треба прикључити и списак важнијих појмова који карактеришу допринос рада, нпр. катализа, ензимске реакције, хемин, индол, хемоглобин, оксидација и слично.

Ради убрзања слања *отговора на коректуру*, потребно је *назначити* којем од аутора (ако их је више) и на коју адресу коректурне отиске треба упутити.

Le Bulletin de la Société chimique 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“ публикује ежесечно стaтjе из области теоретичкој и прикладној хемии на енглјском, немјском, руском, сербско-хорватском и француском језыкa. Рукописи стaтjе просим направљати по слeдуюћем адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемiju, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Југославија.

Стоимост годовој подписки 50 доллaров С ПA (или в лoбoј другoј конвертируемој вaлюте, по курсу). Оплата осуществљается 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, 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. GAAL, S. KONČAR-
ĐURĐEVIĆ, L. J. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ,
M. RISTIĆ, M. ROĐULIĆ, 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

САДРЖАЈ

*М. Стефановић, М. Бермановић и С. Матић: Фотохемија ангуларних пиранокумарина	1
*Б. Ж. Никoliћ, Р. Р. Адић и А. Р. Деспић: Механизам процеса на платини на високим анодним потенцијалима. I. Перхлорна киселина	9
*М. Г. Пјешић и Д. М. Минић: Електрохемијско понашање Со(II) на платинској електроди у воденим растворима	19
*К. Ф. Змбов, М. Милејић и М. Вељковић: Енергије дисоцијације веза у молекулу CS ₂ из масено-спектрометријских студија електронских судара	23
*С. Р. Стојковић и С. В. Рибникар: Вибрациони спектар течног карбон-тетрахлорида	29
*М. А. Сехећа и Г. А. Миловановић: Кинетичко одређивање микро-количина гентизијске, хромотропне и галне киселине и рутина	41
Ф. Ф. Гал, М. В. Будимир, Р. И. Хорваћ и В. Д. Цанић: Одређивање перхлорне и сумпорне киселине у присуству фосфорне киселине разним методама у сирћетној киселини	49
Д. Скала, Б. Вељковић и Ј. Мићић: Одређивање параметра дисперзног модела коришћењем графичке анализе преносне функције	57
*И. Гујман: Укупна π -електронска енергија једне класе конјугованих полимера (белешка)	67
Упутства ауторима	69

* На страном језику

CONTENTS

M. Stefanović, M. Đermanović, and S. Matić: Photochemistry of angular pyranocoumarins	1
B. Ž. Nikolić, A. R. Despić, and R. R. Adžić: Mechanism of processes on a platinum electrode at high anodic potentials. I. Perchloric acid	9
M. G. Pješić and D. M. Minić: Electrochemical behaviour of Co(II) at a platinum electrode in aqueous solutions	19
K. F. Zmbov, M. Miletić, and M. Veljković: Bond dissociation energies in the CS ₂ molecule from mass spectrometric electron impact studies	23
S. R. Stojković and S. V. Ribnikar: The vibrational spectrum of liquid carbon tetrachloride	29
M. A. Sekheta and G. A. Milovanović: Kinetic determination of micro-quantities of gentisic, chromotropic, and gallic acids and of rutin	41
*F. F. Gaál, M. V. Budimir, R. I. Horvat, and V. D. Čanić: Determination of perchloric and sulphuric acids in the presence of phosphoric acid in acetic acid medium by various methods	49
*D. Skala, B. Veljković, and J. Mičić: Determination of parameters of the dispersion model using graphical analysis of the transfer function	57
I. Gutman: Total π -electron energy of a class of conjugated polymers (Note)	67

* In Serbo-Croatian with English abstracts

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

ip. Sci.
5
77

GHDBAX 45 (4-5) 71-158 (1980)
YU-ISSN 0017-0941



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN

БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 45 VOLUME

СВЕСКА 4-5 NO

Хемиско друштво

PHYSICAL SCIENCE

AUG 11 1980

LIBRARY



БЕОГРАД

1980

Гласник Хемиског друштва Београд је гласило Српској хемиској друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитетској у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, Технологију и металургију, Београд. Део широкова издавања 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 предузета 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: СТЕЈАН 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. ТРИНИЋ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОЊАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК,
М. МУЊКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ,
А. СТОЈЉКОВИЋ, М. ТЕНИ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАП и В. ШЕЂЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемиско друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11001 Београд

IMMOBILIZATION OF GLUCOAMYLASE. II. COVALENT BONDING OF THE ENZYME TO AGAROSE

ALEKSANDAR GELINEO, VERICA ĐERMANOVIĆ, MILICA MILOSAVLJEVIĆ,
VERA VANĐEL

*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Njegoševa 12,
YU-11000 Belgrade*

and

ĐORĐE PETROVIĆ*

*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550,
YU-11001 Belgrade*

(Received 28 December 1979)

Glucosylase was immobilized by covalent bonding to activated agarose. The optimal conditions for the immobilization reaction have been investigated and the products thus obtained evaluated. The products of immobilized glucosylase were rather uniform, stable for extended periods of time, and in preliminary experiments retained the activity almost unchanged for up to 70 hours of continual hydrolysis of starch. It appeared to be possible to obtain products with up to 57% of the activity of the soluble enzyme used in the immobilization reaction.

There is a series of general methods available for the immobilization of enzymes. Immobilized glucosylase, to be used in the starch industry, has been studied as covalently bonded, entrapped, or adsorbed, in expanded, fluidized or packed beds, porous sheets of blocks¹⁻⁴, on supports ranging from porous glass in 1975⁵ to cellulose gels in 1977⁶. However, despite the fact that for some time a preparation of immobilized glucosylase is even commercially available (Glucosylase, Novo Enzyme Corp., Denmark), the research on obtaining improved immobilized preparations of this enzyme did not cease.

In a previous paper⁷ the results of a work on immobilization of glucosylase by entrapment in a polyacrylamide gel were reported. The activity of the products thus obtained appeared to be limited *i. a.* by diffusion factors, and thus the work was directed towards investigations of the possibilities of binding the enzyme covalently to various matrices, the first of which being agarose.

In the present paper, the optimal conditions for the glucosylase immobilization by covalent bonding to agarose activated by various amounts of cyanogen bromide were investigated and the properties of the products thus obtained evaluated. The reaction parameters that have been varied were the amounts of cyanogen bromide used for the activation of the matrix, the amounts of enzyme used in the immobilization step, and the pH and salt concentration in this reaction. The eval-

* Address for correspondence

uation of the immobilized enzyme preparations was based upon the batch process starch hydrolysis and upon some of the results of preliminary laboratory scale experiments of continual hydrolysis of starch.

It was found that optimal conditions for covalent bonding of the enzyme to the agarose matrix can be achieved by activating the polysaccharide with approx. 400 mg of cyanogen bromide per one ml of set gel and by subsequent coupling of the enzyme at pH 7.5 for 48 hours at about 10°. Working under these conditions in a series of experiments and varying the amounts of the soluble enzyme added, it was possible to obtain immobilized enzyme preparations where the activity ratio of free to bound enzyme was up to about 57%. In those cases almost all of the „lost“ activity could have been found in the combined filtrate and first washings after the coupling reaction. However, in cases where agarose was activated with higher amounts of cyanogen bromide (up to 1000 mg per ml of the set gel), the activity ratio of free to bound enzyme was lower and neither the „lost“ activity nor an inactivated protein in corresponding amounts could be detected in the filtrate or the washings after the coupling reaction. It is assumed that under such conditions of activating the agarose gel, the inactivation of the enzyme appears to depend on covalent bonding of more than one NH₂ of the protein molecule to the densely activated matrix.

The enzyme immobilized by covalent bonding to activated agarose proved to be stable over extended periods of time. The activity of certain preparations did not change remarkably after they were stored under refrigeration and suspended in sodium acetate buffer of pH 4.5 for more than 6 months. In preliminary experiments these preparations were performing continuous hydrolysis of 1.6% solutions of pre-heated soluble starch for up to 70 hours at 30° and 60° without substantial loss of activity in some cases.

On the other hand, preparations of the immobilized enzyme that were prepared at lower pH and by using the dialysed commercial enzyme, proved to be practically unstable. Although having a starting activity comparable to the starting activity of the other preparations prepared at pH 7.5, these immobilized enzymes, while stored under the same conditions (*vide supra*) lost gradually almost 70% of their starting activity.

MATERIALS AND METHODS

Glucose determinations were performed by the OTD method⁸: a „Specol“ spectrophotometric unit was used.

The activity of the free and the insolubilized enzyme was defined by the number of micromoles of glucose liberated by 1 ml of the enzyme hydrolysing a 1.6% preheated and buffered solution of soluble starch at pH 4.5 in 1 minute at a temperature of 30°.

Agarose used as the immobilization matrix was the commercial product Sepharose 4B of Pharmacia Fine Chemicals, Uppsala, Sweden.

Glucoamylase (α - 1,4-glucan-glucohydrolase, EC 3.2.1.3.) was a commercial product obtained from the Novo Corp. with the activity of 183.6 μ M/min.

The activation of agarose was performed by a slightly modified usual method^{9,10} of activation by cyanogen bromide; always equal amount of agarose (20 ml) was activated with various amounts of cyanogen bromide.

Covalent bonding of glucoamylase to activated agarose was performed according to a modified method described previously for immobilization of other enzymes^{11,12}.

RESULTS AND DISCUSSION

I. *Covalent bonding of a dialysed glucoamylase preparation to agarose activated with 200–300 mg of cyanogen bromide per ml of set matrix gel*

In this series of experiments agarose (20 ml of set gel in each experiment), was activated in a previously described way^{2,3} with 200, 250, and 300 mg of cyanogen bromide per ml of the set matrix gel. The activated gels were extensively washed with distilled water and suspended with an enzyme dialyzate having the total activity of 1836, 918, or 459 units approximately (aliquots of a stock solution of 183.6 units/ml). The suspensions were stirred at 10° for 48 hours, the reaction mixtures filtered and washed with distilled water. The preparations of the immobilized enzymes were suspended in distilled water and stored under refrigeration at approx. 4°.

The activity of both the immobilized enzyme preparations and the filtrates has been controlled; aliquots from the total yields of the preparations were incubated with a standardized starch solution in a batch procedure and the amounts of glucose obtained in 15, 30, 45, and 60 minutes at 30° were measured by the OTD method. The results are listed in Table I.

TABLE I. *The activity of the immobilized enzyme preparation obtained by covalent bonding of dialysed glucoamylase to agarose activated with 200–300 mg of CNBr/ml of set matrix gel*

CNBr (mg/ml set gel)	Agarose (ml of set gel)	Glucoamylase (total act. used in reac.)	Immobilized prepn.		Ratio %	Recovered activity	Activ. after 6 mnths per ml of set gel
			Activity (per ml)	Activity (total)			
200	20	1836	13.5	270	14.8	82.7	6.2
200	20	918	14.9	299	32.6	62.1	4.5
200	20	459	5.1	102	22.2	67.9	1.6
250	20	1836	17.1	342	18.6	71.7	4.9
250	20	918	15.6	312	33.9	63.4	4.7
250	20	459	6.3	126	27.3	63.6	1.2
300	20	918	14.1	282	30.6	66.6	4.3
300	20	459	5.8	117	25.4	67.1	0.8

As evident, the best results of immobilization of glucoamylase in this series of experiments were obtained by activating the supporting matrix with 250 mg of cyanogen bromide per ml of the gel and by coupling of 918 units of the dialysed enzyme preparation to 20 ml of set activated agarose (activity ratio 33.9%; activity per ml of the immobilized preparation 15.6). The stability though, of the preparations thus obtained and stored was rather poor: within six months the activity decreased sometimes to less than 20% of its starting value.

II. *Covalent bonding of glucoamylase at pH 7.5 to agarose activated with 400–1000 mg of cyanogen bromide per ml of the matrix gel*

The experiments were performed as described above (I), but instead of a dialysed enzyme preparation, the crude commercial preparation has been used and the pH of the enzyme covalent bonding reaction was buffered to 7.5. The results obtained are listed in Table II.

TABLE II. The activity of the immobilized enzyme preparation obtained by covalent bonding of glucoamylase at pH 7.5 activated with 400–1000 mg of CNBr/ml of set matrix gel

BrCn (mg/ml set gel)	Agarose (ml of set gel)	Glucoamylase (total act. used in reac.)	Immobilized prepn.		Ratio % free/bound	Recovered activity	Activ. after 6 mnths per ml of set gel
			Activity (per 1 ml)	Activity (total)			
400	20	1836	22.6	448	24.4	68.6	22.1
400	20	918	26.0	520	56.6	38.2	26.8
400	20	459	10.0	201	43.8	53.4	10.3
500	20	918	25.4	508	55.3	43.2	22.9
600	20	918	22.9	458	49.9	44.2	23.2
700	20	918	24.1	482	52.5	30.1	23.7
800	20	918	20.2	404	44.0	32.2	20.8
900	20	918	21.3	426	46.4	21.2	20.0
1000	20	918	19.6	392	42.7	17.0	19.2

The immobilized enzymes showed a rather good picture of the enzymatic hydrolysis as a function of time, as shown in Fig. 1.

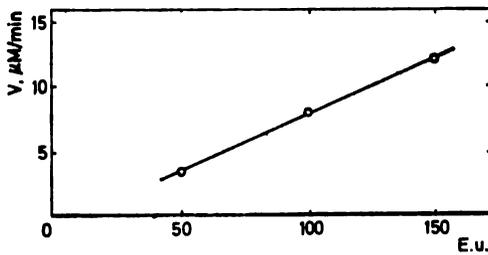


Fig. 1. The concentration/ratio dependence of the preparation obtained as described under II

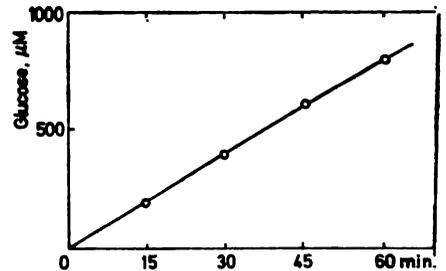


Fig. 2. The enzymatic hydrolysis of the preparation obtained as under II in the function of time

The rate of the enzymatic reaction shows also a normal dependence on the concentration of the immobilized enzyme, as indicated in Fig. 2, which also proves that the preparations obtained are uniform and stable.

ИЗВОД

ИМОБИЛИЗАЦИЈА ГЛУКОАМИЛАЗЕ. II. КОВАЛЕТНО ВЕЗИВАЊЕ
ЕНЗИМА ЗА АГАРОЗУ

АЛЕКСАНДАР ЂЕЛИЊЕВИЋ, ВЕРИЦА ЂЕРМАНОВИЋ, МИЛИЦА МИЛОСАВЉЕВИЋ, ВЕРА ВАНЉЕЛ

Институт за хемију, технологију и металургију, Његошева 12, 11000 Београд

и

БОРЂЕ ПЕТРОВИЋ*

*Хемијски институт, Природно-математички факултет Универзитета
у Београду, бр. 550, 11001 Београд*

Глукоамилаза је имобилисана ковалентним везивањем за активiranу сефарозу. Испитивани су оптимални услови под којима се врши имобилизација и вршена је процена добивених имобилизата. Добивени препарати имобилисане глукоамилазе врло су уједначени и стабилни чак и после дугог стајања а прелиминарним огледима задржавали су скоро непромењену активност и до 70 сати при континуалној хидролизацији третираних скробних раствора различите концентрације. Под оптималним условима било је могуће добити имобилизате који су садржавали до 57% активности ензима употребљеног за имобилизацију.

(Примљено 28. децембра 1979)

REFERENCES

1. S. P. O'Neill, P. Dunhill, M. D. Lilly, *Biotechnol. Bioeng.*, **13**, 337 (1971)
2. S. A. Barker, A. N. Emery, J. M. Novais, *Process Biochem.*, **6** (10) 11 (1971)
3. M. D. Lilly, P. Dunhill in, „*Enzyme Engineering*“, J. Willey, New York 1972, pp. 221 – 227
4. H. H. Weetal, N. B. Hevewala, in „*Enzyme Engineering*“, J. Wiley, New York 1972, pp. 241 – 266
5. D. D. Lee, Y. Y. Lee, G. T. Tsao, *Stärke*, **27** (11) 384 (1975)
6. L. F. Chen, G. T. Tsao; *Biotechnol. Bioeng.*, **19**, 1460 (1977)
7. V. Vandel, M. Janić, M. Milosavljević, V. Đermanović, A. Gelineo, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **43**, 579 (1978)
8. E. Nulyman, *Nature*, **183**, 102 (1951)
9. R. Axen, J. Porath, S. Ernback, *Ibid.*, **214**, 1302 (1967)
10. J. Porath, R. Axen, S. Ernback, *Ibid.*, **215**, 1491 (1967)
11. R. Axen, S. Ernback, *Eur. J. Biochem.*, **18**, 351 (1971)
12. R. Cuatrecasas, M. Wilchek, C. Anfinsen, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **61**, 636 (1968).

* Адреса за преписку

CHEMICAL STORAGE OF LIGHT ENERGY.
PHOTOCATALYTIC GENERATION OF HYDROGEN FROM
ILLUMINATED PROFLAVIN — METHYL VIOLOGEN
AQUEOUS SOLUTION

OLGA I. MIČIĆ and MILICA T. NENADOVIĆ

*The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522,
YU-11001 Belgrade*

(Received 12 February 1980)

Irradiation by visible light of an aqueous solution of methyl viologen, containing proflavin as a photosensitizer and EDTA as an electron donor, leads to the reduction of methyl viologen. In the presence of solid catalysts the reduction of water by the reduced form of methyl viologen is accompanied by evolution of hydrogen. Besides platinum metal catalysts, also nickel, titanium(IV) oxide and zinc(II) oxide are capable of mediating complex electron transfer reactions leading to hydrogen formation. Optimum conditions for water reduction under continuous illumination are analysed and implications of photoreduction processes for a light energy conversion discussed.

In recent years, there has been a growing interest in the generation of hydrogen and oxygen by photodecomposition of water as a viable means of solar energy conversion and storage^{1,2}



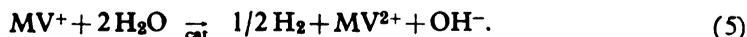
Though at present there are no efficient nonbiological systems for simultaneous splitting of water into hydrogen and oxygen, several reductive systems have been reported³⁻¹⁰ which transfer electrons from organic dyes to water molecules producing hydrogen. The proflavin — methyl viologen — EDTA system coupled to a redox catalyst appears to be a suitable system for production of hydrogen using solar energy as a driving force. The mechanism of the reactions involves electron transfer from EDTA (ethylenediamine tetraacetic acid) to the triplet state of proflavine PF (3, 6 — diaminoacridine), to form the proflavine anion radical PF⁻ (eq. 3) from which an electron is transferred to methyl viologen MV²⁺ (1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium chloride)^{11,12}



The resulting one-electron acceptor couple MV²⁺/MV^{•+} has $E_0 = -0.44$ V. Using the PF — MV²⁺ system and hydrogenase or platinum asbestos catalysts,

Krasna¹³ observed photochemical evolution of H₂ from various organic donors. Since he has found the platinum catalyst to be more effective than hydrogenase for oxidation of MV⁺ radicals, it is possible to devise a complete synthetic system independent of biological components for the evolution of hydrogen from water.

In the present work hydrogen production by visible light irradiation of aqueous solutions of proflavin — methyl viologen — EDTA in the presence of various metal catalysts was observed. Suitable redox catalysts can mediate the electron transfer from an electron acceptor to a proton followed by hydrogen generation:



Hydrogen production in the presence of different redox catalysts [Ni, Pd, Pt, PdO₂, PtO₂ (Adams), TiO₂, ZnO, and colloidal Pt] was observed in steady state photolysis experiments. Redox reactions in such systems were studied in detail in order to determine optimum conditions for hydrogen evolution. Pulse radiolysis was applied in the study of the kinetic behaviour of intermediates formed in reaction (4).

EXPERIMENTAL

All the reagents used were commercial products of the highest purity available. Solutions were prepared with triply distilled water. Oxygen was removed by bubbling with argon. The solution pH was adjusted with H₂SO₄, NaOH, or phosphate buffers. For solutions at pH > 6 the buffer concentration was 1 × 10⁻⁴ M. Unbuffered solutions were used for steady state photolysis experiments and no change of the pH was noticed.

The catalysts chosen for the reduction of water by metal ions were PtO₂ (Adams, BDH product) Pd (10%) on Al₂O₃ (BDH), Pt (10%) on Al₂O₃ (Koch-Light), PdO₂ (BDH), TiO₂ (anatase, Merck product), ZnO (Merck), Pt-black (Koch-Light), Ni (98%) on Cr₂O₃¹⁴ and colloidal platinum prepared as polyvinyl alcohol stabilized water suspensions¹⁵. Hydrogen production is constant value for the catalyst present in 8 ml of solution in amounts from 0.1 to 0.5 mg/ml.

Continuous production of hydrogen was observed when the illumination was performed with an Osram XBO 450 lamp. A 400 nm cut-off filter was placed in the beam to eliminate UV wavelengths. Each irradiation was carried out on a 8 ml sample of argon saturated solution. The actinometry, carried out with potassium ferrioxalate, for two positions of sample, gave values of 1.4 × 10⁻⁶ and 1.8 × 10⁻⁷ einstein/min, respectively. For quantum yield studies, the light intensity was restricted in wavelength to 420–480 nm by means of a K-45 Balzer's interference filter. The intensity of irradiation was varied by varying the distance between the lamp and the reaction cell. The gas chromatographic method was employed for hydrogen detection with a 1540 Perkin Elmer instrument on a column with silica gel, at 50°¹⁶.

For pulse radiolysis a Febetron 707 (Field Emission Corp.) electron accelerator was used, the operation conditions being similar to those in a previous work¹⁷. The essential features of the pulse radiolysis set-up were a pulsed 450 W Xe lamp, all suprasil silica glass optics, a double monochromator OPTON MM12 and a RCA 1P28 photomultiplier tube coupled directly to Tektronix 454 and 564B scopes. The total light path through the cell was 5.1 cm. The absorbed doses were in the range of 0.5–7 krad/pulse. The measurements were taken at a temperature of 19 ± 1°.

RESULTS AND DISCUSSION

Photochemical reduction of methyl viologen. To establish optimum conditions for the photochemical reduction of methyl viologen the formation of a stable radical cation MV⁺ as a function of reactants concentration and light intensity was studied. It was shown by using suitable light filters, that the action spectrum for the photo-reduction processes is the same as the proflavin absorption spectrum (λ_{max} = 445

nm). The data in Fig. 1a indicate that the reaction rate is dependent on light intensity. The quantum yield of the methyl viologen reduction $\Phi(MV^+)$ increases

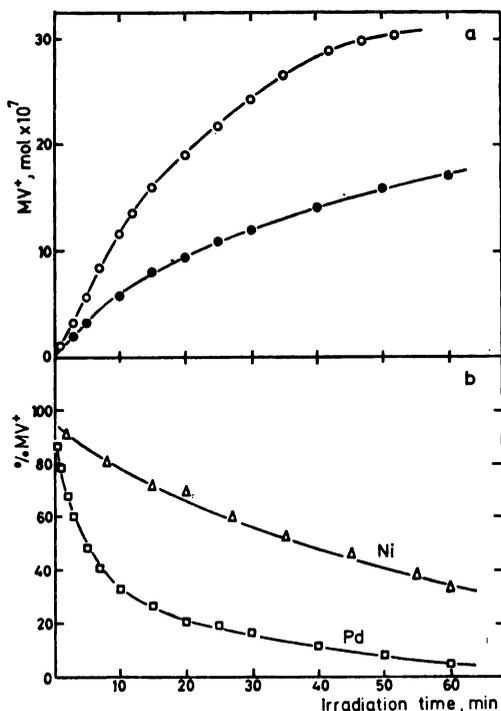


Figure 1. Photoreduction of methyl viologen. The reduction and oxidation of MV^+ was followed by measuring absorbance at 600 nm. Irradiation of 3.2 ml of solution containing $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ PF, $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} MV^{2+}$ and $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA saturated with argon. (a) Lower curve corresponds to $1.8 \times 10^{-7} \text{ einstein/min}^{-1}$ light intensity and upper curve to $1.4 \times 10^{-6} \text{ einstein/min}^{-1}$; (b) When the absorbance reached 1.0, the light was shut off and the decay of MV^+ was followed; (Δ) 1 mg Ni/ Cr_2O_3 catalyst in 3.2 ml solution; (\square) 1 mg Pd/ Al_2O_3 catalyst in 3.2 ml solution.

with decreasing light intensity; the values of 0.36 and 0.60 are obtained for light intensities of 1.8×10^{-7} and $1.4 \times 10^{-6} \text{ einstein/min}$, respectively. The molar absorptivity of MV^+ , $8600 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, at 600 nm was used for these calculations¹³. Since the formation of MV^+ is not linear (Fig. 1a), the initial $\Phi(MV^+)$ was calculated from the slopes of the curves obtained by plotting measured $\Phi(MV^+)$ values against the absorbed light. Table I summarizes the results for $\Phi(MV^+)$; quantum yields of MV^+ depend on both EDTA and PF concentrations. It is connected with the quenching reaction of the proflavin triplet state PF^* with EDTA or PF. The pH of the solution was adjusted with NaOH and remained constant during illumination. The buffer concentration had no effect on the quantum yield. The formation of MV^+ occurs at the maximum yield about 0.6 at the pH of 6 ± 0.5 . This means that EDTA has a maximum activity as electron donor (eq. 3) at pH near the pK of its first amino group¹⁸.

The methyl viologen cation radical is rapidly oxidized in the dark by redox catalysts (Fig. 1b). When the MV^+ concentration reached $\approx 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ the

TABLE I. *Quantum yields of MV⁺ radicals*^a

Light intensity einstein/min ⁻¹	Proflavin mol dm ⁻³	EDTA mol dm ⁻³	MV ²⁺ mol dm ⁻³	pH	Φ(MV ⁺)
1.8×10^{-7}	5×10^{-5}	1×10^{-3}	5×10^{-3}	6.1	0.25
	5×10^{-5}	4×10^{-3}	5×10^{-3}	6.1	0.45
	5×10^{-5}	1×10^{-2}	5×10^{-3}	6.0	0.56
	$(4-10) \times 10^{-5}$	1×10^{-2}	5×10^{-3}	6.0 ± 0.5	0.60 ± 0.07
	1×10^{-5}	1×10^{-2}	5×10^{-3}	6.1	0.50
	5×10^{-5}	1×10^{-2}	5×10^{-4}	6.0	0.55
1.4×10^{-6}	1×10^{-4}	1×10^{-2}	5×10^{-3}	6.1	0.36
	1×10^{-4}	1×10^{-2}	5×10^{-3}	4.9	0.20

^a Absorbance of MV⁺ was followed at 600 nm ($\epsilon_{600} = 8600 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$).

light was shut off and 1 mg of catalyst in 8 ml solution was added in argon atmosphere. The decay of MV⁺ radical ions was followed by measuring the absorbance at 600 nm. The rate of reaction (5) was not the same for all the catalysts chosen. The highest decay rate was found for PtO₂ (Adams) which, on the other hand, has the lowest total amount of produced hydrogen (Table II). This deficit can be explained by the back reaction of hydrogen oxidation on PtO₂. If the catalyst is first illuminated in argon aqueous solution and then mixed with the MV⁺ solution, the rate of catalysis in reaction (5) is enhanced.

The photochemical process via catalytic cycles, described by reactions (2)–(5), represents decomposition of water and EDTA by irradiation with visible light. We obtained evidence of the existence of reaction (4) by the pulse radiolysis technique. The anion radical PF⁻ was produced by the proflavin reaction with the hydrated electron:



The rate constant $k_6 = (1.8 \pm 0.9) \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ is obtained. The absorption spectrum of PF⁻, which is similar to the spectrum of the anion radical of acridine yellow (2,7-dimethyl-3,6-diamino acridine)¹⁹, has a broad band in the wavelength region of 300–600 nm. The decay of the absorbance of proflavin radicals at 550 nm is a first order reaction for which $k = 6.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ was obtained for various initial radical concentrations over the range $1 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. The rate constant of the PF⁻ with MV²⁺ reaction, determined by the pulse radiolysis technique, is $3 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The formation of MV⁺ in the solution of $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ PF and $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ MV²⁺ was recorded at 620 nm. Since reaction (4) is very fast the MV²⁺ concentration of $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ was sufficient to scavenge the total amount of the PF⁻ anion radicals in the microsecond time scale.

Continuous Photoproduction of hydrogen. In the experiment presented in Fig. 1 the reduction of methyl viologen was carried out in the light and its reoxidation in the dark. Hydrogen production by continuous illumination of solutions containing various catalysts has also been observed and the results are displayed in Table II. Control experiments were performed by omitting one component of a system. In

TABLE II. *Hydrogen evolution by visible light irradiation*^a

Catalyst	H ₂ , mol h ⁻¹	Catalyst	L ^b H ₂ , mol h ⁻¹
Pd (10%)/Al ₂ O ₃	4.75 × 10 ⁻⁶	Pt black	2.43 × 10 ⁻⁶
PdO ₂	3.28 × 10 ⁻⁶	Ni/Cr ₂ O ₃	3.24 × 10 ⁻⁶
Pt/PVA	1.2 × 10 ⁻⁶	TiO ₂	2.75 × 10 ⁻⁶
PtO ₂	5.06 × 10 ⁻⁹	ZnO	2.00 × 10 ⁻⁶
Pt (10%)/Al ₂ O ₃	3.28 × 10 ⁻⁶		

a) Irradiation of 8 ml solutions containing 5 × 10⁻⁵ mol dm⁻³ PF, 5 × 10⁻³ mol dm⁻³ MV²⁺ and 1 × 10⁻² mol dm⁻³ EDTA saturated with argon and 1 mg catalyst; 450 W Osram XBO lamp irradiation, light intensity 1.4 × 10⁻⁶ einstein min⁻¹.

b) The evolution of H₂ is not a strictly constant value over the whole period of time depending on the catalyst chosen. The evolution of H₂ for an hour of illumination is presented.

the absence of a photosensitizer the system remained unchanged during illumination and no hydrogen was detected. Stirred solutions containing all the components kept in the dark for three hours did not yield hydrogen.

The rate, and hence also the yields of produced H₂, depend to a great extent on the pH of the medium (Fig. 2). The amount of H₂ collected for one hour of illumination is given in Table II. Under optimum conditions (pH 4–5) the quantum

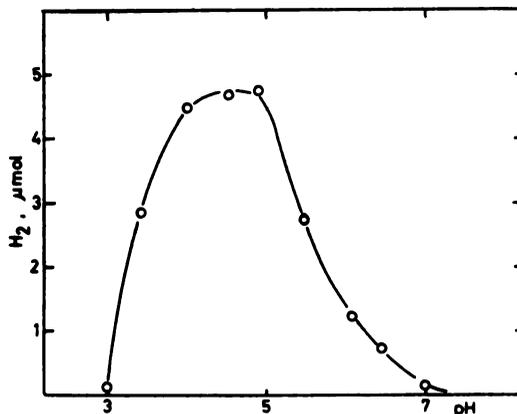
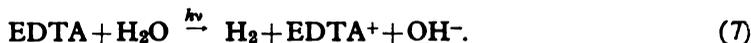


Figure 2. Hydrogen production as a function of pH of the solution. Irradiation of 8 ml of argon saturated solution containing 5 × 10⁻⁵ mol dm⁻³ PF, 5 × 10⁻³ ml dm⁻³ MV²⁺, 1 × 10⁻² mol dm⁻³ EDTA and 1 mg Pd/Al₂O₃ catalyst. Light intensity 1.4 × 10⁻⁶ einstein/min⁻¹.

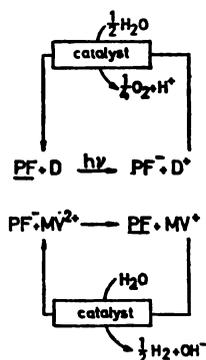
yield of H₂ was 0.05 ± 0.01 for the Pd on Al₂O₃ catalyst; it was calculated from the linear part of the curve obtained by plotting measured H₂ concentrations against absorbed light. At pH > 6 only a small amount of MV⁺ oxidize to form H₂ on a catalyst (Fig. 2). Even at this pH the blue colour of MV⁺ ions disappears on vigorous shaking in the dark, though more slowly than at lower pH.

With palladium as a catalyst, 10 μmol of H₂ were produced after 3 h. Since the reaction mixture contained 0.2 μmol of proflavin and 0.8 μmol of methyl viologen in 8 ml of a solution, this means that all the components of the system,

except EDTA and water, act as catalysts. This was also confirmed by the proflavin spectrum which remained unchanged at the end of illumination. Equations (7) and (8) represent the net chemical transformation for the proflavin — methyl viologen system:



The use of water instead of EDTA as the electron donor can solve a complete water splitting cycle (reaction 1), generating both oxygen and hydrogen. The following reaction sequence shown in Scheme 1 can present splitting of the water molecule into oxygen and hydrogen, via catalytic cycles, by a four-quantum process. It has been recently shown that some metal complexes show good properties to produce



Scheme 1

O_2 from water and they can be used as D species to close cycles of water splitting^{20,21}. However, it requires development of a water oxidation system and suppression of undesirable cross reactions reducing the efficiency of energy conversion. For the reductive system producing hydrogen we have found that, besides platinum metals, nickel, titanium(IV) oxide and zinc(II) oxide catalysts, which are much cheaper, are capable of mediating complex electron transfer reactions leading to hydrogen formation. However, a great number of catalysts should be tested in order to make a proper selection and achieve rapid catalysis to suppress undesirable reactions.

ИЗВОД

ХЕМИЈСКА КОНЗЕРВАЦИЈА СВЕТЛОСНЕ ЕНЕРГИЈЕ.
ФОТОКАТАЛИТИЧКА ПРОИЗВОДЊА ВОДОНИКА У ОСВЕТЉЕНИМ ВОДЕНИМ
РАСТВОРИМА ПРОФЛАВИНА И МЕТИЛ ВИОЛОГЕНА

ОЛГА И. МИЋИЋ и МИЛИЦА Т. НЕНАДОВИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, њ. бр. 522, 11001 Београд

Дејством видљиве светлости на водени раствор метил виологена који садржи профлавин као фотоосетљив материјал и EDTA као донор електрона, долази до редукције метил виологена. У присуству чврстих катализатора редуковани облик метил виологена редукује воду уз развијање водоника. Поред платинских метала и други катализатори као што су нисал, титан(IV) оксид и цинк(II) оксид могу да учествују у комплексним реакцијама преноса електрона које доводе до стварања водоника. Анализирани су оптимални услови за редукцију воде при континуалном осветљавању као и могућност примене фоторедукционих процеса за претварање светлосне енергије.

(Примљено 12. фебруара 1980)

REFERENCES

1. M. Calvin, *Photochem. Photobiol.*, **23**, 425 (1976)
2. J. R. Bolton, *Science*, **202**, 705 (1978)
3. B. V. Koryakin, T. S. Dzhabiev, A. E. Shilov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **238**, 620 (1977)
4. J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Nouv. J. Chim.*, **1**, 449 (1977)
5. K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2720 (1978)
6. A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller, H. Kagan, *Nouv. J. Chim.*, **2**, 547 (1978)
7. B. O. Durham, W. J. Dressick, T. J. Meyer, *J. C. S. Chem. Comm.*, 381 (1979)
8. P. J. De Laive, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4007 (1979)
9. J. Kiwi, M. Grätzel, *Ibid.*, in press 1979
10. M. Kirsch, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 1345 (1979)
11. P. B. Sweester, *Anal. Chem.*, **39**, 979 (1967)
12. J. S. Bellin, R. Alexander, R. D. Mahoney, *Photochem. Photobiol.*, **17**, 17 (1973)
13. A. I. Krasna, *Ibid.*, **29**, 267 (1979)
14. (a) Z. B. Vukmirović, V. D. Dokić, M. D. Matić, S. V. Ribnikar, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **41**, 1 (1976)
- (b) P. Margineanu, A. Olariu, *J. Catal.*, **8**, 359 (1967)
15. L. D. Rampino, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2745 (1941)
16. Lj. Petković, M. Kosanić, I. Draganić, *Bull. Inst. Nucl. Sci. „Boris Kidrič“*, **15**, 9 (1964)
17. V. M. Marković, D. Nikolić, O. I. Mičić, *Int. J. Radiat. Phys.*, **6**, 227 (1974)
18. *Stability Constants*, special publications No. 17, The Chemical Society, London 1964
19. O. I. Mičić, M. T. Nenadović, to be published
20. J. M. Lehn, J. P. Sauvage, R. Zeissel, *Nouv. J. Chim.*, **3**, 423 (1979)
21. K. Kalyanasundaram, O. Mičić, E. Pramauro, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2720 (1978)

SELF-DIFFUSION IN BARIUM CARBONATE MICROCRYSTALS WITH GROWTH DEFECTS

SLAVICA LAZIĆ, ŽIVORAD VUKOVIĆ, and IGOR V. MELIKHOV*

*The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522,
YU-11001 Belgrade*

(Received 28 November 1979; revised 7 March 1980)

Self-diffusion of ^{138}Ba was investigated in microcrystals of BaCO_3 synthesized in aqueous solutions. The experimental results are in accordance with the diffusion equation applicable to homogeneous crystals. The diffusion coefficients of ^{138}Ba at 25° are of the order of 10^{-16} – 10^{-14} cm^2s^{-1} . The experimental results lead to the assumption that a part of defects disappear at some internal points.

Several methods are being used for the study of ionic crystal defects¹. In obtaining crystals from a supersaturated solution, numerous microcrystals of different sizes are formed². Mechanisms of defect formation and elimination under such conditions have not been clearly explained so far and it is a rather complex process to determine the quantitative characteristics of defects.

This paper deals with some characteristics of self-diffusion in microcrystals which were synthesized in aqueous solutions and were in contact with the mother liquor for various times. We have tried to find a connection of these characteristics and the growth defects.

Obtaining and properties of crystals

Equal volumes of BaCl_2 and Na_2CO_3 0.01 M solutions were mixed (addition time 2 s) in a thermostated ($25.0 \pm 0.01^\circ$) crystallizer with constant stirring, during the time $R_K(R_M\Omega)^{-1} = 0.35$ s ($R_K = 5$ cm, $R_M = 1.5$ cm and Ω being the crystallizer and stirrer radii and the number of revolutions per minute, respectively). The change of barium concentration was recorded by the radiometric method. The starting carbonate mass was transformed into a solid phase for less than 2 min (Fig. 1) and only 4% of barium remained in the solution. The barium concentration continued to decrease slowly reaching the solubility product within 2 hours. Two minutes after the reagent mixing a crystal sample was separated by centrifugation, washed with saturated barium carbonate solution and examined with a JEM-7 electron microscope by the replica method, using tungsten and carbon shadows. Dendritic crystal needles, with mostly rectangular projections were observed. The mean geometric surface area (SG) of a crystal was calculated by assuming that each crystal was a parallelepiped with a 4.2×10^{-8} cm^2 base and that the specific surface of the solid phase was 3.0 ± 0.2 m^2/g . The crystal surface area, measured by the nitrogen heat desorption method, was found to be $S_B = 2.4 \pm 0.2$ m^2/g . Figures appeared on the surfaces of crystals etched for 3 min with 0.01 M EDTA solution, while at further etching, which caused dissolution of 20–30% of the solid phase, the crystals split to fragments. Deep etching has shown that the needles consist of almost cubic segments. (Fig. 2). Segment boundaries were visible already on unetched crystals, but in deep etching they became even more distinct. Blocks are also observed in the segments dissolved by deep etching at inter-block boundaries. The size of blocks is approxi-

* Permanent address: Department of Chemistry, Lomonosov State University, Moscow 117234, USSR

mately equal to the size of fragments resulting from crystal splitting during dissolution. The total specific surface area of all the crystals is $3.8 \pm 0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ and that of the blocks is $5.3 \pm 0.3 \text{ m}^2/\text{g}$.

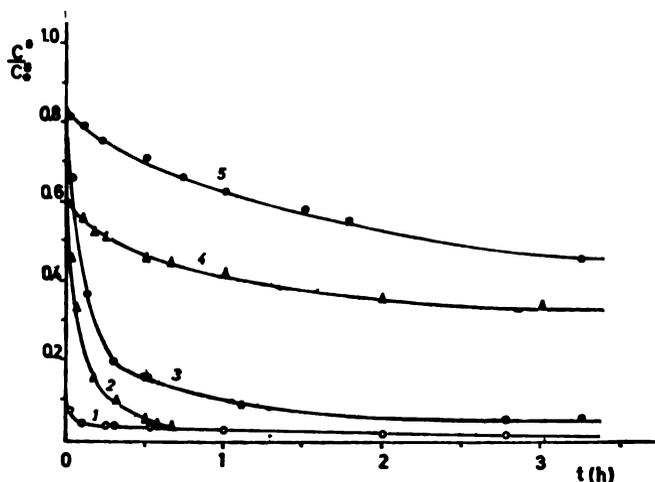


Fig. 1. Change of tracer concentration in solution during precipitation: τ : 0 (1), 2 min (2), 15 min (3), 2 h (4), 24 h (5)

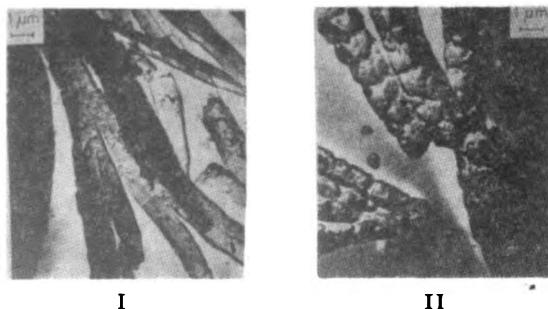


Fig. 2. BaCO_3 crystals: I — without etching, II — after etching with EDTA

Isotopic exchange of crystals with mother liquor

In order to study the isotopic exchange, 1 cm^3 of 10^{-8} M BaCl_2 solution was introduced into the system after a certain time interval, τ , from the termination of mixing. During 5–200 min time after addition of the tracer, suspension samples were taken and centrifugated, and the ^{133}Ba concentration in the solution was determined. The results of some experiments are shown in Fig. 1. The tracer concentration changes in two stages. The first stage is completed for 1–2 min, irrespective of τ , while the second stage lasts 10–300 min and depends on the ageing time of the solid phase. The rate of tracer introduction into the crystals is expressed by:

$$J = \frac{1}{C_0^*} \frac{dC^*}{dt}$$

where C_0^* is the concentration of ^{133}Ba immediately after its introduction into the system and homogenization, and C^* is the concentration at a time t . In the investigated case the change of J may be related with crystallization of BaCO_3 and isotopic exchange with the solution, i. e.:

$$J = \frac{C^*}{C_0^* C} \frac{dC}{dt} + J_{\text{ex}} \quad (1)$$

where the change of concentration dC/dt is the characteristic rate of crystallization and the factor J_{ex} denotes the exchange rate to be determined. Values of the terms on the right-hand side of eq.(1), obtained in the first and second stages of the process, are given in the Table. The first stage is connected with the tracer introduction into a monolayer on the crystal surface. This is proved by the fact that it enters isotopic exchange with a small fraction of the solid phase (Y_A) which may be calculated by taking into account that the isotopic equilibrium between the surface ion layer and the solution is established in the first stage:

$$\frac{C_0^* - C_H^*}{Y_A} = \frac{C_H^*}{C_V}$$

where C_H^* is the tracer concentration immediately upon completion of the first stage and V is the solution volume which remains practically unchanged in the course of exchange. Thus calculated Y_A comprises about 1% of the precipitated mass. The surface occupied by one atom in the monolayer, S_0 , was calculated by using the values of Y_A and the specific solid phase surface area. If Y_A and the geometrical exterior surface area of the solid phase are used, $S_0 = 10 \text{ \AA}^2$ is obtained, while with the segment and block surfaces S_0 is 12 \AA^2 and 18 \AA^2 , respectively. From the obtained values only the one calculated by using the block surface area approaches the crystallographic data ($S_0 \approx 20 \text{ \AA}^2$). Thus it may be concluded that not only the exterior but also the interior surfaces of inter block boundaries participate in fast isotopic exchange.

In the second stage the tracer penetrates into the crystal bulk. The amount of the tracer in the bulk, calculated as the difference between the total solid phase and its quantity contained in the surface monolayer, decreases with the decrease of its concentration in the solution according to the equation:

$$Y^* = (C_0^* - C^*)V - \frac{C^*}{C} Y_A,$$

where Y^* approaches the limiting value during exchange:

$$Y_\infty^* = C_0^* \frac{Y_T}{L} \quad (2)$$

and C_∞^* is the limiting concentration of ^{133}Ba in the solution. Experimental data for Y^*/Y_∞^* are given in Fig. 3.

Microscopic analysis of precipitates of different ages has shown no change of crystal shapes which could be associated with Ostwald's repairing or surface recrystallization. It is therefore assumed that the tracer penetrates into the crystal

bulk by a diffusion mechanism. The diffusion coefficient was calculated by using the equation for diffusion from a well-stirred solution of limited volume into a bulk of homogeneous spherical particles of similar size, as shown by Crank³.

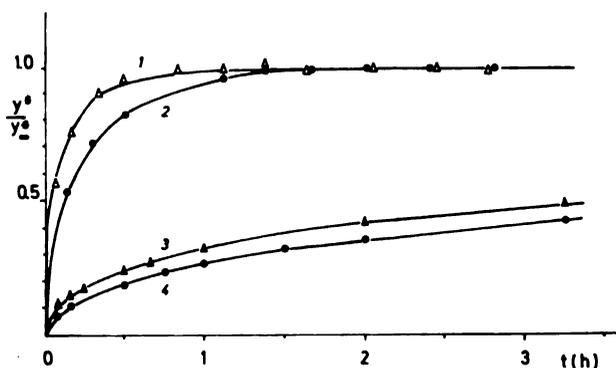


Fig. 3. Kinetics of tracer transition into the solid. τ : 2 min (1), 15 min (2), 2 h (3), 24 h (4)

In the second stage of exchange in our experiment the tracer penetrates into solid particles which resemble most the blocks whose boundaries reach isotopic equilibrium with the solution already in the first stage of exchange. It is evident from etching figures (Fig. 2) that the blocks are almost spherical. The characteristic diffusion length is taken to be equal to a half block length ($\bar{a} = 1.2 \times 10^{-5}$ cm). Values of the coefficient D , obtained for the precipitates of different ages, are presented in the Table.

TABLE. Some results on precipitation and isotopic exchange of BaCO_3

τ , min	$\frac{C}{C_0} \times 10^2$	$\frac{C_H^*}{C_0^*}$	$(Y_A/Y_T) \times 10^3$	$J \times 10^3, \text{s}^{-1}$ at $t \rightarrow \tau$	$\frac{C_H^*}{C_0^*} \frac{dC}{dt} \times 10^4, \text{s}^{-1}$ at $t = \tau$	$D \times 10^{14},$ cm^2/s
2	4.0 ± 0.2	0.82 ± 0.02	9.1	2.7 ± 0.4	2.6 ± 0.3	2.5
15	3.0 ± 0.2	0.80 ± 0.02	7.7	1.2 ± 0.2	0.9 ± 0.1	1.2
120	2.0 ± 0.1	0.63 ± 0.02	12.0	0.17 ± 0.01	<0.1	0.05
1440	2.0 ± 0.1	0.82 ± 0.01	4.4	0.09 ± 0.01	<0.01	0.03

Tracer distribution in the crystal bulk

In order to establish the distribution of defects in the crystal bulk it is necessary to apply the method of partial dissolution of crystals (Refs. 4 and 5). However, the needle like crystal form makes it difficult to use this method in our case. The analysis is thus limited to determination of the tracer transition into the solution during dissolution of crystals. This method enables calculation of the ^{133}Ba local concentration in the dissolved crystal mass:

$$R = \frac{dm^*}{dm} \frac{C}{C^*}$$

where m and m^* are the tracer and barium masses, respectively, transferred into the solution in the course of dissolution; C^* and C are the concentrations before dissolution. R was determined under experimental conditions described in Ref. 7 and the results are shown in Fig. 4.

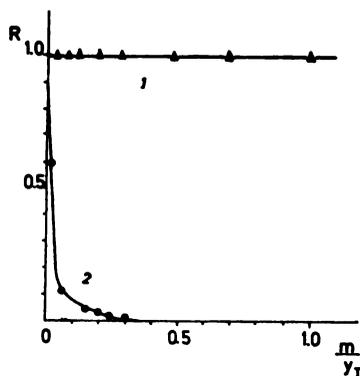


Fig. 4. Tracer distribution in the solid phase bulk $\tau=2$ min (1), $\tau=2$ h (2). Exchange time — 40 min before dissolution.

DISCUSSION

Freshly precipitated barium carbonate crystals have a rather imperfect structure so, at $\tau < 15$ min, they reach isotopic equilibrium with the solution already for about 40 min. This equilibrium is indicated by the agreement between local tracer concentration values, obtained by the dissolution method (Fig. 4) and calculated from eq.(2). Isotopic exchange of the freshly precipitated phase, which is completed for few hours (Figs 1 and 3) takes place with participation of all the solid phase atoms. This means that barium mobility in the freshly precipitated phase is related with the displacement of point defects since only then each lattice atom may migrate and participate in isotopic exchange. Our data on self diffusion coefficients in this stage satisfy the empirical equation:

$$D = D_p + (D_o - D_p) \exp(-\tau/\tau_o),$$

where the parameters are: $D_o = 3.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ the diffusion coefficient up to disappearance of defects in the time interval $2 < \tau < 300$ min; $D_p = 3.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, the diffusion coefficient after disappearance of defects and $\tau_o = 2.5 \times 10^3 \text{ s}$, the characteristic time of disappearance, which seems to occur uniformly in the crystal bulk. In the opposite case crystals would become unhomogeneous during ageing and consequently the diffusion equation for homogeneous crystals, employed for calculation of D , would no more be applicable. However, this equation describes well the experimental results (Fig. 3) as proved by the fact that the coefficient D , calculated for various moments of exchange, is constant. Therefore, it may be concluded that the defects concentrate at internal points and are uniformly distributed in the crystal bulk, or at least in the zone which participates in the exchange during determination of the self-diffusion coefficient.

ИЗВОД

САМОДИФУЗИЈА У МИКРОКРИСТАЛИМА БАРИЈУМ-КАРБОНАТА
У КОЈИМА СУ ПРИСУТНИ ДЕФЕКТИ РАСТА

СЛАВИЦА ЛАЗИЋ, ЖИВОРАД ВУКОВИЋ и ИГОР В. МЕЛИХОВ*

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, њ. њр. 522, 11001 Београд

Испитивана је самодифузија у микрокристалима BaCO_3 сјантетисаним у воденим растворима. Експериментални подаци су у сагласности са једначином дифузије за хомогене кристале. Дифузиони коефицијенти ^{133}Ba на 25° су реда 10^{-16} – 10^{-14} cm^2s^{-1} . Из експерименталних резултата може се закључити да део дефеката ишчезава у унутрашњости кристала.

(Примљено 28. новембра 1979; ревидирано 7. марта 1980)

REFERENCES

1. A. S. Airapetov, R. I. Didyk, G. I. Distler, N. A. Tsal, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* **41**, 981 (1977)
2. V. Das Damodara, M. S. Jagadeesh, *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 167 (1977)
3. J. Crank, „*The Mathematics of Diffusion*“, Oxford 1957, pp. 88–90
4. I. V. Melikhov, V. G. Pechnikov, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **185**, 1083 (1969)
5. I. V. Melikhov, Ž. Vuković, *J. C. S. Faraday I*, **71**, 2017 (1975).

* Стална адреса: Државни универзитет „Ломоносов“, Хемијски факултет, 117234 Москва, СССР.

AGEING EFFECTS OF A Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ CATALYST

EVA F. ČAVČIĆ, OLIVERA V. SELAKOVIĆ* and MIRJANA R. JOVANOVIĆ*

Department of Catalysis, Institute of Chemistry, Technology, and Metallurgy, Studentski trg 16, YU-11000 Belgrade

(Received 4 March 1980)

A Ni-Mo catalyst of the commercial type was investigated after being used under various conditions in the process of hydrorefining of domestic petroleum fractions. By using methods of porous structure determination, X-ray analysis, DTA, and IR spectroscopy, the changes in the catalyst characteristics were followed. On the basis of the obtained results possible causes of the catalyst deactivation during its use, depending on the process parameters and the charge characteristics, were discussed.

Modern types of catalysts most widely used in the process of hydrorefining of petroleum fractions^{1,2} are oxides of molybdenum and/or tungsten in combination with cobalt and nickel oxides, respectively, supported by γ -Al₂O₃ and previously transformed into a sulphide form. Data on the structure of these complex systems is frequently found in literature, and it is given through several models, the most essential of which are the monolayer, the synergistic, and the pseudo-intercalation ones. All these models are based on theoretical considerations and experimental data obtained by investigations of model systems³.

The investigation of the crystal structure of the fresh catalysts from this series, and particularly of Ni-Mo/Al₂O₃ is just at the beginning. But numerous authors pay special attention to the correlation between the crystal structure and catalytic activity of these mixed systems⁴. It is considered that the real desulphurization component of these catalysts is the sulphide promoted by an „active promotor“ (cobalt or nickel) on γ -Al₂O₃. Although special attention is paid to the investigation of the crystal structure of certain sulphides in a mixed catalyst^{5,6}, the problem is not clarified yet, particularly because of the difficulty encountered in the investigation of the nickel sulphide present in low concentration.

In this study a Mo-Ni/Al₂O₃ catalyst of a commercial type was investigated for the purpose of establishing and studying the changes appearing during the use of the catalyst under conditions very close to the real process ones, in order to clarify certain effects which lead to catalysts ageing.

EXPERIMENTAL

In the experiment the commercial type of the catalyst containing 14.44% of MoO₃ as the basic component and 2.77% of NiO on γ -Al₂O₃ as the carrier was used. This type of catalysts provide better elimination of nitrogen and polyaromatics from raw materials at low temperatures, better and more stable colour of the product, and are of a longer lifetime.

* Present address: Naftagas — Rafinerija nafte Pančevo YU-26000 Pančevo

As the raw material for hydrotreating, the fraction (340–540°) of domestic petroleum Velebit was used. The main characteristics of the investigated crude are given in Table I. The presence of heavy metals made the catalyst exploitation very difficult.

TABLE I. *The characteristics of investigated crude oil distillate (340–540° fraction)*

Specific gravity g/ml 15°C	0.9187
Viscosity at 98.9°C $\times 10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	8.12
Viscosity index	61.0
Flash point °C	200
Pour point °C	-24
Aniline point °C	88.2
Refraction index 20°C	1.5103
Sulphur wt %	0.320
C _A %	20.3
C _P %	62.1
C _N %	17.6
Molecular weight	474
Colour, ASTM	dark
Conradson carbon wt %	0.636

The hydrotreating process was carried out in a laboratory apparatus of a commercial type, the catalyst volume of which was 80 cm³, at a pressure of 8–12 MPa, the temperature of 340–380°, and the space velocity of 0.5–1 h⁻¹.

The catalyst activation was done „in situ“, by means of the treatment in hydrogen and hydrogen sulphide (10 g H₂S/m³H₂) mixture. The gas mixture was added to the catalyst heated up to 225°, and then the temperature was elevated slowly up to 300° and maintained so for 36 hours at a permanent flow of the gas mixture.

The experiment included a sample of a fresh catalyst and the samples of catalysts taken out of a reactor after a certain number of cycles. The sample No. 1 was taken from the reactor after three cycles under the pressure of 8 MPa and temperature of 360–380°. The sample No. 2 was used in a greater number of cycles (ten) under more severe pressure conditions (12 MPa) and the mentioned temperature. Both samples showed a decrease in the activity.

Standard techniques for the verification of the catalyst texture as well as X-ray analysis, differential thermal analysis, and infrared spectroscopy were used.

RESULTS AND DISCUSSION

X-ray analysis of catalysts samples performed by means of a Philips apparatus, with CuK_α radiation (Fig. 1) showed that the fresh catalyst sample had a well defined structure of γ -Al₂O₃ and an ill defined structure of MoO₃, while the presence of NiO was not detected, probably due to low nickel concentration. In the sample No. 1 diffraction lines of γ -Al₂O₃ were somewhat less distinctive than in the fresh catalyst sample, which might point to the interaction of the carrier with active components. In this sample also ill defined MoS₃ bands appeared, which all evidence the transformation of an oxide into a sulphide during the activation process. In sample No. 2 diffraction bands of γ -Al₂O₃ were slightly distinctive too, but a rather well formed nickel molybdate structure and the presence of MoO₃ diffraction bands were noticed. The presence of MoO₃ pointed to the turning of the active sulphide into an inactive oxide, probably due to the treatment of the raw material with low sulphur content.

Differential thermal analysis data (Fig. 2) were in accordance with the results of the X-ray analysis. Particularly interesting were the peaks within the 350–450° range. The presence of an endothermic peak followed by an exothermic peak in

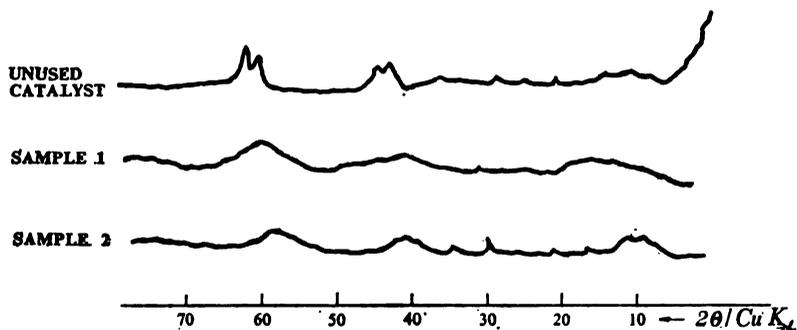


Fig. 1. X-Ray diffractograms of investigated catalysts

this range was attributed to the decomposition of MoS_3 and recrystallization of MoS_2 . These peaks were more distinctive in sample No. 1, the X-ray analysis of which showed the presence of MoS_3 . The peaks at higher temperatures could probably be attributed to support transformations.

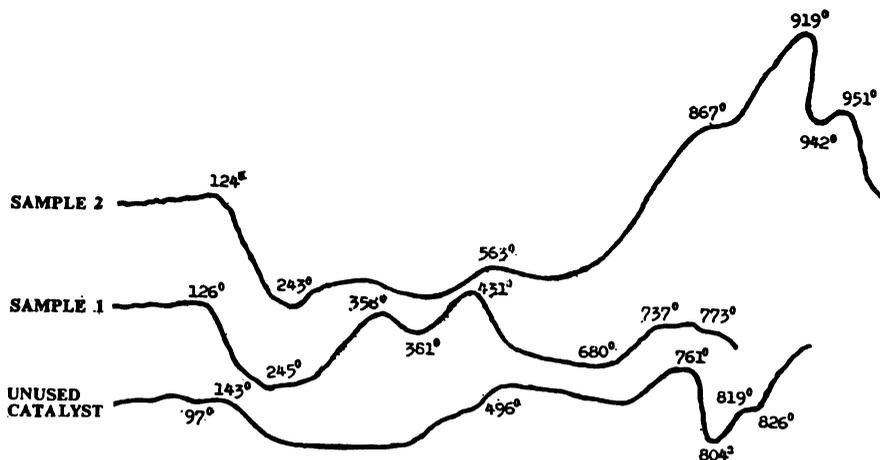


Fig. 2. DTA curves of investigated samples

The technique of infrared spectroscopy did not result in data which could be used in the characterization of changes appeared in the structure of the used catalyst.

The study of texture characteristics in these samples (Table II) by means of standard techniques for determination of the total porosity and specific surface showed a drastic drop of total porosity in used catalysts as compared to those in

TABLE II. *The characteristics of catalyst porous structure*

Parameter	S a m p l e		
	unused	1	2
Real density g/cm ³	3.22	2.10	2.10
Apparent density g/cm ³	1.22	1.65	1.75
Total porosity %	62.1	21	18
Specific surface m ² /g	167	113	104

a fresh sample, as well as a drop in the specific surface. Chemical analysis showed a high percentage of deposited carbon (about 30%) in the samples used in the process, which, together with the mentioned data on texture characteristics changes, was the evidence of the occurrence of undesirable reactions which led to catalyst carbonization.

Literature data on investigations of this real catalyst are not numerous and mainly state that differences between fresh sample structural characteristics and the characteristics of a sample used in the process were not noticed.

CONCLUSIONS

The comparative study of characteristics of a fresh catalyst of the Mo-Ni/Al₂O₃ type, and of the samples used in the process of hydrorefining of the 340–540° fraction showed that:

- a fresh catalyst possesses a well defined γ -Al₂O₃ structure and a poorly distinctive MoO₃ structure and belongs to the group of porous catalysts with a highly developed surface;
- the sample used in a small number of oil distillate hydrorefining cycles showed barely distinctive γ -Al₂O₃ and MoS₃ structures, respectively. The specific surface and total porousness dropped considerably as compared to the same parameters in the fresh sample. The high carbon percentage points to the occurrence of the catalytic cracking reaction, due to which blocking of the active surface occurred;
- the sample used in a great number of cycles shows a barely distinctive γ -Al₂O₃ structure and the presence of nickel molybdate. However, also the molybdenum trioxide phase appeared in this sample. The specific surface and the total porousness are considerably lower, as compared to those in a fresh catalyst, as well as compared to the previous sample No. 1;
- the degradation of the catalyst, judged by the obtained results, does not appear due to structural changes in the catalyst, since phase transformations of the active components and the carrier do not occur, but first of all due to undesirable side reactions in cracking and the formation of byproducts which block the active surface. Since raw material with a low sulphur content was used, this was also one of the possible causes of the catalyst deactivation due to the loss in the sulphide form of molybdenum and its transformation into

an oxide, which was proved by the infrared spectra of the sample No. 2. Such a deactivation is not of a permanent type and can be eliminated relatively easily by means of a regeneration process. Thus the investigated catalyst, judged by its structure characteristics, if the petroleum charge influence was neglected, is a very stable one.

ИЗВОД

ЕФЕКТИ СТАРЕЊА Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРА

ЕВА Ф. ЧАВЧИЋ, ОЛИВЕРА В. СЕЛАКОВИЋ* и МИРЈАНА Р. ЈОВАНОВИЋ*
Одељење за катализу, Институт за хемију, технологију и металургију,
11000 Београд

Испитан је Ni-Mo катализатор, комерцијалног типа, после примене у процесу хидрорафинације уљних фракција домаће нафте, при различитим условима вођења процеса. Применом метода за испитивање порозне структуре, рендгеноструктурне анализе, диференцијалне термијске анализе и инфрацрвене спектроскопије праћене су промене особина катализатора. На основу добијених резултата продискутовани су могући узроци деактивације катализатора током примене у зависности од процесних параметара и карактеристика шарже.

(Примљено 4. марта 1980)

REFERENCES

1. G. D. Hobson, W. Pohl, Eds., „*Modern Petroleum Technology*“, Appl. Science Publ. Ltd., Barking, Essex, Inst. of Petroleum, Great Britain, 1975, Chp. 10 and 11
2. J. B. Gilbert, R. Kartzmark, *7th World Petroleum Congress*, IV-13, Mexico City 1967
3. S. P. Ahuja, M. L. Derrien, J. F. Le Page, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* **9**, 272, (1970)
4. O. Weisser, S. Landa, „*Sulphide Catalysts, Their Properties and Applications*“, sec A, Pergamon Press, London 1973
5. E. Münzing, *Proc. Intern. Conference on Catalysts*, Karlovy Vary 1964 p. 263
6. W. Rohländer, *Ibid.*, part II, p. 315.

* Садашња адреса: Нафтагас — Рафинерија нафте Панчев, 26000 Панчево

ПОРОЗНЕ ЕЛЕКТРОДЕ СА CuO ЗА НОВЕ ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКЕ ИЗВОРЕ ЕНЕРГИЈЕ

МИЛАН В. ВОЈНОВИЋ

*Технолошко-мешалуршки факултет Универзитета у Београду, б. бр. 494,
11001 Београд*

и

ОЛИВЕРА Ж. ПАВЛОВИЋ

Чарлија Чайлина 23, 11000 Београд

(Примљено 14. фебруара 1980)

На основу одабране рецептуре и услова израде, добијене су порозне електроде са CuO као електрохемијски активном супстанцом, које се могу применити у комбинацији са литијумском електродом у неводним растворима електролита за добијање електричне енергије ниског једносмерног напона. Извршена су одређивања карактеристика порозности као и основних електрохемијских карактеристика ових електрода. На основу поларизационих кривих и кривих пражњења не може се донети дефинитиван закључак о томе да ли се редукција CuO до металног бакра одиграва ступњевито (преко Cu_2O). Максималне вредности електрохемијског капацитета активне супстанце у порозним електродама крећу се око 65% теоријске вредности. Добијене електроде погодне су за техничку реализацију електрохемијских извора енергије система CuO/Li мале специфичне снаге.

Примена оксида метала као електрохемијски активних супстанци позитивне електроде у новим електрохемијским изворима енергије са негативном електродом од литијума препоручена је у литератури¹⁻³, при чему је истакнуто неколико њихових добрих особина које често нису присутне код других активних супстанци: 1) високе вредности специфичне енергије укупне електрохемијске реакције са литијумом⁴⁻⁶, 2) практично потпуно одсуство растворљивости у електролитима на бази органских растварача⁵ и 3) настајање металне фазе у процесу пражњења што смањује унутрашњу електричну отпорност позитивне електроде, која иначе представља ограничавајући фактор електричних карактеристика већине електрохемијских извора енергије са електролитима на бази органских растварача⁴.

До сада је испитивана и утврђена погодност већег броја оксида (MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , MnO_2 , Ag_2O , CuO и др.) за примену у комбинацији са литијумском електродом у електролитима на бази органских растварача⁴⁻⁸. Међу њима CuO као потенцијална активна супстанца има добре перспективе, како због високе теоријске вредности специфичне енергије (табл. I)⁹, тако и због једноставног добијања и релативно великих ресурса основних сировина из којих се може добити (значајним ресурсима располаже и наша земља).

Испитивања електрохемијског система CuO/Li су вршена на лабораторијским моделима¹, без могућности да се одреде карактеристике појединач-

ТАБЛИЦА I TABLE

Неке теоријске вредности параметара електрохемијског система оксиди бабра/Li
Some theoretical values of the parameters of the electrochemical system copper oxides/Li

Реакција Reaction	EMS ⁰ (V)	$\frac{dEMS^0}{dT}$ ($\mu V/K$)	E_s (298 K) (Wh/kg)
$2 Li + 2 CuO \rightarrow Li_2O + Cu_2O$	2,33	— 84	721
$2 Li + CuO \rightarrow Li_2O + Cu$	2,24	— 181	1280
$2 Li + Cu_2O \rightarrow Li_2O + 2 Cu$	2,15	— 279	734

них електрода, што је иначе случај са већином до сада извршених испитивања електрохемијских система са литијумском електродом⁴. Стога су подаци о електрохемијским и другим карактеристикама позитивних, порозних електрода, које се могу комбиновати са литијумом у неводеним растворима, веома оскудни⁴, а за електроде са CuO као активном супстанцом не постоје.

У оквиру овога рада предузета су испитивања рецептуре активне масе, услова израде (притисак пресовања, накнадна термичка обрада и др.) као и електрохемијских карактеристика добијених порозних електрода са CuO у растворима LiClO₄ у пропилен-карбонату (у даљем тексту PC) са циљем да се утврде карактеристике од значаја за примену у електрохемијским изворима енергије са литијумском електродом.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД

За припремање раствора коришћени су пречишћени PC и LiClO₄. Методе пречишћавања и контроле описани су у нашем ранијем раду¹⁰. У већини одређивања коришћен је као електролит 1M LiClO₄ у PC.

Порозне, позитивне електроде припремане су из мешавине CuO („Merck“, квалитет р. а., средња величина честица 4,1 μm), технички обогаћеног графита („Fluka“, средња величина честица 1,4 μm) који служи као додаток за смањење почетне електричне отпорности електроде и тефлона („Du Pont“, DLX 6000, средња величина честица 1,0 μm) као везива. Рецептатура активне масе одређивана је фиксирањем садржаја CuO на 70% (по маси) и варирањем садржаја графита у опсегу 15–30%, а тефлона 15–0%. После хомогенизовања, тачно одмерена количина активне масе је на хидрауличној преси, у алату, пресована на бакарну мрежицу, која служи као колектор струје, тако да је добијана позитивна електрода у облику диска, геометријске површине 4,9 cm². Притисак пресовања је одабран на основу претходног низа експеримената и износио је 76,5 МПа. Добијене електроде су подвргаване различитом накнадном третману и то: 1) сушење на 130° у вакууму 10–400 Pa у току 14 часова, 2) загревање на 300° у атмосфери пречишћеног аргона у току 5 минута, а затим сушење као под 1) и 3) загревање на 320° у атмосфери пречишћеног аргона у току 15 минута, а затим сушење као под 1).

Свим електродама, добијеним на различите начине, одређене су величине укупне и отворене порозности, запремине пора и специфичне површине методом порозиметрије са живом. Код извесног броја електрода испитивана је структура површине скенирајућим електронским микроскопом.

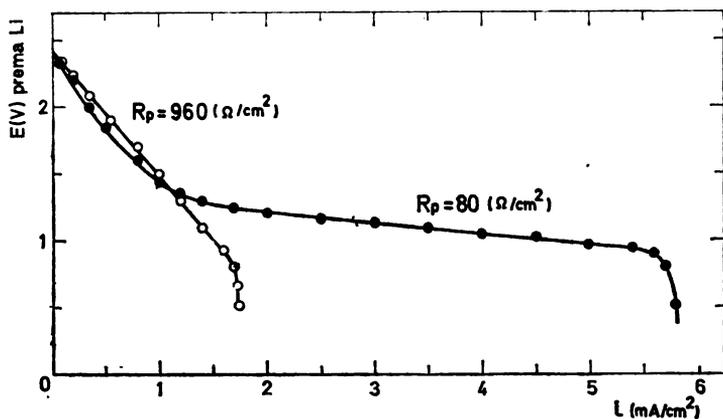
Испитивање електрохемијских карактеристика вршено је одређивањем поларизационих кривих и кривих прањњења. За испитивања је коришћена ћелија од тефлона, посебне конструкције, сличне већ описаној у литератури¹¹. Ћелија је омогућавала мерење потенцијала порозне, позитивне електроде са обе стране, тј. на обе радне површине, као и мерење потенцијала на неколико различитих растојања од радне површине. На тај начин било је

могуће да се узме у обзир пад потенцијала у дубини порозне електроде (узимајући да је стварни потенцијал аритметичка средина измерених вредности са обе стране површине порозне електроде) као и да се елиминише омски пад напона између референтне електроде и површине порозне електроде (екстраполацијом измерених вредности на неколико различитих растојања од површине порозне електроде на нулто растојање). Као супротне електроде (постављене симетрично са обе стране испитиване порозне електроде) коришћене су електроде од литијумске фолије, док су референтне електроде биле од литијумске жице. У ранијим радовима^{10,12} показано је да се литијум у растворима LiClO₄ у PC, понаша према Nernst-овој једначини и да се може користити као репродуктивна референтна електрода.

Поларизационе криве одређиване су потенциостатском, стационарном методом (потенциостат PAR M 173), а криве пражњења регистровањем потенцијала (електрометар Keithley M 616) у размацима од једног часа, при пражњењу константном струјом (стабилизованом помоћу електронског уређаја) до потенцијала од 0,9 V према литијумској електроди¹. У току пражњења на сваких 6 часова је прављена пауза од 18 часова, што одговара уобичајеним условима теста капацитета код примарних електрохемијских извора енергије (на пример батерија типа Leclanché).

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Варирање састава активне масе у напред наведеним опсезима садржаја компонената показала су да повећање садржаја везива изнад 5% на рачун садржаја графита доводи до значајног пораста унутрашње електричне отпорности и смањења електрохемијски активне површине електроде. На сл. 1



Слика 1 Figure

Типичне поларизационе криве порозних CuO електрода различитог састава. (○) 70% CuO, 15% графит, 15% тефлон, (●) 70% CuO, 25% графит, 5% тефлон. Вредности поларизационих отпорности израчунате из нагиба праволинијских делова кривих дате су на дијаграму.

Typical polarization curves of porous CuO electrodes of different composition. (○) 70% CuO, 15% graphite, 15% Teflon, (●) 70% CuO, 25% graphite, 5% Teflon. Values of polarization resistances calculated from the slope of the polarization curve are given in the figure.

приказане су поларизационе криве за две порозне електроде једнаких димензија, са истом количином активне супстанце, добијене под идентичним условима, које се разликују по садржају везива. Види се да је код криве за электроду са већим садржајем везива (70% CuO, 15% графита и 15%

тефлона) поларизациона отпорност, одређена нагибом праволинијског дела поларизационе криве, 12 пута већа него код електроде са мањим садржајем везива (70% CuO , 25% графита и 5% тефлона). Истовремено је гранична густина струје, која представља грубу меру величине електрохемијски активне површине, око 4 пута мања. Систематске варијације рецептуре активне масе показала су да смањење садржаја везива испод 5% није могуће због слабих механичких својстава електрода. Дефинитивно усвојена рецептура активне масе са којом су вршена даља испитивања електрода била је 70% CuO , 25% графита и 5% тефлона.

Даљи покушаји да се побољшају карактеристике електрода усвојене рецептуре учињени су у правцу увођења накнадног термичког третмана у атмосфери сувог, интерног гаса. Пошто је садржај везива у активној маси релативно велики, може се очекивати да у знатној мери долази до блокирања комуникативних пора на површини електроде у процесу пресовања, тј. до испољавања смањене отворене порозности која је од пресудног значаја за електрохемијску активност електроде. Краће загревање електрода на температуру нешто испод температуре разградње тефлона ($> 350^\circ$) могло би због синтеровања везива (а евентуално и његове делимичне разградње) у површинском слоју да створи већи број крупнијих пора, што би отворило комуникације ка унутрашњости електроде и битно повећало отворену порозност. Експерименти су показали да краће загревање (до 15 минута) на $300\text{--}320^\circ$ има управо овакав ефекат. Док површина свеже припремљене електроде на SEM снимку изгледа компактна, без крупнијих пора, после наведеног третмана на њој се јавља већи број прскотина и отвора који указују на настанак крупних комуникативних пора као што илуструје сл. 2. Упоредни подаци о порозности, дати у



Слика 2 Figure

SEM снимак површине порозне CuO електроде (70% CuO , 25% графит, 5% тефлон) после загревања на 320° у пречишћеном аргону 15 минута и сушења у вакууму 14 часова ($\times 2000$).

SEM of the porous CuO electrode (70% CuO , 25% graphite, 5% Teflon) after heating 15 minutes at 320°C in purified argon and drying 14 hours in vacuum ($\times 2000$).

табл. II, потврђују ову квалитативну слику и показују да повећање отворене порозности после термичког третмана иде и до 75%.

На сл. 3 приказане су поларизационе криве за три типа електрода које се разликују по накнадном термичком третману. Дијаграм показује да начин накнадног третирања мало утиче на поларизациону отпорност, а да утиче у знатној мери на граничну гуштину струје. Поређење података из табл. II

ТАБЛИЦА II TABLE

Карактеристике порозности различито термички обрађених електрода
Characteristics of porosity of electrodes after different thermal treatment

Тип електроде* Type of electrode*	Порозност Porosity (%)		Запремина пора Volume of pores (cm^3/kg)	Специфична површина Specific surface area (m^2/kg)
	Рачунска Calculated	Отворена Open		
I	40,8	22,8	74,6	640
II	41,7	29,5	98,0	930
III	46,0	38,3	137,0	986

*

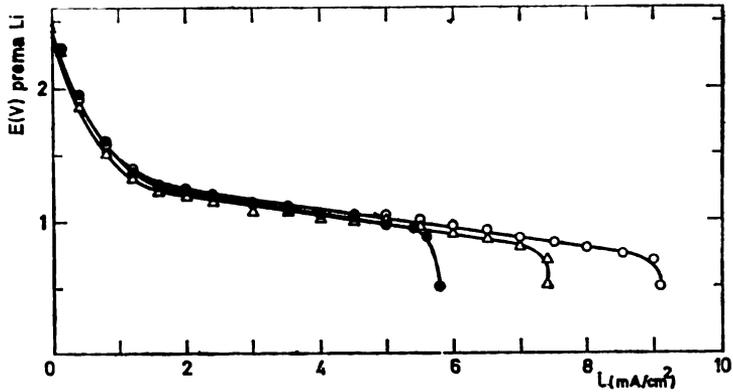
- I — сушење 14 часова у вакууму 10–400 Pa на 110–130°
 dried for 14 hours in vacuum 10–400 Pa at 110–130°C.
- II — загревање 5 минута у атмосфери пречишћеног аргона на 300°, сушење као I
 heating for 5 minutes in purified argon at 300°C, dried as I.
- III — загревање 15 минута у атмосфери пречишћеног аргона на 320°, сушење као I
 heating for 15 minutes in purified argon at 320°C, dried as I.
 Све електроде имају састав: 70% CuO , 25% графит, 5% тефлон
 Composition of all electrodes: 70% CuO , 25% graphite, and 5% Teflon

са кривама на сл. 3 показује да се гранична струја повећава готово пропорционално са повећањем отворене порозности, што би се могло и очекивати. Чињеница да повећање порозности нема битног утицаја на поларизациону отпорност индицира да порозне електроде због релативно мале електричне проводљивости електролита (знатно мање него код водених раствора исте концентрације) вероватно при мањим густинама струје раде у активационо-омском (изоцентрационом) режиму^{1,3}. Смањење реалне густине струје и поларизације са порастом унутрашње површине услед повећања порозности може тада евентуално бити компензовано повећањем омске поларизације унутар електроде.

Велики почетни пад потенцијала електроде од готово 1 V, који је уочљив на поларизационим кривама са сл. 3, указује на знатну активациону пренапетост процеса електрохемијске редукције оксида бакра у неводеним растворима. Слично понашање је констатовано и код оксида других метала⁴. Стога се код електрохемијских извора енергије који се заснивају на комбинацији CuO (или других оксида) са литијумом не могу очекивати високи средњи напони при пражњењу (2,5–3 V) који су иначе типични за електрохемијске изворе енергије са литијумском електродом. Са друге стране знатна поларизациона отпорност и релативно мале граничне струје код позитивне електроде показују да електрохемијски извори енергије система CuO/Li не би били погодни као извори за напајање потрошача веће снаге (за веће струје пражњења).

На сл. 4 дата је типична крива пражњења једне порозне електроде са CuO добијена дисконтинуалним пражњењем (6 часова пражњења и 18 часова

паузе у току 24 часа) константном струјом. Види се да највећи део капацитета електрода даје при средњем потенцијалу од 1,35 V према литијумској електроди и да је промена потенцијала у току пражњења (ако се изузме почетни пад

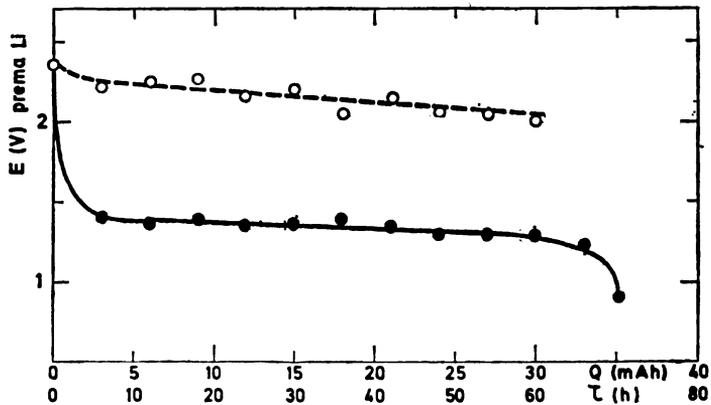


Слика 3 Figure

Типичне поларизационе криве различито термички третираних порозних CuO електрода. (●) електрода типа I, (Δ) електрода типа II, (○) електрода типа II, (○) електрода типа III. Све електроде имају састав 70% CuO, 25% графит, 5% тефлон. Ознаке типа одговарају термичком третману према табл. II.

Typical polarization curves of porous CuO electrodes thermally treated in different ways. (●) type I, (Δ) type II, (○) type III. Composition of all electrodes is the same 70% CuO, 25% graphite, 5% Teflon. Type of electrode correspond to different thermal treatment according to Table II.

потенцијала) релативно мала, око 0,1 V (од 1,4 до 1,3 V), тј. потенцијал пражњења је врло стабилан. Пошто су потенцијали исказани према литијумској



Слика 4 Figure

Типична крива пражњења порозне CuO електроде (●) и промена потенцијала отвореног кола (○) у току пражњења. Електрода типа III, теоријског капацитета 54 mAh. Привидна густина струје пражњења 0,5 mA/cm².

Typical discharge curve of the porous CuO electrode (●) and variation of the open circuit potential during discharge (○). The electrode of type III with theoretical capacity 54 mAh. The apparent discharge current density 0.5 mA/cm²

електроди за коју је у ранијим радовима¹⁰ показано да се при мањим густинама струје практично не поларизује, може се закључити да ће код електрохемијских извора енергије система CuO/Li средњи напон пражњења бити стабилан и имати вредност од 1,35 V при мањим густинама струје пражњења (до неколико mA/cm^2), што је блиско резултатима добијеним раније на лабораторијским моделима¹. Из криве пражњења може се израчунати електрохемијски капацитет који, када се упореди са теоријском вредношћу која следи из познате масе активне супстанце (рачунато на редукцију CuO до Cu), даје искоришћење активне супстанце (CuO) око 65%, што представља задовољавајућу вредност.

На дијаграму са сл. 4 је приказана и промена потенцијала отвореног кола у току пражњења (мерена за време паузе у току пражњења). Од почетне вредности 2,35 V према литијумској електроди, која је блиска теоријској (2,24 V према подацима табл. I), потенцијал отвореног кола опада на 2,0 V при крају пражњења. Интересантно је да ни крива пражњења ни промена потенцијала отвореног кола, а ни поларизационе криве не дају ни најмање индиције о ступњевитости редукције CuO до Cu (преко Cu_2O). Постојање два платоа (степенице) на кривој пражњења није, на пример, ни код једне од порозних електрода са CuO запажена. Међутим, овакве двостепене криве пражњења типичне су за нека друга електрохемијски активна једињења бакра, на пример, CuS чија редукција очигледно иде ступњевито, преко Cu_2S ^{14,15}.

Електрохемијски извори енергије система CuO/Li , без обзира на релативно низак радни напон и недовољно специфичну електричну снагу који се могу очекивати на основу резултата овог и других¹ радова, могу да буду потенцијално веома интересантни као замена неких класичних, примарних електрохемијских извора енергије. На пример, имају исти радни напон (1,35 V) као и примарни елементи система HgO/Zn , а и одговарајућу стабилност напона, те би их лако могли заменити код напајања потрошача мале електричне снаге (минијатурни електронски уређаји и сл.). Потенцијално, могло би се очекивати да би имали већи капацитет за исту масу због веће вредности теоријске специфичне енергије (1280 Wh/kg према 225 Wh/kg код HgO/Zn)^{9,16}, бољу способност рада на ниским температурама (код HgO/Zn изразито недовољна испод -10°)¹⁶ и мање самопражњење (код HgO/Zn веома изражено услед корозије цинкане електроде у алкалном електролиту)¹⁶. Стога је даље проучавање и усавршавање порозних електрода са CuO , које очито представљају критичну тачку система CuO/Li , проблематика која заслужује да буде и даље предмет пажње.

Аутори се захваљују Републичкој заједници науке СР Србије (фонд за природне науке и математику) чија је финансијска подршка (уговор бр. 5559/1979) омогућила публикавање овога рада.

SUMMARY

POROUS ELECTRODES WITH CuO FOR USE IN NEW ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES

MILAN V. VOJNOVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494,
YU-11001 Belgrade*

and

OLIVERA Z. PAVLOVIĆ

Čarlija Čaplina 23, YU-11000 Belgrade

Porous electrodes with CuO as electroactive substance, which can be combined with lithium electrodes in electrochemical power sources with non-aqueous electrolytes, were prepared varying the composition of the active mixture and the procedure of preparation. The characteristics of porosity of electrodes as well as polarization curves and discharge curves (with 1 M LiClO₄ in propylene carbonate) were determined. The best performances were exhibited by the electrodes of the composition of 70% CuO, 25% graphite, and 5% Teflon, thermally treated for 15 minutes at 320°C in purified argon and dried for 14 hours at 110–130°C in vacuum. Maximum capacity of the electroactive substance obtained was around 65% of the theoretical value.

(Received 14 February 1980)

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Lehman, G. Gerbier, A. Brych, J. P. Gabano, in „Power Sources 5“, D. H. Collins, Ed., Academic Press, London 1974, pp. 655–670
2. J. P. Gabano, *U. S. Patent* 3,542,602, 1966
3. Le Sergent, *French Patent* 1,534,811, 1967
4. G. Eichinger, J. O. Besenhardt, *J. Electroanal. Chem.*, **72**, 1 (1976)
5. R. Jasinski, „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering“, vol. 8, P. Delhay, C. W. Tobias, Eds., J. Wiley, New York 1971, pp. 254–335
6. R. Jasinski, „High Energy Batteries“, Plenum Press, New York 1967, p. 75
7. R. J. Brodd, A. Kozawa, K. V. Kordes, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 271 C (1978)
8. A. N. Dey, *Thin Solid Films*, **43**, 131 (1977)
9. J. G. Gibson, J. L. Sudworth, „Specific Energies of Galvanic Reactions and Related Thermodynamic Data“, Chapman and Hall, London 1976, p. 119
10. О. Ж. Павловић, М. В. Војновић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **43**, 591 (1978)
11. M. Eisenberg, R. E. Kuppinger, K. M. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 577 (1970)
12. J. N. Butler, „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering“, vol. 7, P. Delahay, C. W. Tobias, Eds., J. Wiley, New York 1970, p. 77
13. R. de Levie, „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering“, vol. 6, P. Delahay, C. W. Tobias, Eds., J. Wiley, New York 1967, p. 329
14. J. P. Gabano, G. Gerbier, J. F. Lorent, „Proc. 22th Ann. Power Sources Conf.“, Atlantic City, N. J., 1969, p. 80
15. J. P. Gabano, V. Dechenaux, G. Gerbier, J. Jammet, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 459 (1972)
16. J. McBreen, E. J. Cairnes, „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering“, vol. 11, H. Gerischer, C. W. Tobias, Eds., J. Wiley, New York 1970, p. 577.

ПРИЛОГ ПРОУЧАВАЊУ РАСТВОРЉИВОСТИ ЕРГОСТЕРОЛА И ЊЕГОВИХ ЕСТАРА У ОРГАНСКИМ РАСТВОРАЧИМА*

СЛАВКО Н. РАШАЈСКИ и ДУШАНКА М. ПЕТРОВИЋ-БАКОВ

*Катедра за органску хемијску технологију, Технолошко-металуришки факултет
Универзитета у Београду, и. бр. 494, 11001 Београд*

(Примљено 10. септембра 1979; ревидирано 19. марта 1980)

Одређена је растворљивост ергостерола и његових естара са zasiћеним масним киселинама ($C_2 - C_{18}$) у бензолу и циклохексану и смешама ова два растварача, као и у алифатским алкохолима: етанолу, *n*-бутанолу и *n*-октанолу и смешама ових алкохола и бензола, у температурном интервалу од 15—60°. Уочена је веома изражена алтернација растворљивости. Израчунати су коефицијенти праволинијске зависности логаритма молског удела раствора у zasiћеном раствору од реципрочне вредности апсолутне температуре и одговарајуће вредности диференцијалних молских енталпија растварања. Повећана растворљивост свих испитиваних једињења у смешама неполарних растварача је омогућила да се израчунају одговарајуће вредности параметара растворљивости.

Стероли, група једињења којима припада ергостерол, веома су распрострањени у природи као саставни део липида живих ћелија. Њихова улога је веома значајна за живот ћелије, али за сада недовољно разјашњена. Физичке и физичко-хемијске особине ових једињења нису испитане, сем делимично за два најпознатија — холестерол и ергостерол — иако су поједини естри ергостерола и масних киселина синтетизовани још у време када је ергостерол откривен^{1,2}. У новије време Kuksis и Beveridge^{3,4} су синтетизовали естре ергостерола и zasiћених масних киселина са парним бројем угљеникових атома ($C_2 - C_{22}$) и C_{18} незасићених масних киселина и испитали неке њихове особине и хроматографско понашање. Кнарп и Nicholas⁵ су, осим естара са парним бројем угљеникових атома у киселинском остатку ($C_2 - C_{18}$), синтетизовали и естре киселина са 7, 9 и 13 угљеникових атома и испитали течне кристале који се образују при топљењу ових једињења.

Подаци о растворљивости ергостерола и његових естара су малобројни и сем података Miller-а⁶ и Федорове и Федорова⁷ који се односе на ергостерол, нису систематски сређени. Имајући ово на уму, испитали смо растворљивост ергостерола и његових естара са zasiћеним масним киселинама ($C_2 - C_{18}$) у неполарним растварачима: циклохексану и бензолу и њиховим смешама, у поларним растварачима: етил-, *n*-бутил- и *n*-октил-алкохолу, као и у смешама ових алкохола са бензолом у температурној области од 15—60°.

* Изложени резултати су већим делом били приказани на Саветовањима СХД (Београд, 1969 и Нови Сад, 1970, 1974) и на II конгресу за индустријску хемију (Скопје, 1976).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

За одређивање растворљивости и за синтезу естара коришћен је ергостерол (Fluka, purum) претходно више пута прекристалисан из смеше етанол-бензол (4:1, v:v) и осушен на 40° у вакууму. Температура топљења монохидрата ергостерола износи 163°.

Естри ергостерола и засићених масних киселина су синтетизовани према нешто измењеној методи Kuksis-а и Beveridge-а^{3,4}, коришћењем анхидрида⁸ или хлорида киселина⁹. Синтетизовани естри су 3–4 пута прекристалисани из етилацетата а при последњој прекристализацији раствору је додато 0,2% (рачунато на тежину ергостерола) додецилгалата – антиоксиданса који знатно успорава разградњу једињења и образовање пероксида¹⁰. Тако је учињено и при раду са ергостеролом. Чистоћа једињења је контролисана хроматографијом на танком слоју силикагела¹¹.

Температуре топљења добијених естара, са обзиром на различите дефиниције ове величине када се ради о једињењима која образују течне кристале^{4,5}, у доброј су сагласности са подацима из литературе^{1,2,4,5}.

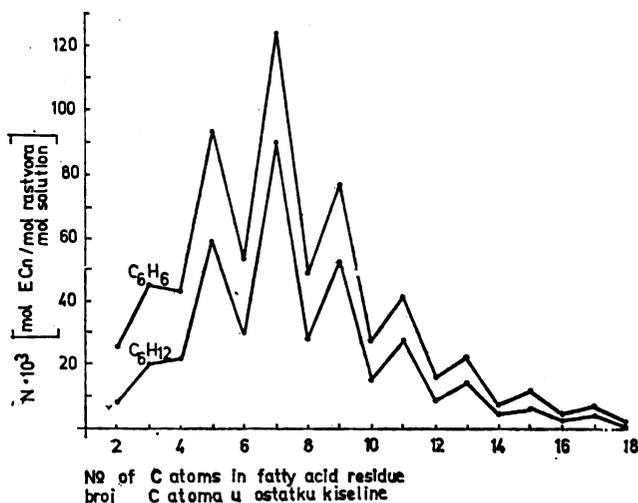
Сви употребљени растварачи су били суви и чисти¹².

Ергостерол, стабилизован додецилгалатом, је пре одређивања растворљивости сушен у вакууму на 105° у току једног часа ради уклањања кристалне воде.

Растворљивост је одређивана синтетичком методом у затопљеним стакленим ампулама за инјекције. Коришћено је водено купатило стаклених зидова, што је омогућило уочавање појаве првих односно нестајања последњих кристала у раствору. За свако једињење и сваки растварач у испитиваној области температуре растворљивост је измерена на осам до дванаест узорака.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Применом методе најмањих квадрата на парове вредности логаритма молског удела раствора у засићеном раствору и реципрочне вредности од-



Слика 1 Figure

Растворљивост естара ергостерола у C₆H₆ и C₆H₁₂ на 25°Solubility of ergosterol esters in C₆H₆ and C₆H₁₂, 25°

ТАБЛИЦА I TABLE

Зависнось расшворливосийи ергостерола и његових естара у C_6H_6 и C_6H_{12} од њемпературе:
 Dependence of ergosterol and ergosteryl esters solubility in C_6H_6 and C_6H_{12} on temperature:
 $\log N = AT^{-1} + B$

Број С атома у остатку киселине No. of C atoms in fatty acid residue	Растварач — Solvent			
	C_6H_6		C_6H_{12}	
	-A	B	-A	B
Ергостерол	2633	6,283	3059	7,186
2	1303	2,784	1939	4,395
3	1377	3,276	1801	4,341
4	1553	3,847	1880	4,646
5	1439	3,795	1858	5,601
6	1780	4,695	2191	5,824
7	1353	3,631	1702	4,663
8	1930	5,164	2428	6,599
9	1949	5,424	2378	6,694
10	2366	6,388	2875	7,834
11	2478	6,928	2709	7,525
12	2726	7,349	3305	9,005
13	2918	8,132	3153	8,734
14	3494	9,557	3778	10,338
15	3498	9,798	3865	10,753
16	3700	10,056	4168	11,349
17	3917	10,948	4102	11,386
18	4489	12,351	4596	12,659

ТАБЛИЦА II TABLE

Зависнось расшворливосийи ергостерола и његових естара у алифайским
 алкохолима од њемпературе
 Dependence of ergosterol and ergosteryl esters solubility in aliphatic alcohols on temperature
 $\log N = AT^{-1} + B$

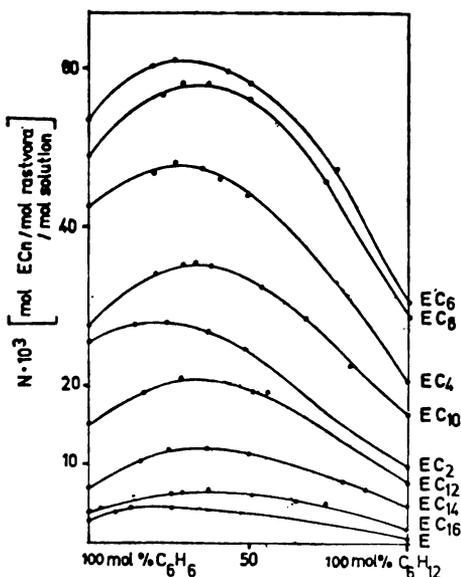
Број С атома у остатку киселине No. of C atoms in fatty acid res- idue	Растварач — Solvent					
	C_2H_5OH		$n-C_4H_9OH$		$n-C_6H_{17}OH$	
	-A	B	-A	B	-A	B
Ергостерол	1568	2,080	1463	2,819	1296	2,873
2	2106	3,107	1944	3,376	1832	3,462
3	2364	4,199	2349	4,858	2083	4,512
4	2621	4,643	2442	5,110	2304	5,181
5	2466	4,679	2167	4,545	2034	4,692
6	2576	4,926	2232	4,625	1964	4,281
7	2479	4,859	2353	5,333	2018	4,750
8	3355	6,973	3191	7,482	2680	6,398
9	3295	7,151	3490	8,629	2991	7,643
10	3273	6,697	3451	8,007	3044	7,319
11	3866	8,545	3852	9,427	3270	8,181
12	4180	9,000	3852	8,903	3555	8,612
13	4145	9,042	4106	9,891	3556	8,788
14	4565	9,842	4211	9,741	4006	9,748
15	4299	9,200	4326	10,340	4162	10,444
16	4786	10,119	4407	10,008	4306	10,487
17	4745	10,256	4517	10,587	4335	10,599
18	5182	11,074	4839	11,069	4752	11,528

говарајуће апсолутне температуре за испитивана једињења и раствараче добијене су једначине правих линија температурске зависности растворљивости:

$$\log N = (A/T) + B.$$

Наведена зависност пружа могућност да се израчунају диференцијалне молске енталпије растварања:

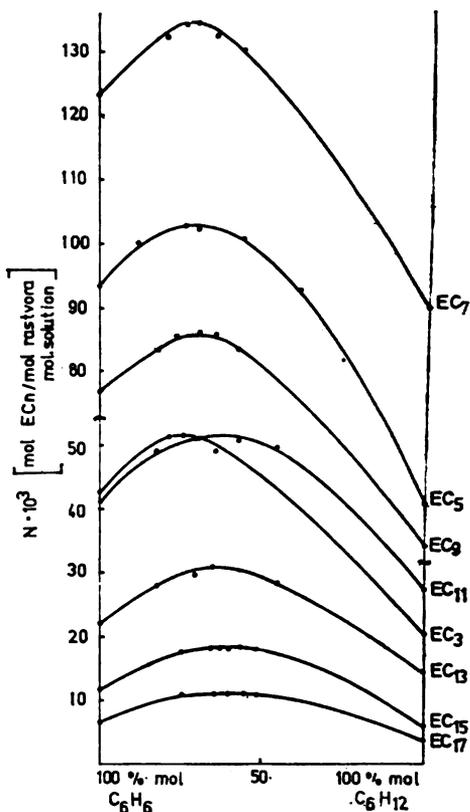
$$\Delta \bar{H}_2 = \bar{H}_2 - H_2^* = -2,303 R A.$$



Слика 2a Figure

Растворљивост ергостерола и његових естара у смешама C_6H_6/C_6H_{12} на 25°

Solubility of ergosterol and ergosteryl esters in C_6H_6/C_6H_{12} mixtures, 25°



Слика 2b Figure

Растворљивост естара ергостерола у смешама C_6H_6/C_6H_{12} на 25°

Solubility of ergosteryl esters in C_6H_6/C_6H_{12} mixtures, 25°

Коефицијенти A и B највероватнијих правих линија зависности растворљивости од температуре (вредности коефицијента линеарне корелације крећу се од 0,9942 до 0,9999) наведени су у таблицама I и II.

Растворљивост испитиваних естара у бензолу и циклохексану на 25° у зависности од броја угљеникових атома у киселинском остатку молекула естра приказана је на слици 1. Растворљивост у смешама бензола и циклохексана на 25° приказује слика 2, а у смешама бензола и алкохола слика 3.

Таблица III садржи израчунате вредности диференцијалних молских енталпија растварања испитиваних једињења у коришћеним растварачима и у смеши бензола и циклохексана у којој растворљивост има највећу вредност.

ТАБЛИЦА III TABLE

Диференцијална молска енталпија растварања ергостерола и његових естера (kJ mol⁻¹)

Differential molar enthalpies of solution of ergosterol and ergosteryl esters (kJ mol⁻¹)

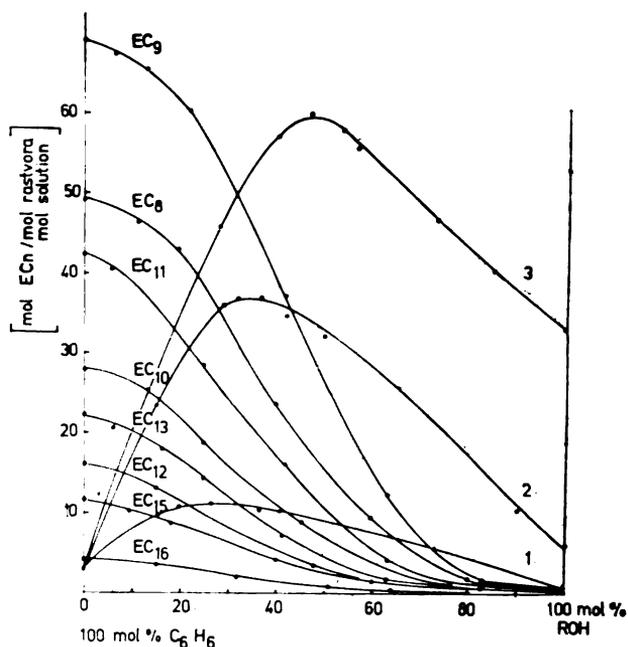
Број С атома у остатку киселине No. of C atoms in fatty acid	Растварач — Solvent					
	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₆ /C ₆ H ₁₂	C ₂ H ₅ OH	n-C ₄ H ₉ OH	n-C ₈ H ₁₇ OH
Ергостерол	50,2	58,6	49,4	30,0	28,0	24,7
2	25,1	33,4	24,3	40,2	37,2	35,2
3	26,4	34,7	23,4	45,3	44,8	39,8
4	29,7	36,0	26,4	50,2	47,6	43,9
5	27,6	35,6	24,3	47,2	41,5	38,9
6	33,9	41,9	27,6	49,3	42,7	37,7
7	26,0	32,6	23,4	47,5	45,2	38,6
8	36,8	46,5	32,2	64,0	61,1	51,5
9	37,2	45,6	32,0	63,2	60,3	53,2
10	45,2	55,3	41,0	62,8	61,9	58,2
11	47,3	51,9	38,5	74,1	68,3	62,3
12	52,3	63,2	47,3	79,9	73,7	68,2
13	55,7	60,3	44,8	79,5	74,5	68,2
14	64,5	72,4	53,6	84,7	80,8	76,6
15	65,7	74,1	51,9	82,3	82,9	79,7
16	70,7	79,9	64,9	91,7	84,4	82,5
17	74,9	78,7	59,0	90,9	86,5	83,0
18	85,8	87,9	72,8	99,3	92,7	91,0

Под претпоставком да су ергостерол и његови естри у довољној мери неполарни да се на њих могу да примене основне поставке теорије регуларних растварања¹³, подаци о растворљивости у смеши два неполарна растварача, при чему се јавља максимум растворљивости (слика 2), могу да се искористе за израчунавање параметара растворљивости^{6,11,15,16}.

Параметри растворљивости компонената смеше растварача-бензола ($\delta = 18,8 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$) и циклохексана ($\delta = 16,8 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$) — релативно су блиски по вредности, па се параметар растворљивости ергостерола може да процени у знатно ужим границама но што је то учинио Miller⁶, користећи експерименталне резултате добијене при испитивању растворљивости монохидрата ергостерола у смешама *n*-хексана и диоксана.

Према нашим подацима параметар растворљивости дехидратисаног ергостерола на 25° има вредност $18,4 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ (највећа растворљивост се

опажа у смеси са 16 мол % циклохексана). Према Miller-у⁶ параметар растворљивости монохидрата ергостерола је $17,4 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$, а разлика наведене две вредности је вероватно условљена одсуством, односно присуством кристалне воде у узорцима.



Слика 3 Figure

Растворљивост ергостерола у смешама C_6H_{12} са (1) етанолом, (2) бутанолом и (3) *n*-октанолом и растворљивост естера у смешама $\text{C}_6\text{H}_{12}/n$ -бутанол на 25°

Solubility of ergosterol in mixtures of C_6H_{12} with (1) ethanol, (2) *n*-butanol and (3) *n*-octanol and of ergosterol esters in $\text{C}_6\text{H}_{12}/n$ -butanol mixtures, 25°

Растворљивост ергостерола у одабраним алифатским алкохолима расте са порастом броја $-\text{CH}_2$ -група у молекулу алкохола (слика 3) што одговара очекивањима.

Растворљивост ергостерола у смешама алкохол-бензол (слика 3) одликује се појавом максимума растворљивости. Међутим, узевши у обзир чињеницу да се поставке теорије регуларних раствора не односе на изразито поларна једињења као што су алкохоли, појава максимума растворљивости у смеси растварача се у овом случају не може искористити за израчунавање параметра растворљивости ергостерола.

Растворљивост свих испитиваних естера ергостерола са zasiћеним масним киселинама у бензолу и циклохексану је већа од растворљивости ергостерола, што се, са обзиром на смањену поларност ове групе једињења може и да очекује. Сем тога, када неполярни део молекула естера расте, повећава се и растворљи-

вост у неполарним растварачима, што вреди само до естра киселине са 6 односно 7 угљеникових атома. При даљем повећању алифатског низа у киселинском остатку растворљивост се постепено смањује (слика 1). Појава максималне растворљивости у хомологом низу естара ергостерола са zasiћеним масним киселинама може да се доведе у везу са појавом минимума температуре топљења и молских енталпија топљења за хомологи низ zasiћених масних киселина¹⁷⁻¹⁹ при чему присуство ергостероловог језгра знатно утиче на растворљивост, изазивајући померање овог утицаја (минимум температуре топљења и енталпије топљења за zasiћене масне киселине одговара низу од 4, односно 5 угљеникових атома, док се максимум растворљивости естара уочава код једињења са 6, односно 7 угљеникових атома у киселинском остатку молекула).

Исти карактер зависности растворљивости од дужине киселинског остатка уочен је и при одређивању растворљивости у етил, *n*-бутил и *n*-октил-алкохолу, при чему растворљивост естара расте са порастом броја угљеникових атома у молекулу алкохола.

Растворљивост свих испитиваних естара ергостерола у бензолу и циклохексану, као и у употребљеним алифатским алкохолима, одликује се веома израженом алтернацијом, као што је случај и са одговарајућим масним киселинама^{20,21}. Алтернација је нарочито изражена код нижих чланова хомологог низа и на нижим температурама и постепено се губи са повећањем дужине молекула масне киселине (слика 1).

Растворљивост свих испитиваних једињења се повећава са порастом садржаја циклохексана у смеси бензола и циклохексана до постизања највеће растворљивости, да би са даљим додатком циклохексана смеси растварача растворљивост почела да опада (слика 2). Повећању броја $-CH_2$ -група у киселинском остатку молекула естра одговара повећање садржаја циклохексана (у границама од 20 до 44 мол.%) у смеси растварача у којој се постиже највећа растворљивост.

На основу наведених података закључује се да се вредности параметара растворљивости ергостерола и његових естара са zasiћеним масним киселинама налазе између вредности које одговарају циклохексану ($\delta=16,8$) и бензолу ($\delta=18,8$) и крећу се између 18,4 и 17,8 J^{1/2} cm^{-3/2}.

Растворљивост свих испитиваних алифатских естара ергостерола у смешама *n*-бутанола и бензола стално расте са порастом садржаја неполарне компоненте у смеси растварача, при чему је растворљивост у самом неполарном растварачу највећа (слика 3), што је у сагласности са чињеницом да растворљивост естара у алкохолима расте са порастом броја угљеникових атома у молекулу алкохола.

Диференцијалне молске енталпије растварања испитиваних једињења у употребљеним растварачима у наведеном температурском интервалу су константне вредности, крећу се од 23 до 100 (kJ mol⁻¹ раствора) и одликују се мање или више израженом алтернацијом, при чему се опажа смањење диференцијалне молске енталпије растварања са повећањем растворљивости.

S U M M A R Y

ON THE SOLUBILITY OF ERGOSTEROL AND ERGOSTERYL ESTERS
IN ORGANIC SOLVENTS

SLAVKO N. RAŠAJSKI and DUŠANKA PETROVIĆ-ĐAKOV

*Department of Organic Chemical Technology, Faculty of Technology and Metallurgy,
Belgrade University, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade*

The solubility of ergosterol and ergosteryl esters with saturated fatty acids (C_2-C_{18}) in benzene, cyclohexane and mixtures of the two solvents, as well as in ethanol, *n*-butanol and *n*-octanol and benzene/butanol mixtures was determined, in the temperature range 15–60°. Using the least squares method the parameters of the regression lines between two variables: log mole fraction of solute in the saturated solution vs. reciprocal of absolute temperature were obtained, as well as the corresponding values of the differential molar enthalpies of solution. A very enhanced alternation of solubility was observed. The increase of solubility in nonpolar solvent mixtures made it possible to estimate the solubility parameters of the compounds examined.

(Received 10 September 1979; revised 19 March 1980)

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Tanret, *Compt. Rend.*, **106**, 98 (1889); **147**, 75 (1908)
2. C. Tanret, *Ann. Chim. Phys.*, **15**, 313 (1908)
3. A. Kuksis, J. M. R. Beveridge, *Canad. J. Biochem. Physiol.*, **38**, 95 (1960)
4. A. Kuksis, J. M. R. Beveridge, *J. Org. Chem.*, **25**, 1209 (1960)
5. F. F. Knapp, H. J. Nicholas, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **10**, 1973 (1970)
6. F. J. Miller, Jr., *Doctoral dissertation*, Michigan State College, 1952
7. P. В. Федорова, П. И. Федоров, *Ж. приклад. хим.*, **43**(3), 634 (1974)
8. C. G. Youngs, A. Epp, V. M. Craig, H. R. Sallans, *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **34**, 107 (1957)
9. J. M. Wallace, Jr., J. E. Copenhaver, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 699 (1941)
10. P. C. de Wilde, M. P. Rapoldt, U. S. 3,100,783 (Cl. 260–397. 2), Aug. 13, 1963.
11. С. Н. Рашајски, Д. М. Петровић-Ђаков, *Гласник Хем. друштва Београд*, **36**, 289 (1971)
12. Н. К. Юрьев, „Практические работы по органической химии“, вып. 2, изд. Мос. унив., Москва 1957.
13. J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, R. L. Scott, „*Regular and Related Solutions*,” Van Nostrand Reinhold Co., New York 1970.
14. K. C. James, M. Roberts, *J. Pharm. Pharmacol.*, **20**, 709 (1968)
15. K. C. James, Ng Chu Tek, P. R. Noyce, *J. Pharm. Sci.*, **65**, 656 (1976)
16. F. A. Restaino, A. N. Martin, *Ibid.*, **53**, 636 (1964)
17. W. E. Garner, A. M. King, *J. Chem. Soc.*, 1849 (1929)
18. W. E. Garner, F. C. Madden, J. E. Rushbrooke, *J. Chem. Soc.*, 2491 (1926)
19. G. Berchiesi, D. Leonesi, A. Cingolani, *J. Therm. Anal.*, **6**, 91 (1974); **7**, 659 (1975)
20. A. W. Ralston, C. W. Hoer, *J. Org. Chem.*, **7**, 546 (1942)
21. C. W. Hoer, A. W. Ralston, *Ibid.*, **9**, 329 (1944).

ЕНТАЛПИЈЕ РАСТВАРАЊА ЕРГОСТЕРОЛА И ЊЕГОВИХ ЕСТАРА ПРИ БЕСКОНАЧНОМ РАЗБЛАЖЕЊУ У БЕНЗОЛУ, ЦИКЛОХЕКСАНУ И СМЕШАМА

СЛАВКО Н. РАШАЈСКИ и ДУШАНКА М. ПЕТРОВИЋ-БАКОВ

*Катедра за органску хемијску технологију, Технолошко-металуришки факултет Универзитета
у Београду, њ. бр. 494, 11001 Београд*

(Примљено 10. септембра 1979; ревидирано 19. марта 1980)

Промене енталпије при растварању ергостерола и његових естара са засићеним масним киселинама (C_2-C_{18}) у бензолу, циклохексану и смешама ова два растварача измерене су у диференцијалном калориметру са изотермним омотачем на 25° , а затим су израчунате енталпије растварања наведених једињења при бесконачном разблажењу. За естре ергостерола са капрономском, енантном и тридеканском киселином испитана је зависност $\Delta H_{s,298}^0$ од састава смеше растварача.

Бавећи се испитивањем растворљивости ергостерола и његових естара у низу органских растварача¹ закључили смо да би било од интереса да се одреде енталпије растварања ових једињења при бесконачном разблажењу у растварачима и смешама растварача које се одликују појавом максимума растворљивости. У литератури су подаци о енталпији растварања органских једињења у органским растварачима малобројни, док објављених података који би се односили на стероле и њихове естре уопште нема. Од раније коришћених растварача одабрали смо бензол, циклохексан и смеше различитог састава ова два растварача¹.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Естри ергостерола и засићених масних киселина синтетизовани су, а растварачи пречишћени као што је раније описано¹.

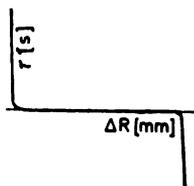
За експериментална одређивања енталпије растварања коришћен је диференцијални калориметар, конструисан у Лабораторији за хемијску динамику и процесну технику Института за нуклеарне науке „Б. Кидрич“ у Винчи². Калориметар се састоји од два Dewar-ова суда са одговарајућим уређајима и електричног система за праћење промене температуре у суду при растварању. Калориметар је стандардизован мерењем енталпије растварања KCl у води на $25^\circ \pm 0,5^\circ$ при $m = 0,2 \cdot 10^{-3}$ (mol/1000 g H₂O), при чему су добијени резултати у доброј сагласности са литетатурним подацима⁴. Сва мерења су изведена у термостатираној просторији ($25 \pm 0,5^\circ$), а калориметар је био смештен у воденом купатилу са толуолним регулатором температуре ($25 \pm 0,003^\circ$).

При мерењу енталпије растварања коришћено је по 100 cm³ растварача, док су одваге чврсте супстанце биле око 50 mg, што одговара разблажењима од $1:10^4$ до $1:2 \cdot 10^4$ (мол раствора/мол растварача), зависно од испитиваног једињења.

За свако испитивано једињење и сваки растварач мерења су поновљена 8 до 12 пута, као што се препоручује^{5,6}. Грешка при мерењу је рачуната као двострука стандардна девијација средње вредности и за све испитиване случајеве не прелази 2,5%.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Испитивана једињења се веома брзо растварају у изабраним растварачима, тако да типичне криве линије зависности промене температуре од времена имају изглед као на слици 1.



Слика 1 Figure

Промена температуре са временом
Temperature vs. time curve.

Израчунате вредности молских енталпија растварања ергостерола и његових естера при бесконачном разблажењу на 25° у бензолу, циклохексану и смешама ова два растварача у којима се постиже највећа растворљивост наведене су у табlici I.

ТАБЛИЦА I TABLE

Молска енталпија растварања ергостерола и његових естера у бензолу, циклохексану и смешама при бесконачном разблажењу на 25°

Molar enthalpy of solution of ergosterol and ergosteryl esters in benzene, cyclohexane, and mixtures — infinite dilution, 25°

Број С атома у остатку киселине No. of C atoms in fatty acid residue	$\Delta H_s^0 \pm 2,5\%$ (kJ mol ⁻¹)		
	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₆ /C ₆ H ₁₂ макс. растворљивост max. solubility
Ергостерол Ergosterol	67,0	85,8	—
2	29,3	34,7	26,8
3	30,1	32,7	28,5
4	36,0	39,8	34,3
5	35,6	38,5	32,7
6	40,2	43,9	37,3
7	37,7	40,2	36,4
8	48,6	52,7	47,3
9	50,2	54,8	45,2
10	54,8	61,1	51,5
11	56,1	63,2	53,2
12	59,4	67,8	55,7
13	60,3	68,7	59,0
14	65,7	75,8	63,6
15	68,7	78,7	64,5
16	72,4	82,5	69,1
17	79,5	86,2	74,9
18	85,8	91,7	78,7

Молске енталпије растварања естера ергостерола и засићених масних киселина са 6, 7 и 13 угљеникових атома у смешама бензола и циклохексана наведене су у табlici II.

ТАБЛИЦА II TABLE

Молска енталпија растварања естера ергостерола у смешама C₆H₆/C₆H₁₂ при бесконачном разблажењу на 25°

Molar enthalpy of solution of ergosteryl esters in C₆H₆/C₆H₁₂ mixtures — infinite dilution, 25°

Мол% C ₆ H ₁₂ у смеси растварача Mole% C ₆ H ₁₂ in solvent mixture	$\Delta H_f^0 \pm 2,5\%$ (kJ mol ⁻¹)		
	EC ₆	EC ₇	EC ₁₃
0	40,2	37,7	60,3
11,0	38,1	—	60,3
13,5	—	37,3	59,9
20,5	—	36,8	59,9
28,1	38,1	36,8	59,0
33,6	37,3	36,4	59,0
37,6	—	—	59,4
38,0	38,1	37,3	—
49,2	38,9	—	—
51,0	—	36,8	61,5
67,0	39,3	—	64,0
83,1	42,3	38,5	66,6
100	43,9	40,2	68,7

Добијене вредности енталпија растварања свих испитиваних једињења при бесконачном разблажењу (таблица I) веће су од вредности које одговарају енталпијама образовања засићених раствора¹ и расту са порастом броја -CH₂-група у остатку киселине, при чему се уочава знатно мање изражена алтернација него при образовању засићеног раствора.

Вредности енталпија растварања једињења са парним бројем угљеникових атома у киселинском остатку су веће од одговарајућих вредности за естре киселина са непарним бројем угљеникових атома, као што се и очекује. Погодно је да се резултати прикажу као два низа вредности: првом низу припадају естри са парним, а другом естри са непарним бројем угљеникових атома у киселинском остатку. На тај начин се добијају приближно праволинијске зависности молске енталпије растварања при бесконачном разблажењу од броја угљеникових атома (C_n) у киселинском остатку молекула естра на 25°:

растварач бензол:

$$\Delta H_f^0 = 23,4 + 3,05 C_n \text{ (kJ mol}^{-1}\text{); } (n=2x; x=1,2 \dots 8) \quad (1a)$$

$$\Delta H_f^0 = 20,9 + 3,10 C_n \text{ (kJ mol}^{-1}\text{); } (n=2x+1; x=1,2,4, \dots 7) \quad (1b)$$

растварач циклохексан:

$$\Delta H_f^0 = 23,0 + 3,77 C_n \text{ (kJ mol}^{-1}\text{); } (n=2x; x=2,3, \dots 9) \quad (2a)$$

$$\Delta H_f^0 = 20,1 + 3,85 C_n \text{ (kJ mol}^{-1}\text{); } (n=2x+1; x=1,2,4 \dots 8) \quad (2b)$$

Стандардна девијација израчунатих вредности енталпија растварања према једначинама 1 и 2 је $\pm 0,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Због тога што постоје знатна отступања од праволинијских зависности при растварању у бензолу код виших чланова низа — естара маргаринске и стеаринске киселине (C_{17} и C_{18}), а при растварању у циклохексану код најнижег испитиваног члана низа — ергостерилацетата (C_2), ове вредности нису узете у обзир при израчунавању коефицијената наведених правих линија. Код естара са непарним бројем угљеникових атома у киселинском остатку од наведене правилности изразито одступа естар енантне киселине, показујући знатно ниже вредности енталпије растварања. Овај естар у свим коришћеним растварачима има и највећу растворљивост¹.

Према једначини (1) енталпија растварања естара ергостерола у бензолу при бесконачном разблажењу на 25° расте приближно за $6,3 \text{ kJ}$ за сваки пар $-CH_2$ -група, без обзира да ли се ради о естрима киселина са парним или непарним бројем угљеникових атома. Када се као растварач користи циклохексан (једначина 2) прираст енталпије растварања при образовању бесконачно разблажених раствора на 25° нешто је већи и износи приближно $7,5 \text{ kJ}$ за сваки пар $-CH_2$ -група.

Поређењем вредности енталпија растварања засићених масних киселина у бензолу⁷ на 27° и нормалних алифатских алкохола у бензолу⁸ на 25° са нашим резултатима закључује се да су енталпије растварања естара ергостерола са 14, 16 и 18 угљеникових атома у киселинском остатку у бензолу приближно једнаке енталпијама растварања одговарајућих алифатских алкохола у истом растварачу. Мали број података не дозвољава да се овај закључак уопшти.

Молска енталпија растварања естара ергостерола и засићених масних киселина са 6, 7 и 13 угљеникових атома испитана је у смешама бензола и циклохексана, при чему добијени резултати показују да се криве зависности енталпије растварања ових једињења од састава смеше растварача одликују минимумом (таблица II). Најмања вредност енталпије растварања се јавља у смешама у којима је растворљивост највећа¹, што је и очекивано.

За остале естре одређена је вредност енталпије растварања у смешама бензола и циклохексана које се одликују највећом растворљивошћу, а вредности су наведене у табlici I ради поређења са онима за чисте раствараче.

Захваљујемо Др Зорану Максимовићу и Мр инж. Слободану Миловићу на пруженој помоћи.

S U M M A R Y

ENTHALPIES OF SOLUTION OF ERGOSTEROL AND ERGOSTERYL ESTERS IN BENZENE, CYCLOHEXANE, AND THEIR MIXTURES AT INFINITE DILUTION

SLAVKO N. RAŠAJSKI and DUŠANKA M. PETROVIĆ-ĐAKOV

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494,
YU-11001 Belgrade*

A differential calorimeter with an isothermal jacket (25°) was used for the measurement of the enthalpy change accompanying the dissolution of ergosterol and ergosteryl esters in benzene, cyclohexane, and mixtures of the two solvents. The enthalpies of solution at infinite dilution were calculated. The dependence of the enthalpy of solution on the solvent mixture composition was examined for capronic, enanthic, and tridecanoic esters of ergosterol.

(Received 10 September 1979; revised 19 March 1980)

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Рашајски, Д. М. Петровић-Ђаков, *Гласник Хем. друштва Београд*, **45**, 105 (1980)
2. С. К. Миловић, Р. Стевановић, М. М. Копечни, *Хем. Инд.*, **31**, 642(1977)
3. С. К. Миловић, М. М. Копечни, Р. А. Џерки, *Хим. хим. технол.*, **21**, 1144 (1978)
4. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, „*Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов*“, изд. 2-е „Химия“, Ленинград 1968
5. В. А. Соколов, Р. В. Колесов, А. Ф. Воробьев, *Ж. физ. хим.*, **39**, 1298 (1964)
6. J. M. Sturtevant, „*Calorimetry*“, у „*Physical Methods in Organic Chemistry*“, vol. 1, part I A. Weissberger, ed., Interscience, New York 1949
7. G. S. Armistead, A. J. Tyler, J. A. Hockey, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 500 (1971)
8. M. Davies, B. Kybett, *Ibid.*, **61**, 2646 (1965).

НОВ ПРИЛАЗ ОДРЕЂИВАЊУ КАРБОНАТА И БИКАРБОНАТА ПОЈЕДИНАЧНО И У СМЕШИ

МОМИР С. ЈОВАНОВИЋ, БОРИСЛАВА Д. ВУЧУРОВИЋ, ЉИЉАНА М. АНЂЕЛИЋ,
ЉИЉАНА АРАНЂЕЛОВИЋ и ЈАСЕНКА БУРИЋ

*Завод за аналитичку хемију Технолошко-металуришког факултета, и. бр. 494
11001 Београд*

(Примљено 11. фебруара 1980)

Приказана су испитивања вршена у циљу одређивања натријумкарбоната и натријумбикарбоната појединачно и у смеши, примењујући као титранте калијумбисулфат и хидразинсулфат. За упоређивање добијених резултата коришћени су као титранти хлороводонична и сумпорна киселина. Индикација завршне тачке вршена је потенциометријском, кондуктометријском и осцилометријском методом. На основу добијених резултата закључено је да раствор хидразинсулфата показује предност у односу на остале употребљене титранте с обзиром да је чврста супстанца и задовољава услове примарног стандарда. Такође је закључено да хидразинсулфат испољава специфично понашање мењајући свој механизам реаговања у кисело-базним титрацијама у зависности од рН средине. Тако, у области рН изнад 8,5 реагује као двобазна сумпорна киселина, а у области испод 8,5 реагује као монобазна анјонска сумпорна киселина.

Анализа натријумкарбоната и натријумбикарбоната у смеши веома се често среће у аналитичкој хемији. Оваква одређивања су неопходна ако се жели да оцени квалитет натријумбикарбоната, који може да садржи и до 4,5% натријумкарбоната, а посебно је од значаја за одређивање тврдоће воде. Будући да су и једна и друга супстанца базног карактера, иако су разрађене многобројне методе за ова одређивања, као титрант је увек примењивана хлороводонична киселина¹⁻⁵.

У овом раду извршено је одређивање натријумкарбоната и натријумбикарбоната појединачно и у смеши, користећи као титранте ређе употребљаване супстанце: растворе соли калијумбисулфата и хидразинсулфата. Добијени резултати су упоређивани са оним који су добијени када су као титрант примењени раствори хлороводоничне и сумпорне киселине. Индикација завршне тачке титрације вршена је применом потенциометријске, кондуктометријске и осцилометријске методе.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Реактиви. Све хемикалије употребљене при овом раду биле су чистоће р.а.

Апаратура. За потенциометријско одређивање завршне тачке титрације коришћен је дигитални рН-метар, рНМ-62, производње „Radiometer“, Данска, са системом стаклена електрода/засићена каломелова електрода.

За кондуктометријско одређивање завршне тачке титрације примењен је ниско-фреквентни кондуктометар са магичним оком, МА 5961, производње „Искра“, Крањ, са кондуктометријском ћелијом која се састоја та од платинисаних платинских електрода.

За осцилометријска одређивања завршне тачке титрације примењен је осцилометар који ради са фреквенцом од 125 MHz, систем „Pungor“, производње „Redelkisz“, Мађарска.

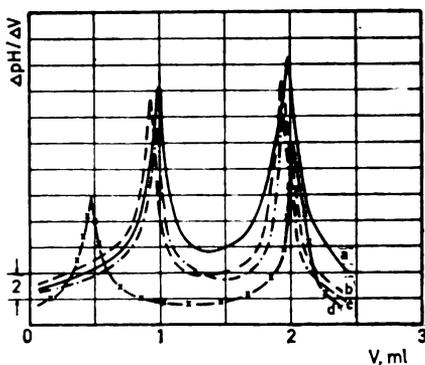
За дозирање титранта коришћена је клипна бирета Е-485, производње „Metrohm“, Швајцарска, а за мешање раствора употребљена је магнетна мешалица са тefлонским језгром.

Посиуџак. Градуисаном пипетом од 2 cm³ пренoшен је раствор титранда у чашу од 100 cm³ и разблаживан свежеом бидестилисаном водом на око 50 cm³. Раствор титранда, који садржи натријумкарбонат односно натријумбикарбонат или њихову смешу, титрисан је раствором хлороводоничне киселине, сумпорне киселине, калијумбисулфата и хидразинсулфата.

Сви раствори стандардизовани су на уобичајени начин осим натријумкарбоната и хидразинсулфата, који представљају примарне стандарде⁶.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

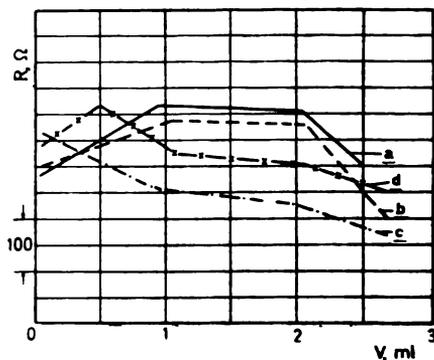
Резултати потенциометријског одређивања натријумкарбоната титрацијом растворима хлороводоничне киселине, сумпорне киселине, калијумбисулфата и хидразинсулфата, приказани су на слици 1. Титрационе криве добијене примењујући сва четири титранта показују по два скока потенцијала. Први



Слика 1 Figure

Криве потенциометријске титрације
Na₂CO₃ са:
a. HCl; b. H₂SO₄; c. KHSO₄;
d. N₂H₅HSO₄

Potentiometric titration curves of Na₂CO₃
with: a. HCl; b. H₂SO₄; c. KHSO₄;
d. N₂H₅HSO₄



Слика 2 Figure

Криве кондуктометријске титрације
Na₂CO₃ са:
a. HCl; b. H₂SO₄; c. KHSO₄;
d. N₂H₅HSO₄

Conductometric titration curves of Na₂CO₃
with: a. HCl; b. H₂SO₄; c. KHSO₄;
d. N₂H₅HSO₄

скок одговара титрацији карбоната до бикарбоната, а други показује да је бикарбонат у потпуности прешао у угљену киселину. Утрошак хлороводоничне киселине, сумпорне киселине и калијумбисулфата до прве завршне тачке приближно је једнак половици целокупног утрошка титранта до друге завршне тачке, док је утрошак хидразинсулфата до прве завршне тачке једнак четвртини целокупног утрошка до друге завршне тачке.

Резултати кондуктометријског одређивања натријумкарбоната титрацијом са већ поменутиим титрантима, приказани су на слици 2. Све криве, осим добијених титрацијом са хидразинсулфатом, показују по два прелома који су лоцирани на исти начин као и код потенциометријског одређивања. Међутим, овде се запажа разлика у облику титрационих кривих између оних добијених титрацијом са хлороводоничном и сумпорном киселином, с једне стране, и калијумбисулфатом, с друге стране.

Крива добијена титрацијом натријумкарбоната са хидразинсулфатом показује, као што се види, три прелома. Облик ове криве у свом почетном делу подсећа на криву добијену титрацијом натријумкарбоната са хлороводоничном и сумпорном киселином, док је у даљем току аналог кривој добијеној титрацијом са калијумбисулфатом. Први прелом на овој кривој добија се после утрошка једне четвртине од целокупне количине титранта потребне до постизања краја титрације; други прелом налази се приближно на половини утрошка од целокупне потребне количине титранта, а трећи одговара завршној тачки титрације натријумкарбоната до угљене киселине.

Криве добијене осцилометријском титрацијом натријумкарбоната са поменутиим титрантима, аналоге су оним добијеним кондуктометријском титрацијом.

Упоредивањем добијених резултата може се констатовати да су најбољи резултати постигнути потенциометријском титрацијом са хидразинсулфатом. Грешке оваквог одређивања натријумкарбоната износе око 0%.

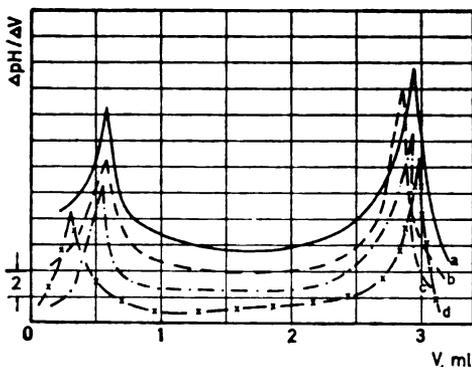
Одређивањем натријумбикарбоната потенциометријском, кондуктометријском и осцилометријском методом, примењујући као титранте хлороводоничну и сумпорну киселину, добијене су уобичајене, очекиване, титрационе криве са по једним превојем, који је одговарао завршној тачки титрације натријумбикарбоната. Примењујући као титранте калијумбисулфат и хидразинсулфат, потенциометријском методом су такође добијене титрационе криве са по једним превојем, док су титрационе криве добијене кондуктометријском и осцилометријском методом показивале по два превоја. При томе, други превој одговара завршној тачки титрације, док је први лоциран приближно на половини од целокупног утрошка титранта до завршетка титрације.

Упоредивањем резултата може се констатовати да су све методе и сви примењени титранти подједнако погодни за ово одређивање, а грешке се крећу око 1%.

Одређивање натријумкарбоната поред натријумбикарбоната вршено је из њихове смеше у којој су се ове компоненте налазиле у запреминским односима 1:1, 1:2, 2:1, 1:8 и 13:1 примењујући исте методе и титранте.

Криве добијене потенциометријском титрацијом смеше натријумкарбоната и натријумбикарбоната у свим испитиваним односима показивале су по два скока, од којих је први одговарао завршној тачки титрације карбоната, тј. његовом превођењу у бикарбонат, а други — завршној тачки титрације бикарбоната, тј. његовом превођењу у угљену киселину. И у овом случају хидразинсулфат је испољио своју специфичну особину, која се састојала у томе што је први превој лоциран за једну половину раније, него што се то догађа када су употребљени остали поменути титранти.

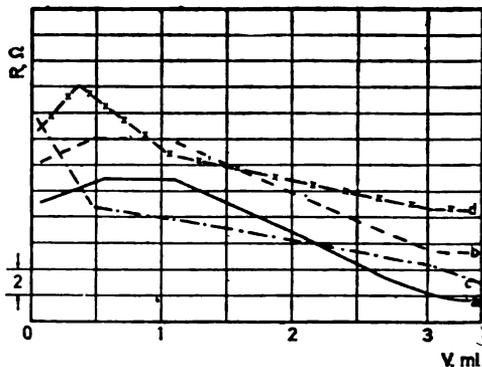
У случају титрације смеше компонената узетих у односу 1:2 (слика 3), прва завршна тачка, када је као титрант употребљен хидразинсулфат, добијена је после утрошка 1/12 од укупне количине титранта утрошене до друге завршне тачке. У случајевима када су коришћена остала три титранта, утрошки до прве завршне тачке приближно су једнаки и износе 1/6 од укупног утрошка титранта до друге завршне тачке.



Слика 3 Figure

Криве потенциометријске титрације смеше
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaHCO}_3 = 1:2$ са:
 a. HCl; b. H_2SO_4 ; c. KHSO_4 ;
 d. $\text{N}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$

Potentiometric titration curves of Na_2CO_3 :
 $\text{NaHCO}_3 = 1:2$ admixture with:
 a. HCl; b. H_2SO_4 ; c. KHSO_4 ; d. $\text{N}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$



Слика 4 Figure

Криве кондуктометријске титрације смеше
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaHCO}_3 = 1:2$ са:
 a. HCl; b. H_2SO_4 ; c. KHSO_4 ;
 d. $\text{N}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$

Conductometric titration curves of Na_2CO_3 :
 $\text{NaHCO}_3 = 1:2$ admixture with:
 a. HCl; b. H_2SO_4 ; c. KHSO_4 ; d. $\text{N}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$

Резултати одређивања натријумкарбоната и натријумбикарбоната узетих у односу 1:2, потенциометријском титрацијом, показују (таблица I) да се сви коришћени титранти могу са приближно подједнаким успехом да примене. Релативне грешке средњих вредности за одређивање карбоната крећу се од 2,34% до 2,88%, а за бикарбонат су нешто ниже и износе од 1,15% до 2,70%. Потребно је, међутим, истаћи чињеницу да ако се посматра разлика између узетих и нађених количина карбоната и бикарбоната, најбољи резултати се добијају када се хидразинсулфат употреби као титрант.

Одређивање натријумкарбоната и натријумбикарбоната из њихове смеше, примењујући кондуктометријску и осцилометријску методу за индикацију завршне тачке титрације, сви примењени титранти, за све испитиване односе, давали су титрационе криве које су показивале по три прелома. На слици 4 приказане су кондуктометријске титрационе криве добијене при одређивању натријумкарбоната и натријумбикарбоната из смеше у којој су се ове компоненте налазиле у односу 1:2. При томе, први и трећи прелом лоцирани су тако да одговарају завршној тачки титрације карбоната до бикарбоната, односно бикарбоната до угљене киселине.

Појава прелома на титрационим кривим који су лоцирани тако да не одговарају завршној тачки титрације и који су у случају одређивања чистог натријумкарбоната јавља при титрацији са хидразинсулфатом, при одређивању

ТАБЛИЦА I TABLE

Потенциометријско одређивање натријумкарбоната и натријумбикарбоната из њихове смеше у којој се налазе у односу 1:2

Potentiometric determination of sodium carbonate and bicarbonate from their admixture, mole ratio 1:2

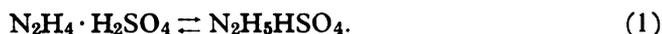
Титрант Titrant	Узето, mg Taken, mg Na ₂ CO ₃ NaHCO ₃	Нађено, mg Found, mg Na ₂ CO ₃ NaHCO ₃	Број одређ. No. of determ.	Станд. дев. Stand. dev.	Сред. дев. Average dev.	Грешка, % Error, %
HCl	5,60	6,27	6	0,14	0,06	2,3
	16,50	15,47	6	0,29	0,12	2,0
H ₂ SO ₄	5,60	6,21	6	0,16	0,07	2,8
	16,50	15,49	6	0,36	0,16	2,7
KHSO ₄	5,60	6,19	6	0,17	0,07	2,9
	16,50	15,41	6	0,33	0,14	2,3
N ₂ H ₅ HSO ₄	5,60	5,72	6	0,14	0,05	2,5
	16,50	16,44	6	0,18	0,07	1,1

чистог натријумбикарбоната, титрацијом са калијумбисулфатом и хидразинсулфатом, а при одређивању ових компонената у смеши — при титрацији са свим испитиваним титрантима, може се објаснити померањем јонске равнотеже током реакције прелаза бикарбоната у угљену киселину и променом равнотежне концентрације анјона бикарбоната, који још нису ступили у реакцију⁷.

Различито понашање хидразинсулфата у односу на друге испитиване титранте може се објаснити специфичном особином хидразинсулфата да се у различитим областима рН понаша различито. Тако, у области рН изнад 8,5 хидразинсулфату можемо приписати формулу N₂H₄ · H₂SO₄, док у области рН испод 8,5 хидразинсулфат се може представити као N₂H₅HSO₄.

Овакво понашање хидразинсулфата уочио је још Kolthoff^{2,6}, Аутор је у својој књизи издатај 1947. год. као еквивалентну тежину овог једињења навео величину од 63,02 g што представља половину молекулске тежине. Само неколико година касније, исти аутор приказује хемизам реакције хидразинсулфата и натријумхидроксида, из чега се види да је еквивалент хидразинсулфата једнак његовој молекулској тежини.

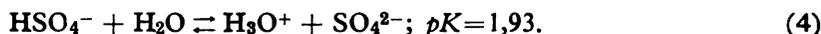
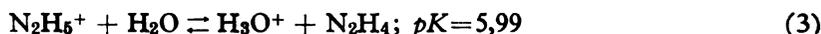
Хидразин, N₂H₄, као дериват амонијака реагује базно; константа протолизе износи $K=9,9 \cdot 10^{-7}$ ($pK=6,01$). С друге стране, хидразонијум јон, N₂H₅⁺, показује амфотерне особине: базна константа протолизе износи $K=1,1 \cdot 10^{-15}$ ($pK=15,05$), а кисела износи $K=1,02 \cdot 10^{-6}$ ($pK=5,99$). Све ово указује да су раствори соли хидразина кисели и да се протолиза хидразинсулфата може посматрати на следећи начин:



При томе, хидразонијумсулфат дисосује по реакцији:



Продукти ове дисоцијације протолизују са водом на следећи начин:

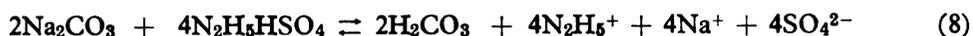
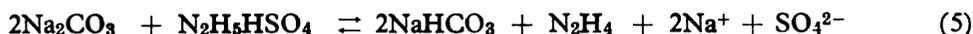


Очигледно је да ће код ових протолиза бити фаворизована реакција (4) и да ће допринос ацидитету остварен кроз хидразонијум јон бити занемарљиво мали.

Може се претпоставити, међутим, да ће у базној средини при $\text{pH} > 8,5$ хидразонијум јон јаче испољити своје донорске особине, па ће у том случају допринос ацидитету и реакције (3) и реакције (4) бити подједнак. Према томе, у средини чија је вредност $\text{pH} > 8,5$ своје донорске особине испољиће истовремено хидразонијум јон, N_2H_5^+ и анјонска сумпорна киселина, тј. HSO_4^- јон.

На основу изложеног може се констатовати да у средини чија је pH вредност изнад 8,5 хидразинсулфат се понаша као чврста двобазна сумпорна киселина, а у средини чија је pH вредност испод 8,5 хидразинсулфат испољава особине чврсте монобазне анјонске сумпорне киселине. Овакво разматрање потврдило би, на први поглед контрадикторно, мишљење Kolthoff-а о двојном еквиваленту ове соли.

На основу свега изложеног може се претпоставити да се механизам реакције између натријумкарбоната и хидразинсулфата одвија на следећи начин:



Реакција (5) се одиграва у области $\text{pH} > 8,5$ и овде и N_2H_5^+ јон и HSO_4^- јон испољавају своје донорско дејство према јону CO_3^{2-} . Реакције (6) и (7) одигравају се у области $\text{pH} < 8,5$ и тада донорско својство испољава само HSO_4^- јон, па сада долази до изражаја акцепторско својство хидразина.

S U M M A R Y

A NEW APPROACH TO THE DETERMINATION OF CARBONATES AND BICARBONATES, SINGLE OR ADMIXTURED

MOMIR S. JOVANOVIĆ, BORISLAVA D. VUČUROVIĆ, LJILJANA M. ANDELIĆ,
LJILJANA ARANDELOVIĆ, and JASENKA BURIC

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494,
YU-11001 Belgrade*

Carbonates and bicarbonates, single or admixed in different mole ratios, were successfully determined by titrations with either potassium bisulphate or hydrazine sulphate. The titration end points were detected potentiometrically, conductometrically, or oscillometrically. Titrations with hydrazine sulphate, compared with those when either hydrochloric acid, sulphuric acid, or potassium bisulphate were used, show advantages because of the smallest data scatter and of its qualities as a primary standard substance. It was shown that hydrazine sulphate behaves as a dibasic standard in solutions of pH values above 8.5, and as a monobasic standard below it.

(Received 11 February 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. П. Тредвел, „Квантитативна хемиска анализа“, Научна књига, Београд 1952, стр. 413
2. I. M. Kolthoff, V. A. Stender, „*Volumetric Analysis*“, Interscience Publ., New York 1947, p. 109
3. H. T. S. Britton, „*Hydrogen Ions*“, Chapman & Hall, London 1956, p. 376
4. I. M. Kolthoff, *Z. anorg. Chem.*, **100**, 143 (1917)
5. A. Meffert, H. Meier-Ewert, *Z. anal. Chem.*, **191** (3), 171 (1962)
6. I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, „*Anorganska kvantitativna analiza*“, Školska knjiga, Zagreb 1951 s. 503
7. Т. А. Худякова, А. П. Крешков, „*Кондуктометрический метод анализа*“, Высшая школа, Москва 1975, стр. 207.

БЕЛЕШКА — NOTE

ДИЛАТОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ КОЛИЧИНЕ ЗАОСТАЛОГ
 АУСТЕНИТА У СТРУКТУРИ ЗАКАЉЕНИХ ЧЕЛИКА

НАДА М. НОВОВИЋ-СИМОВИЋ и НАДА П. ВИДОЈВВИЋ

Катедра за физичку металургију, Технолошко-металуршки факултет Универзитета
 у Београду, б. бр. 494, 11001 Београд

(Примљено 31. јануара 1980)

Извод. Проверена је примена Balakrishnan-ове дилатометријске методе за одређивање количине заосталог аустенита у структури закаљених угљеничних челика и хромног челика за котрљајуће лежаје. Константовано је да се метода може са сигурношћу да примени само када се процес разлагања заосталог аустенита у потпуности одвија у II стадијуму отпуштања, као што је то случај у угљеничним челицима. У хромном челику за котрљајуће лежаје разлагање заосталог аустенита протеже се и на III стадијум отпуштања, те примењена дилатометријска метода не пружа поуздане податке.

*

Познато је да употребна својства конструкционих елемената и алата израђених од различитих врста челика директно зависе од количине заосталог аустенита у њиховој структури. Из овог разлога тачно квантитативно одређивање количине заосталог аустенита у структури челика од пресудног је значаја. Поред рендгенске, магнетне и микроскопске методе за одређивање количине ове фазе у ограниченом обиму налазе примену и дилатометријске методе.

У овом раду проверена је примена дилатометријске методе, коју је развио Balakrishnan¹, за одређивање количине заосталог аустенита у структури закаљених високоугљеничних алатних челика С. 1940 и С. 1948 и хромног челика за котрљајуће лежаје С. 4146.

Метода коју је увео Balakrishnan заснива се на феномену пораста специфичне запремине при отпуштању челика као последице трансформације заосталог аустенита у бенин². Користећи диференцијалне Cheveraud-ове дилатометријске криве отпуштања

челика, количина заосталог аустенита израчунава се помоћу следећег израза:

$$P_A (\text{теж. } \%) = \frac{3\alpha^2 l^2 \Delta l \pi}{(v_F - v_A) + [(ax + b)/b] C \cdot 10^{-2}(v_K - v_F)} \times 100$$

где је:

α = r/l — константа која произилази из изотропности термичког ширења челика, $r = 1,75 \text{ mm}$ — полупречник дилатометријске спрувете

l = 50 mm — дужина дилатометријске спрувете

Δl — промена дужине спрувете при разлагању аустенита (дилатација) одређена са дилатометријске криве отпуштања

v_F, v_K, v_A — специфична запремина ферита, карбида и аустенита

a = 55,85 — атомска тежина железа

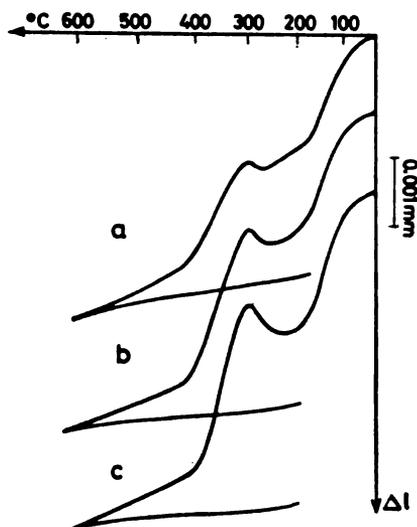
b = 12 — атомска тежина угљеника

x = 2,4 — број атома железа у ϵ — карбиду³

C — разлика садржаја угљеника у испитиваном челику и пресићеном фериту, за који је претпостављено да одговара садржају угљеника у нискоотпуштеном мартензиту, тј. 0,25%⁴.

На сл. 1 приказане су диференцијалне дилатометријске криве отпуштања испитиваних челика који су у облику стандардних спрувета претходно закаљени са 1000° у води после прогревања од 30 мин. Резултати одређивања количине заосталог аустенита у структури закаљених челика сумирани су у таблица I.

Поред дилатометријске методе количина заосталог аустенита одређена је, провере ради, и рендгенским путем. При томе је



Слика 1 Figure

Дилатометријске криве отпуштања челика Č. 4146 (а), Č. 1940 (b) и Č. 1948 (c), закаљених са 1000° ($K_2=300\times$)
Dilatometric curves of tempering steels Č. 4146 (a), Č. 1940 (b) and Č. 1948 (c), quenched from 1000° ($K_2=300\times$)

коришћена метода директног поређења уз употребу Мо — антикатоде. Занемарујући присуство малих количина нерастворених честица карбида у структури закаљених челика, количина заосталог аустенита одређена је користећи комбинације линија дифракције аустенита (200), (220) и (311) и мартензита (200) — (002) и (211) — (112) и приказана као средња вредност у табелици I.

Постигнути резултати указују на релативно добро слагање у количини заосталог аустенита одређеној дилатометријским и

ТАБЛИЦА I TABLE

Количина заосталог аустенита у структури закаљених челика

The amount of the retained austenite in the structure of quenched steels

Челик Steel	Заостали аустенит, % Retained austenite, %	
	рендгенски X-ray method	дилатометријски dilatometric method
Č. 1940	16	13
Č. 1948	38	35
Č. 4146	25	9

рендгенским путем у случају угљеничних челика Č. 1940 и Č. 1948. Велико одступање које се уочава када је у питању хромни челик Č. 4146 може се приписати специфичном утицају хрома на дифузионе процесе који се одвијају у току отпуштања. Другим речима, разлагање заосталог аустенита у овом случају не може се у потпуности завршити у температурном интервалу од 200 до 300° , тј. у тзв. II стадијуму отпуштања, већ се протеже и на III стадијум отпуштања, умањујући дилатометријски ефекат (контракцију) који је са овим стадијумом отпуштања повезан⁵. Потврда ове појаве налази се у чињеници да су дилатометријски ефекти другог и трећег стадијума отпуштања челика Č. 4146 знатно мањи у поређењу са одговарајућим ефектима постигнутим у угљеничном челику истог садржаја угљеника, Č. 1940.

На основу добијених резултата може се закључити да се Balakrishnan-ова дилатометријска метода за одређивање количине заосталог аустенита у структури закаљених челика може са сигурношћу применити само када су у питању челици у којима се разлагање заосталог аустенита у потпуности одвија у II стадијуму отпуштања.

S U M M A R Y

DILATOMETRIC DETERMINATION OF THE AMOUNT OF RETAINED AUSTENITE IN THE STRUCTURE OF QUENCHED STEELS

NADA M. NOVOVIĆ-SIMOVIĆ and NADA P. VIDOJEVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494,
YU-11001 Belgrade*

Application of the dilatometric method of Balakrishnan *et al.* for determination of the amount of the retained austenite in the structure of quenched carbon tool steels and chromium ball bearing steel was tested. It was concluded that this dilatometric method can be applied with confidence only when the process of the transformation of the retained austenite is fully

developed in the 2nd stage of tempering, such as in the case of carbon tool steels. The transformation of the retained austenite in chromium ball bearing steel extends to the 3rd stage of tempering, and thus the applied dilatometric method becomes unreliable.

(Received 31 January 1980)

ЛИТЕРАТУРА

1. M. V. Balakrishnan, V. T. Cherepin, A. K. Mallik, *Trans. Indian Inst. Metals*, **16**, 104 (1963)
2. G. Murry, *Trait. Therm.*, **128**, 43 (1978)
3. K. H. Jack, *J. Iron Steel Inst. (London)*, **169**, 26 (1951)
4. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, „Физика металлов“, Атомиздат, Москва 1978
5. Н. Видојевић, Н. Нововић-Симовић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **33**, 377 (1968).

NOTE — БЕЛЕЖКА

NUCLEAR TRANSFORMATIONS AND CORRELATION EFFECTS IN SOLIDS

SLOBODANKA R. VELJKOVIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P. O. Box 550,
YU-11001 Belgrade*

(Received 28 March 1980)

Abstract. The kinetics of recombination processes in the surrounding of radionuclides is highly asymmetric due to the tendency to restate the initial chemical properties of the solid, which have been disturbed by the nuclear event. It is suggested that the distribution of mobile reacting fragments is affected by their correlated transport. The model is based on the drift in the field of some forces. The distribution of the type $t^{-(1+\alpha)}$ is characterized by a great dispersion and by a stable peak of the distribution of jumping frequencies. On the basis of this distribution it is possible to calculate kinetic curves for reactions at chosen sites (defined by the field of interaction forces) which could fit experimental asymmetric rate curves. Consequently, correlation effects in particles' transport seem to favour specific distributions in the surrounding of radionuclides, contrary to standard assumptions on the Gaussian distributions.

*

Changes in the surrounding of some nuclides which undergo nuclear transformations have been extensively studied^{1,2}. It has been observed that significant fractions of product radionuclides tend to reform the initial chemical state, which has been changed due to the excess energy content of reaction sites. Two phenomena are indicative. First, the analyses *in situ*, which have been performed immediately after the nuclear event, demonstrate an apparently normal lattice, which surrounds the product nucleus^{3,4}. Second, the destructive analysis, by chemical separation methods of various compounds containing product nuclei, presumably supports a strong tendency towards reformation of the original compound⁵. In addition to these results, any thermal annealing studies were found to be complicated by specific asymmetric reaction rates, which indicate that the

newly formed radionuclide reacts easily with fragments and components of the initial chemical species⁶.

The susceptibility of the radionuclide to recombine easily with immediate neighbours implies that some strong correlation factors could influence the reaction rates. Since the reaction rates in solids depend on transport processes, as well as on some local inhomogeneities caused by the distribution of reactants, it is necessary to evaluate correlation effects in the diffusion of reactants and in their distribution functions.

It is necessary to analyse first the influence of the distribution function on the rate data. It has been lately shown that a stochastic picture of group mobilities of reactants toward traps facilitates the analysis of asymmetric rate curves⁷. The flux of reactants is determined by the time rate of change of the mean of the reactants' atmosphere. The transport of reactants is proceeding by successive jumps between the sites, governed by a distribution function of characteristic jump frequencies (or half-lives). It was shown that in disordered systems the traditionally used Gaussian distribution is deformed and produces extensive tailing of initially fast reactions. Usually, the tailing is fitted to some combination of an error function and an exponential rate equation⁸. However, in the random walk model of the transport process in conditions of the drift, it is important to specify the initial distribution as well. The localization of the structural damage around the recoil atom may be idealized by a very narrow distribution in the wake of the recoil. The removal of the mean and the progressive dispersion should cause the tailing. Asymmetric rate curves are exemplified in Fig. 1, and compared to first order curves.

The excessive asymmetry of the rate curves is explained on the basis of a mathematical

generalization of the distribution function of the type⁹

$$\psi(t) = 4 \gamma e^{-i^2} \operatorname{erfc}(\tau^{\frac{1}{2}}) \quad (1)$$

where γ is the rate constant and $i^2 \operatorname{erfc} z$ is the second repeated integral of the complementary error function. Since the relation of

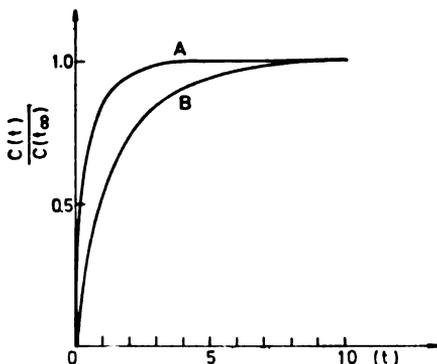


Fig. 1. Model rate curves representing effects of distributions of jump frequencies. A. Standard rate curves for thermal annealing of radionuclides produced in nuclear transformations (n, γ), etc. B. Standard rate curves for a first order process. $C(t)/C(\infty)$, the normalized yield of products. t , time in arbitrary units.

dispersion to the mean is independent on time, the function is behaving same as another function which decays asymptotically in the following manner:

$$\psi(t) \sim [A t^{1-\alpha} \Gamma(1-\alpha)]^{-1} \quad 0 < \alpha < 1 \quad (2)$$

A and α are constants and Γ is the gamma function. On the basis of the analogous dependence of both, the mean $\langle l \rangle$ and the dispersion, on reduced time, $\tau = \gamma t$, it has been given a picture of the propagator for a packet of mobile species, characterized by the peak which remains nearly fixed at the position of the origin. Due to the large spreading in the direction of the field, the mean varies with time according to the relation

$$\langle l \rangle \approx \bar{l} A t^{\alpha} / \Gamma(\alpha + 1), \quad (3)$$

l being the mean displacement for a single jump. The flux of mobile species is proportional to $d \langle l \rangle / dt$. Accordingly, the specific rate of any process dependent on the transport of mobile species, which obey the distribution function represented by Eq.(2), is determined by the flux based on $\langle l \rangle$ [given by eq.(3)]¹⁰

$$k(t) \approx \frac{B I(t)}{\Gamma} \approx \frac{B A' (\gamma t)^{-(1+\alpha)}}{\Gamma} \quad (\gamma = \text{const}) \quad (4)$$

On this basis, any rate expression should be of the form¹⁰

$$\frac{dN(t)}{dt} = N_r k(t) N(t); \quad (5)$$

$$N/N_0 \approx \text{const} \exp(-k t^{\alpha}). \quad (6)$$

N_r is the concentration of reaction sites and $N(t)$ is the number of mobile reactants. The integration of eq.(5) gives a well-known rate expression which describes the recombination rate of the radionuclide in conditions of the drift imposed by the dislocation net in the hot zone¹¹. However, the adequacy of rate expressions based on $k(t)$, as given by eq.(4), in describing the asymmetry of annealing rates [eq. (6)] is narrowed by many specific conditions of the physical model of charge carriers⁹. It is useful for the construction of a modified distribution of reactants in the hot zone, since present Gaussian models can not explain the prolonged presence of reactive species in the vicinity of radionuclides¹². The suggestion of the presence of the packet of mobile species with a imovable peak fits the picture of a quasi unperturbed surrounding of the radionuclide.

If the successive jumps of moving species include the memory of previous sites, then the distribution function of frequencies is based on the exponential standard expressions:

$$\psi(t) \sim \gamma \exp(-\gamma t), \quad (6)$$

but it is necessary to include the memory through the dependence of γ on rates of forward and backward movements r_1 and r_2 : $\gamma = r_1 + (z-1)r_2$, where z is the number of nearest neighbours (e. g. $z=6$ in bcc lattice)¹³. In case of rates which depend on diffusion coefficients, which are described by the time integral over stochastic auto-correlation functions, similar corrections are introduced, as shown for γ above¹³. The short time behaviour is suggesting that the particle is on the average performing one backjumping to every $(z-1)$ forward jumps. Such a model is in accordance with a longer presence of particles in the vicinity of the original site, similar to the suggestions based on the distribution function given by eq.(2).

Macroscopic analogues to these phenomena are known under the formulation of the self-diffusion correlation factors of isotopic tracers in crystals¹⁴.

On the basis of the presence of correlation effects in the kinetics of processes controlled by mobile species in solids, it is advisable to examine the conditions of the initial distribution and the subsequent mobility of reactants in

excited zones produced by nuclear transformations. Apparently, the studies of various force fields and the variations of frequency

parameters may add to the understanding of the variations of frequency factors of reactions, and of the homogeneity of the recoil zones.

ИЗВОД

НУКЛЕАРНЕ ТРАНСФОРМАЦИЈЕ И КОРЕЛАЦИОНИ ЕФЕКТИ У ЧВРСТИМ ТЕЛИМА

СЛОБОДАНКА Р. ВЕЉКОВИЋ

*Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет Универзитета
у Београду, и. бр. 550, 11001 Београд*

Када у неком чврстом телу одређене хемијске структуре дође до нуклеарне трансформације, нпр. (n, γ) , (n, p) , укључујући и изомерне прелазе и радиоактивни распад, може се јавити локализовано радијационо оштећење око радионуклида. Разним недеструктивним и деструктивним методама је доказана брза реформација полазних хемијских облика. Кинетика те реформације је веома асиметрична, пошто после наглог повишења приноса следи веома спор пораст до платоа. У раду је показано да се таква кинетика јавља у случају процеса одређених корелираним транспортом масе. Транспорт је одређен сукцесивним скоковима кроз решетку у правцу места реакције, одн. у пољу неке силе (тзв. „drift“). Асиметрија следи јако расејавање честица, услед високе дисперзије, која се исто мења са временом као

и тежиште почетне расподеле, што је супротно временски јасно израженој зависности односа момената у Gauss-овој расподели. У ствари врх расподеле која намеће асиметрију остаје на почетном месту, али се остатак јако развлачи, намећући успорени део кинетичке криве. На бази те расподеле, типа $t^{-(1+\alpha)}$, добија се кинетичка крива истог типа као већ неке раније нађене за рекомбинацију фрагмената у околини радионуклида у пољу дислокационе мреже. Уз даље наведене појаве корелације у току транспорта реагујућих врста, закључује се у раду да је боравак дефеката и реактаната око радионуклида продужено услед корелационих појава, што онда објашњава нађене појаве у околини радионуклида.

(Примљено 27. марта 1980)

REFERENCES

1. A. G. Maddock, in „Physical Chemistry“, Eds H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, Vol. VII, Academic Press, London 1975
2. G. Harbottle and A. G. Maddock, Eds, „Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems“, North-Holland, Amsterdam 1979
3. J. Ch. Abbe, A. Marques-Netto, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 2239 (1975)
4. A. Nath, M. P. Klein, W. Kundig, D. Lichtenstein, *Radiation Effects*, **2**, 211 (1969)
5. S. R. Veljković, G. Harbottle, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **23**, 159 (1961); **24**, 1517 (1962)
6. J. L. Bonte, Don S. Martin, *Ibid.*, **39**, 1481 (1977)
7. E. W. Montroll, G. H. Weiss, *J. Math Phys.*, **6**, 167 (1965)
8. W. L. Brown, R. C. Fletcher, K. A. Wright, *Phys. Rev.*, **92**, 591 (1953)
9. H. Scher, E. W. Montroll *Ibid.*, **B 12**, 2455 (1975)
10. W. H. Hamill, K. Funabashi, *Ibid.*, **B 16**, 5523 (1977)
11. S. R. Veljković, *Phil. Mag.*, **21**, 627 (1970)
12. G. Duplatre, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1839 (1978)
13. J. W. Haus, K. W. Kehr, *J. Phys. Chem. Solids*, **40**, 1019 (1979)
14. G. V. Kidson, *Phil. Mag.*, **A 37**, 305 (1978).

ИЗВЕШТАЈ О РАДУ СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА У 1979. ГОД.

(Поднет редовној Годишњој скупштини Друштва одржаној 17. јануара 1980. године у Београду, од стране секретара Друштва Теодора Аста)

Драге колегинице и колеге,

Окупили смо се данас да сумирамо и оценимо резултате још једне године активности СХД. Протекла, 82. година, постојања и рада нашег Друштва, представљала је још једну годину врло динамичних збивања на свим бројним пољима његове делатности. У том погледу, сигурно да стоји оцена да се СХД налази у непрекидном успону, да се константно повећава обим и квалитет његових активности, да је залагањем свих његових чланова постигнута финансијска стабилност којој смо толико тежили у протеклим деценијама, те да у 1980. годину улазимо са свим предусловима да Друштво настави успешан рад на реализацији својих циљева.

Ако се има у виду чињеница да СХД данас представља сложен организам у којем преко 2000 чланова делује кроз бројне секције и подружнице, да издајемо 3 публикације, да организујемо неколико стручних и научних манифестација сваке године, те да је обим нашег пословања премашио цифру од 200 милиона старих динара, онда је разумљиво да се у раду појављују поред успеха и одређене тешкоће и проблеми; на неке од њих покушаћемо да укажемо у оквиру овог извештаја.

НАУЧНЕ МАНИФЕСТАЦИЈЕ

Летња школа о реологији полимера

Летња школа о реологији полимера одржана је у Дубровнику од 1. до 5. октобра 1979., као манифестација Уније, а у организацији СХД. Школа је окупила 181 учесника из свих наших република. Из привредних организација и њихових истраживачких институција била су 124 учесника, а са Универзитета и из самосталних института 54 учесника.

У оквиру рада школе одржано је 30 предавања од по 45 минута; 24 су одржали истакнути инострани професори, а 6 предавачи из индустрије. За све учесника обезбеђена је публикација са белешкама предавача обима 220 страна, која је знатно олакшала праћење и разумевање излаганог материјала, а представља и приручник од трајније вредности.

По општој оцени, ова летња школа је изванредно успела, како по броју учесника, тако и по нивоу одржаних предавања и целокупној организацији. Заслуга за овај успех припада организационом одбору на челу са врло агилним председником *Михајлом Јаховићем*, који је уложио огроман труд и време за припрему ове манифестације.

И у финансијском погледу, Школа је постигла врло добар ефекат: као чист приход она је обезбедила за рад Друштва око 9 мил. старих динара, на чему су Председништво и УО посебно захвалили организационом одбору.

VIII југословенски састај с студентима чисте и примењене хемије са међународним учешћем

Од 13 до 16 децембра 1979. године, Нови Сад је по осми пут био домаћин најмлађим научним радницима, студентима чисте и примењене хемије. У оквиру овог састанка своје радове изложило је 55 студената из Тузле, Љубљане, Сарајева, Крагујевца, Суботице, Бања Луке, Скопља, Београда, Загреба и Новог Сада, као и иностраних гостију из Сегедина, Будимпеште, Братиславе и Халеа.

Уводно предавање одржао је проф. Божо Тежак са темом: „Кемија у савременим координатама простора и времена, с особитим обзиром на знанствене комуникације“. У току састанка одржана је расправа са темом: „Да ли опада интересовање студената за научни

рад?". По општој оцени и овогодишњи састанак је био на нивоу претходних и карактерисала га је жива размена мишљења. Одлучено је да се наредни састанак одржи од 18. до 21. децембра 1980. у Новом Саду.

XXII саветовање хемичара Србије

Због одржавања Југословенског конгреса за чисту и примењену хемију у Сарајеву, 1979. године није одржано традиционално саветовање хемичара Србије. Ове године, наши чланови су се поново окупили да реферишу резултате свог истраживачког рада у оквиру XXII саветовања. У току дводневног рада, 17. и 18. јануара, Саветовање се одвијало кроз 6 секција у којима су поднета 103 саопштења. Ако је потребно дати неке карактеристике овогодишњег Саветовања, онда би се могло рећи да је укупан број саопштења на стандардном нивоу, знатно мањи од XXI саветовања, када је износио 153, али већи од XX саветовања, када је саопштено 84 рада. Физичка хемија и електрохемија и даље представљају области са највећом научном продукцијом, док је упадљиво одсуство радова из области текстилне технологије. Рад Саветовања пратило је око 200 чланова Друштва.

У оквиру овогодишњег саветовања Наставна секција је организовала циклус од три предавања са актуелном проблематиком везаном за реформу средњег образовања. Ово је била прилика да наши наставници хемије размене мишљења о проблемима са којима се сусрећу у реализацији нових наставних програма.

II југословенски симпозијум о хемијском инжењерству

Као манифестација Уније хемијских друштва Југославије, а у организацији СХД, у Београду је од 16. до 18. јануара ове године одржан II југословенски симпозијум о хемијском инжењерству. Учесници Симпозијума саопштили су 83 рада у оквиру 4 секције:

- I. Теоријски аспекти хемијског инжењерства
- II. Основне операције и процесна опрема
- III. Хемијско инжењерство у индустрији и хемијско-инжењерски системи
- IV. Хемијско инжењерство и заштита животне средине.

У оквиру Симпозијума, одржана су следећа пленарна предавања:

Ж. Портије, Универзитет у Бордоу, Француска: „Примена једињења флуора у енергетици“, Слободан Кончар-Ђурђевић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Предлог проучавања распрострањања загађивача на физичким моделима помоћу адсорпционе методе“,

Александар Дедијер, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „У сусрет технолошком хуманизму“,

Милан Митровић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Мембрански процеси у хемији, хемијском инжењерству и енергетици“.

Поред ових, одржана су и следећа секцијска предавања:

А. Јаковенко, Дњепропетровски универзитет, СССР: „Пренос количине кретања и топлоте при струјању двофазног флуида у каналу“

Д. Вуковић и сарадници, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Вишефазни системи флуид-чврсте честице. Теорија и примена“.

У раду Симпозијума учествовало је око 200 учесника. Предвиђено је да се рецензирани радови публикују у посебном Зборнику.

Јавна трибина

У претходне две године наше Друштво је у оквиру својих јануарских манифестација организовало и јавне трибине: 1978. о убеденцима хемије за средње усмерено образовање, а 1979. о идејности у настави хемије. Обе ове јавне трибине изазвале су велики интерес наших чланова и показале су се као корисна форма размене мишљења о питањима која су

у жижи интересовања наше хемијске јавности. Охрабрени таквим успехом претходних јавних дискусија, СХД је ове године организовало јавну трибуну са темом: „Стање и перспективе истраживања у области чисте и примењене хемије. При избору ове теме руководили смо се идејом да на једном месту окупимо научне раднике, представнике комора, СИЗ-ова и других друштвених институција, као и представнике удруженог рада из области хемијске индустрије, те да се кроз заједничку расправу да оцена садашњег стања, као и перспективе и потребе у области хемијских истраживања.

Рад трибине привукао је око 150 учесника. Уводна излагања дали су Александар Деспих и Александар Дедијер са Технолошко-металуршког факултета из Београда, Живорад Чековић са Природно-математичког факултета из Београда и Милорад Радошевић из „Зорке“-Шабац. Затим је вођена широка и врло занимљива дискусија. Материјали са ове јавне расправе биће штампани у публикацијама Друштва. Усвојен је предлог да се скупови овакве врсте претворе у редовне манифестације Друштва.

Пленарна предавања

Материјалне могућности Друштва најжалост ретко омогућавају позивање појединих научних радника, нарочито из иностранства, да буду гости Друштва и пренесу нашим члановима нешто од својих сазнања. Прилике за овакве позиве су углавном симпозијуми и летње школе, за које је обезбеђено посебно финансирање. Међутим, већ дуги низ година, наше Друштво користи сваку погодну прилику када се истакнути научни радници већ налазе у Београду као гости других институција да их замоли да за чланове СХД одрже пленарно предавање. На тој основи, имали смо прилике да чујемо многа интересантна излагања и упознамо врхунске светске научнике. У протеклој години, пленарна предавања одржало је 12 научних радника из 8 земаља: 3 из СССР, по 2 из САД и СРН и по један из Италије, Француске, Енглеске, Мађарске и СФРЈ:

В. Вукановић, Природно-математички факултет, Београд: „Раздвајање изотопа водоника у плазми једносмерног лука“,

К. Schaffner, Макс-Планков Институт, Милнхајм, СР Немачка: „Реакциони механизми при фотолози незасићених кетона“,

G. Levy, Државни универзитет у Флориди, САД: „Азот-15 NMR спектроскопија — принципи и примена“,

М. Фразер, Универзитет East Anglia, Велика Британија: „Један приступ корелацији наставе хемије и физике“,

Л. И. Кришталник, Електрохемијски институт АН СССР, Москва: „Механизам елементарног акта преноса протона“,

М. Миљковић, Одсек за биолошку хемију медицинског центра М. С. Херши, Пенсилванијски државни универзитет, Херши, САД: „О стереоселективној синтези макролидних антибиотика“,

P. Gallone, Универзитет у Ђенови, Италија: „Развој активираних титанских анода и кон-секвенце за хлор-алкално инжењерство: историјски приказ“,

R. Parsons, Лабораторија за електрохемију граница фаза, CNRS, Белви, Француска: „Електродни двослој на граници течно-чврсто“,

Л. А. Грибов, Институт геохемије АН СССР, Москва: „Положај и перспективе метода идентификације структуре молекула по њиховим спектрима применом електронских рачунара“,

G. Luft, Институт за хемијску технологију Високе техничке школе, Дармштат, СР Немачка: „О синтези полиетилена при високим притисцима“,

Л. Фаркаш, Универзитет у Будимпешти, Мађарска: „Неки интересантни аспекти хемије природних производа у Мађарској“,

Е. Д. Шчукин, Институт за физичку хемију АН СССР, Москва: „Физичкохемијска механика дисперзних структура“.

ПУБЛИКАЦИЈЕ ДРУШТВА

Гласник хемијског друштва, Београд

Издавање Гласника хемијског друштва, Београд у току прошле године карактерише нешто смањени прилив радова, 83 према 98 у претходној. Ово је у извесној мери успорило редовно излагање, као и изазвало потребу да се штампа и један двоброј. Из штампе је

изашло 8 бројева, док је двоброј 9–10 у завршној фази. Последњи број, 11, предат је у штампу.

Како број и проценат радова на светским језицима стално расте, и сада прелази 70%, Редакција је разматрала могућност прелажења на издавање часописа искључиво на тим језицима. Ово би, свакако, изазвало и промену имена (наслова) часописа. Коначна одлука о овоме још није донета. Друга, спроведена одлука је укидање свеске са прегледним радовима. Ови се радови сада штампају у редовним свескама, што убрзава њихово излажење.

У циљу популаризације Гласника у иностранству, Председништво СХД је предложило да се сачини листа од око 200 адреса установа и појединаца из иностранства, којима би се часопис слао извесно време бесплатно. Очекује се да би један број институција или појединаца на овај начин постали касније претплатници Гласника. Главни и одговорни уредник гласника је *Слободан Рибникар*.

Хемијски преглед

У овој години, која представља двадесетгодишњи јубилеј излажења Хемијског прегледа, редакциони одбор је настојао на све могуће начине да свих шест бројева буду одштампани на време. То је и остварено, мада са доста напора, јер се и ова редакција, као и претходна, борила са највећим проблемима који је акутан и код многих других часописа, недостатком одговарајућих радова које би могла да објави. Свеска број 6, према изјави помоћника директора штампарије „Космос“, изаћи ће непосредно пред XXII саветовање хемичара СР Србије.

Да би овај часопис Српског хемијског друштва, који је до сада одиграо врло значајну улогу како међу младим хемичарима тако и међу стручњацима хемије у разним њеним областима, могао успешно да напредује, потребно је да се учине напори да се заинтересује што шири број аутора који би се јавили као сарадници. Главни и одговорни уредник *Силванмир Арсенијевић* сматра да би макар и скромнија новчана награда стимулативно деловала на већу сарадњу, а и већи прилив саопштења. О овоме предлогу тек треба разговарати.

Вести из СХД

Наше интерно гласило „Вести из СХД“ напунило је две године. Као и 1978. године, и прошле године су изашла 3 броја која су бесплатно дистрибуирана свим члановима Друштва. Чини нам се да је досадашњих 6 бројева добро примљено од наших чланова, и да овај наш информативни лист попуњава празнину у информисању и комуникацији између чланова и органа Друштва, која се макар и скромнија новчана награда стимулативно деловала на већу сарадњу, а и већи прилив саопштења. О овоме предлогу тек треба разговарати.

Финансије Друштва

Иако са поносом увек истичемо чињеницу да је целокупна активност СХД заснована искључиво на аматерском раду наших чланова, реализација бројних циљева и функција Друштва захтева знатна материјална средства. Ово се у првом реду односи на издавање научних публикација, а затим и на организовање научних манифестација, ангажовање сталних и хонорарних службеника, трошкове канцеларије и комуницирања са преко 2000 чланова, итд. Наши вишегодишњи напори да обезбедимо финансијску стабилност Друштва дали су у претходне две године охрабрујуће резултате. Традиционални извори прихода као што су додације РЗН, чланарина и претплата, те помоћ за организовање појединих научних скупова, допуњени су са два нова, врло значајна извора: први је допринос од пројеката у области фундаменталних истраживања у хемији, који је намењен као помоћ у финансирању Гласника. По том основу, Друштво је у 1978. остварило 200.000 динара, а у 1979. год. 450.000. Користимо и ову прилику да се носиоцима пројеката и сарадницима захвалимо на на разумевању и доброј вољи; мислимо да је наш заједнички успех што смо сагледали да нам је Гласник, и то што бољи и што ажурнији свима потребан, да он представља медијум кроз који саопштавамо резултате својих истраживања, те да га морамо помагати и унапређивати.

Други нови извор прихода представљају самоуправни споразуми о сарадњи са организацијама удруженог рада. Са овим начином повезивања са радним организацијама започели смо 1978. године. Уз велико залагање наших бројних чланова и захваљујући разумевању наших колега из удруженог рада, потписали смо у 1978. год. 20 самоуправних споразума

и тиме обезбедили помоћ од 215.000 дин. за рад Друштва. Акција је настављена у 1979. Са задовољством можемо констатовати да су све радне организације које су нас помогле у 1978. обновиле уговоре и за 1979; поред тога склопљено је и 8 нових СС, тако да је укупан ефекат ове сарадње у прошлој години достигао 300.000 динара. Имајући у виду изузетно тешку годину за нашу привреду, мислимо да је ово резултат којим треба бити задовољан. Ми смо се трудили да са своје стране испуњавамо што је могуће коректније све своје обавезе које проистичу из ових споразума. Ту је било почетних тешкоћа, али ствари су кренуле и надамо се да ће се овај вид сарадње наставити, јачати и ширити се у будућности.

Ситиње чланства

Сређивање евиденције чланства, као и претплатника на наше часописе, и у прошлој години је био један од обимних послова којим се бавила канцеларија Друштва. Овим питањима посетили су доста пакџе и Председништво и УО, а драгоцену помоћ пружили су наши активисти, махом млађи чланови на ТМФ и ПМФ.

У протеклој години завршили смо компјутеризацију адреса наших чланова и претплатника. То је био замашан посао, али и труд и инвестиција који су се исплатили. Са преко 2000 чланова и око 2000 претплатника на часописе, није могућно комуницирати и дистрибутирати материјале на класичан начин уз канцеларију од само 2 службеника. Свесни смо чињенице да су се у току овог посла поткрале и грешке; трудићемо се да их што пре исправимо. Међутим, чињеница да је наше Друштво једно од првих које је осавременило своју администрацију на овакав начин представља несумњих успех. По одлуци прошлогодишње скупштине, по први пут смо увели и чланске карте за чланове Друштва. О њиховом изгледу, концепцији и функцији било је извесних дилема; постоји могућност да у овој години учинимо неке измене и побољшања ако то оценимо за потребно (штампан је само једногодишњи тираж). Проблем наплате дуговања за чланарину и претплату још увек стоји. Уложили смо доста труда да анимирамо дужнике да измире своје обавезе; одзива је било, али још увек не можемо бити задовољни. Чини нам се да износ од 70 дин. годишње за чланарину, 80 за Гласник и 50 за Хемијски преглед нису суме које представљају велики финансијски терет. Уосталом, у то нас уверава стање на наша два факултета, где су захваљујући личном ангажовању наших младих чланова све обавезе измирене. Проблем лежи код наших чланова и претплатника које контактирамо само преко поште; ту настају кратки спојеви: било да се наше уплатнице затуре, било да су адресе непотпуне или променене, и сл. У настојањима да ову ситуацију превазиђемо, замолили смо чланове Председништва и Управног одбора да се лично ангажују за успостављање изгубљеног контакта са око 250 наших чланова, вишегодишњих дужника. Надамо се да ће ова акција дати резултата. У прошлој години брисали смо из евиденције 106 наших чланова, који никада од попуњавања приступница нису уплатили ни динар чланарине.

Охрабрујућа је, међутим, чињеница да је наше Друштво и у прошлој години обогаћено са 128 нових чланова, међу којима је највише младих људи. Овај број је сигурно могао бити и већи; један од недавних закључака Председништва залаже се за више ангажовања да се у Друштво укључе студенти завршне године, дипломци и постдипломци са наших факултета. Ако их не вежемо за Друштво у време док су још на студијама, касније када се распре по радним организацијама широм земље много је теже са њима успоставити контакт.

Рад Председништва и Управног одбора

На прошлој годишњој скупштини изабран је Управни одбор од 114 чланова. Како према Статуту Друштва, у његов састав улазе и почасни чланови СХД, као и председници секција и подружница, укупан број чланова УО износио је 145. Тиме је продужена једна од традиција нашег Друштва да су процеси доношења одлука и формулисања политике Друштва постављени на врло широку, демократску основи. Заиста, СХД је јединствено у погледу бројности свог главног руководећег тела, а опет, већ низ година није забележен случај да је нека седница УО одложена због недостатка кворума. Овај податак је сам по себи својерсна илустрација атмосфере која влада у Друштву и привржености његових чланова циљевима и раду Друштва. Управни одбор одржао је у 1979. години 4 седнице.

Председништво СХД је у протеклој години имало 19 чланова и одржало је 10 седница. И у његовом раду манифестовали су се хомогеност, добра воља и несебично залагање свих појединаца.

Предмет рада УО и Председништва биле су у највећој мери основне активности нашег Друштва као што су издавачка делатност, организовање научних манифестација, рад

секција и подружница, финансирање Друштва. Пошто су овим питањима посвећени посебни делови овог извештаја, на овом месту биће поменуте неке од осталих акција или одлука из протеклог периода.

Наше Друштво се активно укључило у реализацију иницијативе Председника Тита о увођењу система колективног руковођења. У том погледу остварили смо бројне контакте са координационим телима ССРН Србије и анализирали нашу досадашњу праксу и промене које би требало увести. Са задовољством смо констатовали да су дух, па и нека решења, нових концепција рада и устројства удружења грађана, којима припада и наше Друштво, у великој мери уграђени у наш садашњи Статут и праксу.

На својој прошлој седници УО је одлучио да овој Скупштини предложи да се донесу две статутарне одлуке: једна која се односи на избор председника Друштва са једногодишњим мандатом, и друга, која предвиђа избор секретара Друштва са двогодишњим мандатом. О још неким организационим усаглашавањима која ће бити потребна, у току су консултација са Социјалистичким савезом, па ће се о предложеним решењима органи Друштва изјаснити током ове године.

Комисија за јавна признања ангажовала се да и ове године истакнути чланови нашег Друштва буду предложени за јавна признања. Скупштини ће бити поднет предлог о избору једног почасног члана из иностранства, два почасна члана из наше земље, једног почасног председника секције и 6 заслужних чланова СХД. Желимо овом приликом да истакнемо да је већина предлога за ова јавна признања потекла од самих секција и подружница, чиме смо и на овом пољу постигли још већу демократизацију.

Сарадња са Унијом хемијских друштава Југославије била је у протеклој години врло блиска. У том погледу, посебно је погодност што је у овом мандатном периоду председник Уније делегат СХД, те је наше Председништво било у сталном радном контакту са руководством Уније и давало свој допринос и подршку њеним акцијама. Недавно су наше секције делегирале своје представнике у одговарајуће комисије Уније, па се надамо да ћемо и на тај начин допринети успешнијем раду ове наше југословенске асоцијације.

Један од видова наше сарадње у Унији је и заједничко планирање предстојећих југословенских научних манифестација, Управни одбор СХД је већ донео одлуке да се 1981. године одржи Југословенски симпозијум о керамици, а 1982. Југословенски симпозијум о текстилу. Такође је дата начелна сагласност да СХД помогне Унији у евентуалној организацији састанка председника хемијских друштава из целог света, који би се одржао 1981. у Београду.

СХД је у прошлој години потписало самоуправни споразум о сарадњи са Друштвом пластичара и гумараца Југославије, који дефинише низ области у којима наша два друштва могу и желе да остваре сарадњу. Ово је први споразум те врсте који смо склопили са неким од сродних друштава па верујемо да ће иницијирати развијање ове врсте сарадње и са другим друштвима.

Канцеларија СХД коначно је прошле године обogaћена још једним сталним службеником. Ова потреба се осећала дуги низ година, али материјалне могућности нису дозвољавале да је реализујемо. Нови службеник је ангажован са пословима Друштва са 1/2 радног времена, док у другој половини обавља послове Уније хемијских друштава Југославије, која обезбеђује половину његовог личног дохотка. Ово појачање наше канцеларије је заиста дошло у последњи час и омогућило је да се послови Друштва у прошлој години воде ажурно и ефикасно. Користимо ову прилику да истакнемо да је успешан рад Друштва у доброј мери резултат залагања, иницијативе и умешности наших службеника.

РАД ПОДРУЖНИЦА СХД

Српско хемијско друштво има 6 подружница на територији уже Србије, чији се рад одвија у специфичним, а понекад и доста отежаним околностима. Чланство је најчешће хетерогено, па је понекад тешко одредити се за програм активности који би био интересантан за све, или бар већину. Надаље, подружнице углавном немају својих сталних просторија, немају погодности за умножавање и дистрибуцију материјала, па највећи део техничких и других послова обављају сами чланови Управног одбора. Понекад је чланство разбијено на широком простору, што још више отежава узајамну комуникацију. Управо зато, треба одати велико признање ентузијастима у нашим подружницама који годинама успевају да одрже и проширују активности Друштва упркос бројним тешкоћама.

Један од проблема који је стално присутан јесте и обезбеђивање предавача из других центара. Ангажовањем Председништва, посебно колеге Владимира Рекалића, учињени су у прошлој години повећани напори да се оваква помоћ подружницама обезбеди. Један број

предавања према жељама колега из подружница је већ реализован, а сачињен је и план за летњи семинар 1980.

Извештаји који следе дати су у облику у којем су их доставиле саме подружнице; отуда извесне неусклађености у њиховом обиму и форми.

Подружница Краљево

Подружница у Краљеву има 66 чланова. Ове године примљено је 12 нових чланова. Рад подружнице организује се у оквиру 3 стручна актива и то: Актив наставника хемије у Краљеву (за подручје Краљева, Врњачке Бање и Рашке), Актив наставника хемије у Новом Пазару (за подручје Нови Пазар, Тутин и Сјеница) и Актив професора хемије средњих школа у Краљеву (за подручје Краљева, Рашке, Врњачке Бање, Тутина, Сјенице и Новог Пазара).

У 1979. години садржајно су радили активи основних школа у Краљеву и Новом Пазару. Оба актива одржала су по 3 састанка на којима су реализоване следеће теме:

1. Концепција новог програма хемије за VII разред основне школе
2. Структура атома
3. Јонска и ковалентна веза
4. Периодни систем елемената

5. Планирање и припремање наставе хемије у основној школи

Предавач тема од 1–5: Славољуб Ђукић, саветник у Заводу за унапређивање васпитања и образовања у Краљеву.

6. Примена групног рада за организацију практичних вежби из хемије у VII и VIII разреду основне школе. Предавач: Драгољуб Нешовић, саветник у Заводу за унапређивање васпитања и образовања у Титовом Ужичу.

Подружница је и ове године организовано водила акцију такмичења ученика из хемије у оквиру покрета „Науку младима“ од школског до републичког степена такмичења.

За Актив професора хемије средњих школа ове године бије одржано ни једно предавање, јер Подружница није могла да обезбеди предаваче. Било је потребно нарочито за теме у оквиру програма III разреда СУО, па је тражена помоћ од СХД, међутим, није било одзива.

Годишња скупштина Подружнице одржана је 15. XII 1979. године. Разматран је рад у 1979. години и изабран нови управни и надзорни одбор. Председник Подружнице је *Славољуб Ђукић*, а руководиоци актива – за наставнике основних школа у Краљеву *Блажо Розановић*, у Новом Пазару *Рамиза Хамидовић*, а за професоре средњих школа *Надежда Николић*.

На годишњој скупштини наставници основних школа су самоиницијативно покренули проблем уџбеника хемије за VII разред основне школе. Упућене су веома оштре замјерке на рачун великог обима, високог нивоа и неметодичког презентовања наставне грађе. Да би се овај проблем колико толико ублажио предложено је да се наредне године организовано ради на методичкој разради наставних јединица: писање и умножавање припрема за чланове актива, организовање јавних часописа за наставнике, рад на изради радних задатака за практичне вежбе и сл.

За I фазу СУО предложено је да се ради на конкретизацији оперативних задатака по наставним јединицама, и на методичком усавршавању организације практичних вежби у редовној и изборној настави.

За потребе наставе у II фази СУО Подружница сматра да је потребно организовати усавршавање професора из области ужестручних предмета. Ово усавршавање могуће је организовати на ПМФ, Технолошко-металуршком и др. факултетима, да би у том смислу требало више ангажовања од стране СХД.

Подружница Ниш

У протеклој години рад Подружнице одвијао се углавном кроз састанак чланова Подружнице и Управног одбора. Одржана су четири састанка чланова са следећим предавањима:

- Однос материје и енергије: предавач Чедомир Арсић дипл. хем.
- Интернационални систем јединица мере у хемији и биологији: предавач проф. др Павле Трпињац
- Шећери као прекурсори у синтези антибиотика: предавач Мр Ђорђе Глишин

- Микроорганизми у синтези аминокиселина и антибиотика: предавач Др Јован Вучетић
- Шта недостаје настави хемије: предавач проф. др Вилим Вајганд

Предавањима је присуствовало у просеку по 35 чланова што показује да је тематика била интересантна за знатан број чланова. Посета би можда била и већа да је обавештавање чланова било боље и благовремено.

На обезбеђењу предавања Управни одбор се више ангажовао него раније. Упућен је захтев Председништву СХД у Београду са списком од 21 теме за обезбеђење предавача. Прихваћени су и предлози из Подружнице да се на састанцима чланова Подружнице излажу дипломски радови студента, магистарски радови, а исто тако и стручна саопштења или информације из привреде. На овај начин би се потпуније сагледала проблематика којом се баве наши чланови и уједно би послужило за ширу и значајнију сарадњу.

На нама члановима Подружнице остаје да изнете и прихваћене идеје остваримо у постојећим условима.

Управни одбор је одржао 5 састанака на којима су разматране информације и планиране активности. Разматрани су предлози и иницијативе за рад Подружнице.

У оквиру обавеза, које су проистекле из одлуке Председништва СХД, извршено је задужење и предаја купљених основних средстава за време Саветовања у Нишу.

Отварање жиро-рачуна приведено је крају, сва потребна документа су прикупљена и очекује се одговор СДК.

По питању нових чланова у овој години није довољно учињено јер новопримљених је веома мало у односу на прошле године. Очигледно да повереници за поједина подручја нису довољно учинили на информисању о раду наше Подружнице. И испуњење основних обавеза, плаћање чланарине, није на прошлогодњем нивоу.

Све ове обавезе захтеваће веће ангажовање како будућих повереника и благајника тако и самих чланова. Међу студентима треба више учинити на информисању и њиховоа, укључивању у активности Подружнице.

Обезбеђење сталне просторије за рад Подружнице у многоме би утицало на чешће окупљање и договарање, а самим тим би и укупни резултати активности били знатно већи од досадашњих.

Председник подружнице у протеклој години био је *Живојин Миљковић*. На Годишњој скупштини, одржаној 17. XII 1979., за новог председника изабран је *Павле Премовић*.

Подружница Врање

У току прошле године, наша подружница у Врању прославила је десетогодишњицу оснивања. На годишњој скупштини подружнице, одржаној 17. XII 1979., обележен је овај јубилеј и евоциране су успомене на пређени период. Честитајући колегама из Врања на истрајном раду у често врло тешким условима, дајемо извештај за десетогодишњи период у интегралном облику:

У овој години навршава се пуних десет година од 30. марта 1969. године, када је на иницијативном састанку одржаном у Врањској Бањи, на коме је било присутно двадесет наставника и професора који предавају хемију у основним и средњим школама на територији бившег Среза Врање, дат предлог за формирање Подружнице СХД у Врању. Основни задатак који је онда пред подружницом био постављен је био да се током рада чланови упознају са савременим тековинама хемијске науке, а нарочито хемијске наставе, како би на тај начин, у нашим основним и средњим школама подигли ниво наставе хемије на још виши степен, како би експериментално и логичко мишљење постали главни фактори у стицању знања и наставника и ученика, у настави хемије.

Одређену помоћ је у почетку формирања подружнице пружао Просветно-педагошки завод у Врању, олакшавањем комуницирања са Вама нашим члановима, као и Управа раније Учитељске школе, а сада Педагошке академије у Врању, које су нам одобравале и сада то чине, коришћење својих просторија за одржавање наших састанака.

Овом приликом треба да споменемо и то, да су нам у овом нашем заједничком раду гостопримство указивале и Основне школе у Врањској Бањи (неколико пута), Основна школа у Бујановцу и Сурдулици, као и Основна школа у Власини-Округлици, у којима смо током протеклих година одржавали наше састанке. Свима њима дугујемо дубоку захвалност на указаној помоћи.

Ради сагледавања постигнутих резултата овом приликом ћу резимирати постигнуте резултате у овом десетогодишњем периоду. Ево шта смо све урадили у току ових десет протеклих година:

Године 1969. одржано је пет састанака. На првом, иницијативном састанку у Врањској Бањи били су присутни следеће другарице и другови:

1. Томов Владимир, професор агрохемије из Сурдулице
2. Григоров Гане, професор гимназије из Босилеграда
3. Барић Божидар, наст. ОШ „Змај“ у Врању
4. Трајковић Љубинка, проф. Економске школе у Врању
5. Томић Драган, професор хемије ОШ у Власу
6. Иванов Владимир, наставник ОШ у Владичином Хану
7. Ислани Зефир, наставник ОШ у Бујановцу
8. Николић Антоније, наставник ОШ у Радовници
9. Јовановић Градимир, наставник ОШ у Тибужду
10. Петровић Љубинка, наставник ОШ у Белишеву
11. Антић Градимир, наставник ОШ у Стублу
12. Велинова Доца, наставник ОШ у Власини-Округлици
13. Симић Љубица, наставница ОШ у Новом Селу
14. Кадрију Хаљил, наставник ОШ у Рајинцу
15. Стојменовић Драган, професор гимназије у Владичином Хану
16. Тасић Томислав, професор гимназије у Владичином Хану
17. Божилев Стефан, наставник ОШ у Босилеграду
18. Цакић Драган, наставник ОШ у Врањској Бањи
19. Јовановић Крста, професор, директор ППЗ Врање
20. Аврамовић Живадин, професор Учитељске школе у Врању.

У току састанака, одржаних у 1969. години прочитана су пет реферата и то: „О изучавању електролита у основној школи“, „О амфотерности“, „Из искуства извучавања Периодног система Димитрија Ивановича Менделјејева“, „О формирању појма валентности“ и реферат „О једињенима племенитих гасова“. Све реферате је читао Председник подружнице Живадин Аврамовић, проф. На овим састанцима је током године укупно било присутно 106 слушалаца.

Године 1970. су одржана четири састанка на којима су одржана следећа предавања и то: „Органска хемија и њен значај у практичном животу и настави“, предавач је био недавно преминули, проф. Борђе Димитријевић, затим „Модел атома и молекула, њихов значај и коришћење у основношколској и средњешколској настави“, предавач је био Живадин Аврамовић, проф. Следеће предавање је одржао Проф. др Александар Леко и оно је носило наслов „Атомска теорија у средњешколској настави“. Четврто предавање на тему: „Тестирање и тестови, њихова израда, извођење и обрада“ одржала је Ђурђица Вајганд, проф., док је задње предавање у тој години одржао Томислав Тасић, проф. гимназије у Владичином Хану на тему: „Нека запажања о знањима ученика почетних разреда гимназије, донетих из основне школе“. У овој години одржано је и једно практично предавање у VII разреду основне школе и неке практичне вежбе са наставницима ради оспособљавања истих за извођење најнеопходнијих демонстрационих огледа. Број чланова подружнице се повећао на четрдесет и два, а број присутних чланова у току године на предавањима је износио 138.

У 1971. години одржано је пет састанака на којима је присуствовало 123 учесника. Практичних предавања у разним одељењима основних школа било је шест у Врањским основним школама и пет у основним школама на страни. Одржана су и следећа теоријска предавања: „Коришћење тестова у настави хемије“, предавач Ж. Аврамовић, проф., „О методици решавања рачунских задатака у настави хемије“, предавач је био Божидар Барач, наст., „О савременом плану лекција из хемије за VII и VIII разред основне школе, предавач је био Градимир Јовановић, наставник, „Утицај привреде Врања на културно-просветни живот града Врања, предавач је био Божидар Трајковић, проф., п. председник СО Врање, „Ватра и њена примена у практичном животу и индустрији“, предавач је био Др Владимир Алмажан, проф. Рударско-геолошког факултета у Београду, уз асистенцију своје супруге, „Анализа дискусије о новом наставном плану и програму за основне школе из наставе хемије“, предавач је био Живадин Аврамовић, проф., „Формирање основних појмова у настави хемије у основној школи“, предавач је био Живадин Аврамовић, проф.

Број чланова Подружнице у овој години био је 45.

1972. година била је јубиларна година у којој је наше СХД прослављало 75-годишњицу свог постојања и рада. И наша подружница је дала свој допринос том великом слављу. Извршено је анкетање 3050 ученик из преко двадесет основних школа са територије бившег среза Врање, анкетирано је и 1310 ученичких родитеља и 179 наставника и професора

који предају хемију, биологију и физику. Анкета је обрађена и публикована у Хемијском прегледу.

У овој години наша је Подружница организовала четири радна састанка у Врању, Врањској Бањи и Сурдулици, на којима је поред представника СХД, а и наших наставника присуствовао и већи број просветних саветника из Просветно-педагошких завода Крушевца, Чачка, Новог Сада и Београда. Разматрана су питања положаја хемије као наставног предмета у програму за основну школу и остали проблеми са наставницима и наставом хемије. Овај стваралачки рад је добио и заслужено признање у говору председника СХД, кога је одржао на свечаној седници приликом прославе 75-годишњице Друштва. На четири састанка просечно је било присутно по тридесетак учесника-чланова подружнице, одржана су и четири теоријско-методолошка предавања, наставницима су приказани нови типови писмених вежби које се могу користити у основним школама, као и упутства за извођење часова лабораторијских вежби. На самом Симпозијуму чланови наше подружнице су дали једно саопштење: „О обради наставне јединице — угљени хидрати“, референт је био Живадин Аврамовић, проф., а два члана наше подружнице су узела реч у дискусији. Подружница је у овој години бројала 48 чланова.

Године 1973. је активношћу наставника хемије ова настава у преко 50% школа на нашем терену извођена уз демонстрационе експерименте, у неким школама преко лабораторијских групних вежби и практичних радова ученика. Док се у нашим школама настава хемије изводила искључиво вербално, док је већина наставника искључиво интерпретирала уџбенике, који је био и прва књига и очигледно средство и приручник наставнику, настава хемије је полако али сигурно почела да се одвија новим, савременијим методама. Захваљујући активности наставника на Хемијски преглед је било претплаћено 76 ученика. Током ове године одржана су три састанка на којима су одржана и три предавања и то: „Зашто се одигравају хемијске реакције?“, „Прављење и коришћење модела у настави хемије“ и „Како правити добар план лекција из хемије?“ У овој години било је уписано 60 чланова подружнице, од којих је 32 платило уредно своју чланарину.

И у 1974. години било је уписано 60 чланова подружнице. 85 ученика Педагошке академије је претплаћено на часопис Хемијски преглед. И у овој години одржано је четири састанка, на којима су одржана исто толико предавања са следећим темама: „Марксистички прилаз идејности у настави хемије“ и „Како се и зашто одигравају хемијске реакције“. На остала су се два састанка наставници, под руководством Божицара Барића и Градимира Јовановића вежбали у извођењу демонстрационих експеримената а један је број наставника обухваћен руковањем кино-пројектором.

У 1975. години одржана су три састанка на којима су одржана следећа предавања: Проф. др Миодраг Јанчић — „Примена хемије у стварању нових материјала“, Проф. др Слободан Рибникар — „Примена ласера у хемији“ и Славољуб Ђукић, проф. — „Идејност у настави хемије“, а Живадин Аврамовић проф. — „Учење путем решавања проблема и његова примена у настави хемије“.

У 1976. години одржан је само један састанак због немогућности да Подружница добије предаваче из Београда. Одржано је само једно предавање о „Енергетским ефектима у хемијским реакцијама“. Предавач је био председник Подружнице Живадин Аврамовић. И у овој години је евидентирано 60 чланова Подружнице, али је уочено да мали број чланова плаћа редовно своју чланарину.

У 1977. одржана су два састанка и то 22. априла када је Проф. Ђорђе Димитријевић одржао предавање на тему: „Хемијске формуле једињења са делокализованим двоструким везама“, а 15. децембра је Живадин Аврамовић говорио о савременом приступу обради наставног градива у настави хемије у VII и VIII разред основне школе уместо предавања које је требало да одрже Чедомир Ђурић и Ђурђица Вајганд.

Тек у 1978. години 3. новембра, захваљујући Управи СХД обезбеђени су предавачи, те су одржана следећа предавања и то: „Нови тендови у настави хемије — проблемски приступ настави“ и „Оксидо-редукције“, уз приказивање филмова, предавач је био Проф. др Вилим Вајганд, и „Однос структуре и реактивности“, предавач је била Ђурђица Вајганд, проф. Састанку је присуствовало око тридесет наставника и професора чланова подружнице СХД.

У овој, јубиларној за нашу подружницу, години поред личних контаката са наставницима и професорима хемије, одржаним у току марта и априла прошле школске године,

23. новембра, захваљујући Управи СХД, која је обезбедила предаваче, одржан је састанак са члановима Подружнице на коме су Проф. др Милан Мушкатировић и Проф. др Живорад Тадић одржали предавања: „Резонанција и конјугација органских молекула“ и „Стерни ефекти у органским реакцијама“, на којима је било присутно четрнаест чланова подружнице.

Четрнаестог децембра 1979. године одржана је и годишња скупштина Подружнице СХД у Врању, на којој је председник Подружнице Живадин Аврамовић, професор, прочитао реферат о раду Подружнице у протеклој години и у овом десетогодишњем периоду, а затим је прочитао и предавање „О оксидо-редукционим реакцијама и њиховој интерпретацији у основној и средњој школи“. Састанку је присуствовало двадесет чланова Подружнице. Скупштина је усвојила извештаје и Управног и Надзорног одбора, дала је разрешницу старој управи и за нови Управни одбор изабрала следеће другове и другарице: За председника Живадина Аврамовића, професора Педагошке академије у Врању, а за чланове: Варвару Стајић, наставника ОШ у Бујановцу, Костадина Костадинова, наставника ОШ у Г. Вртогошу, Драгана Стојменову, наставника ОШ у Ратају, Хабиба Емини, наставника ОШ у Прешеви, а за Надзорни одбор: Јелену Кузмановић, професора Образовног центра „В. В. Вујо“ у Врању и Љубинку Јовановић, професора истога Центра, као и Божицара Стојановића, наставника ОШ у Новом Селу.

За председника Подружнице поново је изабран *Живадин Аврамовић*

Подружница Крагујевац

Подружница Српског хемијског друштва у Крагујевцу у току 1979. године је одржала следећа предавања:

1. „О новом систему јединица мера“ — предавач Проф. др Ђорђе Бек-Узаров, Природно-математички факултет — Институт за физику — 5. априла 1979.
2. „Нове елементарне честице“ — предавач Доц. Др Иван Гутман, Природноматематички факултет — Институт за хемију, 23. октобар 1979.
3. „О структури елементарних честица“ — предавач Доц. Др Иван Гутман, Природно-математички факултет — Институт за хемију, 30. октобар 1979.
4. „Основни аспекти неравнотежне термодинамике“ — предавач Др Љиљана Колар-Анић из Београда, 9. новембар 1979.
5. „О честицама и гравитацији“ — предавач Проф. др Љубисав Новаковић, Природно-математички факултет — Институт за физику, 18. децембар 1979.

Председник Подружнице је *Сјанамир Констаниновић*.

Подружнице у Бору и Лесковцу нису ове године доставиле извештаје о раду.

ХЕМИЈСКО ДРУШТВО ВОЈВОДИНЕ

Прошле су две године од како су се подружнице СХД са територије САП Војводине удружиле у Хемијско друштво Војводине. По општој жељи, новоформирано Друштво је остало саставни део Српског хемијског друштва и тесна сарадња коју смо остваривали дуги низ година настављена је и у новим условима. Делегати ХДВ активно су укључени у рад Управног одбора и Председништва СХД, и на тај начин давали су свој допринос свим акцијама и манифестацијама нашег Друштва.

У протеклој години, ХДВ је у заједници са СХД организовало веома успешан VI југословенски симпозијум о хемији и технологији макромолекула у Новом Саду.

О овој манифестацији детаљније смо известили на претходној Годишњој скупштини. Децембра прошле године ХДВ је такође организовало традиционално и састанак студената чисте или примењене хемије са међународним учешћем, о чему је већ било речи у овом извештају.

У прошлој години одржана су 4 састанка Извршног одбора Скупштине Хемијског друштва Војводине. Надзорни одбор и Секретаријат ХДВ су заседали по потреби више пута. На састанцима Извршног одбора Скупштине поред текућих задатака су припремани и предлози за чланове Војвођанске академије наука и уметности. Као што је познато, за дописног члана Војвођанске академије наука и уметности је изабрана Др Паула Путанов, редовни професор Технолошког факултета у Новом Саду.

Затим су одређени и делегати Хемијског друштва Војводине за комисије Уније хемијских друштава Југославије. На септембарској седници Извршног одбора Скупштине је донета одлука да Хемијско друштво Војводине успостави своју годишњу научну манифестацију и да се Нови Сад кандидује за домаћина VII југословенског конгреса за чисту и примењену хемију, који ће се одржати 1983. године.

Хемијско друштво Војводине је даљу своју активност остваривало у организовању пленарних и секцијских предавања као и других научних и стручних манифестација преко својих секција.

Рад подружнице Зрењанин

У протеклој 1979. години ова Подружница је организовала укупно 4 предавања. Успостављени су први контакти и потврђени правци сарадње са регионалном Привредном комором у Зрењанину. Основни правци заједничког деловања треба да буду укључивање чланова Подружнице око израде програма развоја ове сарадње. Током 1979. године извршни одбор одржао је седнице на којима се расправљало о активностима Друштва, оличним и колективним задужењима чланова и Извршног одбора, о планираним активностима, чланарини итд.

Председник Подружнице је *Сиван Јеројијевић*.

У протеклом периоду није дошло до формирања подружница Хемијског друштва Војводине у Суботици и Кикинди.

Рад секција за њрошкелу годину

1. Секција за аналитичку хемију је активно радила на значајним задацима аналитичара. Одржано је укупно 7 предавања. На свим седницама разматрани су актуелни проблеми, у првом реду о међународним и југословенским манифестацијама.

Председник секције је *Ференц Гал*

2. Секција за биохемију. У току 1979. године активност секције се огледала у одржавању годишњих састанака секције и организовању 4 предавања.

Председник секције је *Олга Гашић*.

3. Наставна секција. Рад наставне секције се одвијао у првом периоду у 4 правца:

- I. Одржавање предавања из релевантних области.
- II. Серија предавања из једне стручне области
- III. Упознавање са савременим наставним филмовима и video-tape recorder-ом
- IV. Гостовање чланова секције у другим местима са предавањима.

У наставној секцији је одржано укупно 8 предавања. Председник секције је *Рожа Халаши*.

4. Секција за хемијско инжењерство је конституисана 13. XI 1979. год. Секција је одржала једно пленарно предавање.

На скупштини Друштва одржаној 12. I 1980. донета је одлука о оснивању:

- Секције за органску хемију
- Секције за макромолекуле и
- Секције за заштиту животне средине.

Финансијско стање Друштва је незадовољавајуће и императивно се налаже у наредном периоду тражење нових решења.

У протеклом периоду је почео интензиван рад на изменама и допунама Статута базираних на иницијативи друга Тита о колективном раду, одлучивању и одговорности,

Председник ХДВ у двогодишњем периоду од оснивања био је *Миодраг Богосав Левић* а на одржаној Годишњој скупштини за новог председника Хемијског друштва Војводине са једногодишњим мандатом је изабран *Ференц Гал*.

РАД СЕКЦИЈА СХД

У саставу Друштва постоје 16 секција од којих већина активно ради. Тако је за прошлу годину своје извештаје послало 12 секција. Нажалост 4 секције, и то за угаљ, нафту и петрохемију, за целулозу, за биохемију и секција за историју хемије, већ низ година је пасивно. Задатак који је Председништво преузело да покуша да поновно оживи рад ових секција није извршен, па је то обавеза која нас очекује у наредној години.

И међу секцијама које су радиле у прошлој години, уочљиве су доста велике разлике у степену активности. То ће се видети и из извештаја који следе, а дајемо их у облику како су их доставиле саме секције.

Наставна секција

У току године, у оквиру Наставне секције, одржано је 14 састанака, у оквиру којих 25 предавања:

1. Квалитативна хемијска анализа, предавач Др Вилим Вајганд
2. Квантитативна хемијска анализа, предавач Др Вилим Вајганд
3. Увод у неорганску хемију, предавач Др Љубинка Лоренц
4. Водоник и изотопи водоника, предавач Др Љубинка Лоренц
5. Елементи и једињења, предавач Др Миленко Ђелап
6. Увод у органску хемију, предавач Др Александра Стојиљковић
7. Органске реакције, предавач Др Александра Стојиљковић
8. Методе изоловања и пречишћавања органских једињења, предавач Др Ратко Јанков
9. Вештачки полимери, предавач, Др Александра Стојиљковић
10. Биомолекули, предавач Мр Маријетка Кидрич
11. Реакције у живим организмима, предавач Мр Маријетка Кидрич
12. Хемијска еволуција живота, предавач Др Иван Драганић
13. Коментар програма за занимање техничар за физичку хемију, предавач Др Милорад Јеремић
14. Слободна енергија и условљеност хемијских реакција, предавач Др Милорад Јеремић
15. Коментар програма за занимање техничар за спектрохемију, предавач Др Анкица Јовановић
16. Пламена фотометрија, предавач Др Војислав Бојовић
17. Коментар програма за занимање техничар за електрохемију, предавач Др Славко Ментус
18. Техничко мерење електричне проводљивости, предавач Др Славко Ментус
19. Коментар програма за занимање техничар за заштиту животне средине, предавач Др Драган Веселиновић
20. Понашање озона, угљен-диоксида и угљен-монооксида у атмосфери, предавач Др Драган Марковић
21. Коментар програма за занимање техничар за микробиолошку хемију, предавач Мирослав Врвић
22. Микроорганизми у служби човека, предавач Др Јован Вучетић
23. Закон о дејству маса и његова примена у аналитичкој хемији, предавач Др Вилим Вајганд
24. Коментар програма примењене хемије, предавач Др Петар Пфент
25. Хемија, хемијска индустрија и друштво, предавач Војин Крсмановић

Наставницима су дељени и неки материјали (кратки изводи предавања). Потребно је истаћи да је састанцима присуствовао велики број наставника, што показује да су наставници врло заинтересовани за решавање проблема везаних за наставу.

Рад Наставне секције ове године биће усмерен на решавање проблема везаних за реализацију осталих садржаја програма ужестручних предмета у III и IV разреду II фазе средњег усмереног образовања.

На годишњој скупштини секције одржаној 17. X 1979. донети су следећи закључци:

- мада су мишљења наставника подељена, већина сматра да би на састанцима Наставне секције требало изводити огледе (било демонстрације, било огледе предвиђене програмима практичних вежби) предвиђене програмима хемије за I и II фазу средњег усмереног образовања. Известан број наставника сматра да би требало држати предавања везана за реализацију програмских садржаја ужестручних предмета,
- после врло исцрпне и аргументоване дискусије донет је закључак да се секретарима СИЗ-ова упутити допис у коме би се указало на проблеме везане за реализацију програма I и II фазе, с молбом да СИЗ исти размотри и да се ангажује у правцу обезбеђивања одговарајућих услова (допис ће обухватити проблем простора, опреме, сарадника у настави и фонд часова наставника хемије),
- за делегата за рад у Комисији Уније за наставу хемије предложен је Др Вилим Вајганд, професор Природно-математичког факултета у Београду. Скупштини је присуствовало 39 чланова секције. Председник секције је *Бурђица Вајганд*, саветник у Републичком заводу за унапређивање васпитања и образовања.

Металуршка секција

Металуршка секција СХД броји 164 члана. Запажа се да међу члановима нема пропорционалног броја младих. Због тога се препоручује члановима да уобичајену перманентну акцију за пријем у чланство прошире и на младе колеге и на студентску омладину.

Пријемом другог службеника, у канцеларији СХД је знатно олакшан и побољшан рад. Но, Друштво се налази у незавидним материјалним условима. Препоручује се чланству да, према могућности, агитује код радних организација у циљу потписивања СС о сарадњи, чиме би Друштво побољшало свој материјални положај. СС о сарадњи се може добити у канцеларији Друштва.

Треба посебно истаћи да број потписаних СС о Сарадњи између Друштва и радних организација из области металургије не задовољава.

У протеклом периоду Металуршка секција је организовала 5 заседања са 17 предавања, 3 домаћих и 14 страних предавача. Просечно трајање предавања је око 1 час, просечно присутних чланова је око 40 (8—45).

Предавања су била следећа:

Мр инж. Слободан Стојадиновић: „Утицај механичког режима хладне деформације ваљањем на ојачавање, текстуру и учестала унутрашња напрезања у легурама Al-Mg-Si-Cu“.

Мр инж. Анте Тасовац: „Таложње карбидних фаза у нискоугљеничним нисколегираним челицима и њихова идентификација“.

Dr ing. Eberhard Schürmann, проф. у Клаусталу: „Значај садржаја тровалентног железа за апсорпцију и транспорт кисеоника у оксидационим троскама при поступцима израде челика“.

Dipl. ing. W. Domgöse, Клаустал: „Металургија и процесна техника при континуираној изради челика“.

Дипл. инж. Јасна Шаблић: „Нумеричко моделовање очвршћавања челика при изради слабова на вертикалној машини за континуирано ливење у челичани МКС Смедерево“.

Dipl. ing. P. Schmöle, Клаустал: „Утицај садржаја MgO у троскама при изради челика на металургију оксидационог периода и на трошење ватросалног материјала“.

Dipl. ing. N. Baunenber, Клаустал: „Изотерма узајамних садржаја мангана и фосфора и превођење фосфора у троску током оксидације при вишим садржајем мангана“.

Dipl. ing. M. Sittard, Клаустал: „Удувавање и растварање материјала са садржајем калцијума у шаржама при изради челика“.

Dr Julian Szkely, проф., Бостон, САД: „Радикално нови поступци у изради челика“.

Циклус предавања фирме Лурги:

Rose F.: „Израда спужвастог железа по MIDREX-поступку“

Reuter G.: „SL — RN поступак постојења са ротационим пећима за директну редукцију“.

Serbent H.: „Припреме разних врста прашине и муљева по Лурги-поступку у ротационим цилиндричним пећима“.

Lausch H. P.: „Калцинирајући Лурги-поступак за производњу меко печеног креча у цилиндричној пећи“.

Magedauz N., Otto J.: „Примери смањења потрошње енергије и повећања искоришћења уређаја у модерним постројењима за синтеровање“.

Nüssch H., Dahlmann H., Engelke G.: „Синтеровање жељезних руда. Предлог за оптимизацију инвестиционих трошкова и показатеља руда“.

Schmidt: „Отпрашивање у уређајима жељезаре“.

Треба истаћи да су предавања III—XI била у оквиру V београдско-клаусталског металуршког колоквијума, а циклус предавања X до XVII обезбедио је Lurgi-Chemie und Hüttentechnik GmbH, Frankfurt/Main. Посебно залагање у раду Металуршке секције испољила је Катедра за металургију гвожђа и челика ТМФ. Ова Катедра је била суорганизатор за 15 предавања.

Поред извесних пропуста (који се односе на неблаговремену дистрибуцију позива), оцењује се рад Металуршке секције у протеклом периоду задовољавајућим. Истовремено се апелује и на остале институције и појединце за помоћ у даљем раду.

На седници Секције од 14. XI 1978. год. покренута је иницијатива за доделу признања Гаковић инж. Николи, ред. проф. Са задовољством информисемо Секцију да је предлог прихваћен и проф. дипл. инж. Николи Гаковићу додељено је признање заслужног члана Друштва.

Руководство Секције жели да посебно истакне несегично залагање и велику помоћ у раду проф. Милана Пајевића, почасног члана Друштва.

Руководство Секције топло захваљује проф. Николи Гаковићу на помоћи указаној на организацији бројних предавања.

Такође захваљујемо на помоћи и сарадњи Међународном центру за пренос топлоте и масе из Београда.

Председник Секције је *Нада Видојевић*, професор ТМФ у Београду.

Електрохемијска секција

У току 1979. године Електрохемијска секција је организовала следећа предавања: 16. јануара 1979., Др Милан Јакшић, ИХТМ — Институт за електрохемију: „Утицај хидродинамичког тока електролита на макроморфологију превлаке при електрохемијском нашошењу метала“

19. фебруара 1979. проф. др Мирослав Каршулин, Технолошки факултет, Загреб: „О неким електрохемијским проблемима“ (колегијална дискусија)

18. јуна 1979., Др Јиржи Мрха, Институт за физичку хемију и електрохемију „Ј. Хејровски“, Академија наука ЧССР, Праг: „Усавршене никал-кадијум и алкалне ваздушне електроде“

13. јула 1979. Dr Robert Reeves, Национални центар за научна истраживања, Белви, Француска: „Примена рачунара у електрохемији“

6. децембра 1979., Сергеј Федорович Чернишов, Институт за електрохемију Академије наука СССР, Москва, СССР: „Изучавање процеса издвајања кисеоника на дисперзним катализаторима никла (никал и легуре на бази никла)“

20. децембар 1979., Др Бранислав Николић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Електрохемијско и оптичко понашање адсорбованих монослојева фталоцијанина неких прелазних метала“.

Секција је одржала укупно шест састанака и укупно шест предавања. На предавањима је присуствовало 25—35 чланова Секције. После свих предавања у Секцији се водила и дискусија, у којој је учествовало око 5—6 чланова Секције. За разлику од прошлих година број предавања која су припремили наши научни радници је повећан. Он представља половину од укупног броја одржаних предавања. Другу половину броја предавања држали су инострани научни радници који су боравили у Београду као гости наших научних институција (Српска академија наука и уметности, Институт за електрохемију ИХТМ, Центар за хемијске изворе струје).

Поред тога чланови Електрохемијске секције су у знатном броју учествовали на пленарним предавањима Српског хемијског друштва, која су држали истакнути инострани електрохемичари. Српско хемијско друштво је организовало три таква предавања, и то:

9. априла 1979., Др Лав Исaiјевич Кришталик, Институт за електрохемију Академије наука СССР, Москва, СССР: „Механизам елементарног акта преноса протона“,

15. јуна 1979., prof. Patrizio Gallone, Универзитет у Ђенови, Ђенова, Италија: „Развој активираних титанских анода и консеквенце за хлор-алкално инжењерство: историјски приказ“

5. јула 1979., Dr Roger Parsons, Лабораторија за електрохемију граница фаза Националног центра за научна истраживања, Белви, Француска: „Електрични двослој на граници теч-но-чврсти“.

Активност чланова Електрохемијске секције у протеклој години испољена је и у учествовању на електрохемијским скуповима у земљи.

У Дубровнику од 4. до 9. јуна 1979. год. одржан је VI југословенски симпозијум о електрохемији у организацији Комисије за електрохемију Уније хемијских друштава Југославије и електрохемичара из СР Босне и Херцеговине. На овом симпозијуму је учествовао знатан број чланова Електрохемијске секције са 30 саопштења и 2 пленарна предавања.

У Љубљани од 23. до 25. октобра 1979. одржан је III симпозијум о хемијским изворима струје, на коме је такође учествовао знатан број чланова Електрохемијске секције са 19 саопштења и 2 пленарна предавања.

На састанку одржаном 6. децембра 1979. Секција је изабрала проф. др инж. Драгутина Дражића за делегата за рад у Комисији Уније хемијских друштава Југославије.

На основу изнетих података може се оценити да је Електрохемијска секција у протеклој години успешно обавила свој задатак и да су њени чланови веома активно учествовали на електрохемијским скуповима у земљи.

У току 1978. и 1979. радом Секције руководили су *Иван Дорословачки*, дипл. инж., саветник Центра за хемијске изворе струје у Београду, као председник и др инж. *Вера Дражић*, доцент Технолошко-металуршког факултета у Београду као секретара.

На годишњем састанку Секције, одржаном 20. децембра 1979. године, после поднетог годишњег извештаја дата је разрешница досадашњем руководству Секције и за следећи период изабрано је поново исто руководство.

Спектрохемијска секција

Рад Спектрохемијске секције СХД у протеклој години обухватао је следеће актив
1. Секција је одржала неколико својих предавања на којима су саопштене и дискутоване следеће теме:

I — Др Ержебет Андраши, научни сарадник Универзитета Етвеш Лоранд из Будимпеште, под насловом: „Испитивања са шупљом катодом као спектрохемијским извором“. Предавање је одржано 24. V 1979. Присутно 16 чланова Секције

II — Др Карољ Цимер, ред. професор Универзитета у Будимпешти: „Примена спектрохемијских метода за идентификацију археолошких налаза“. Предавање одржано 24. IX 1979. Присутно 18 чланова.

III — Кристијан Аренс, научни сарадник Института за реакторске материјале из Јулиха: „Истраживања електричног лука у графитном цилиндру“. Предавање одржано 1. X 1979. Присутна 22 члана.

V — Др Слободан Ристић, ванр. проф. ПМФ у Београду: „Спектралноаналитичка терминологија и номенклатура. Предавање одржано 22. XII 1979. Присутно 18 чланова.

2. Формиран је Реакциони одбор у саставу: Др Слободан Ристић, Др Момир Маринковић, Др Србобран Рајић и Др Јелисавета Баранац, са задатком да прикупи, обезбеди и реализује штампање Зборника радова са VII југословенског саветовања „Општа и примењена спектроскопије“ одржаног у Нишу, септембра 1978. године.

3. У оквиру Секције и уз финансијска средства РЗНС (уговор бр. 19421/1 за 1978. год.) издате су две значајне интерне публикације:

I. „Енглеско-хрватско-словеначко-српскохрватско-македонски речник значајних термина у молекулској спектроскопији“, Београд 1978, 114 страница. На овој публикацији сарађивали су: Др Л. Коломбо, Др Т. Цвишаш, Др З. Мешић, Др М. Павловић, Др Х. Ванчик, Др Д. Хаџи, Др С. Детони, Др С. Ристић, Др С. Пешић, Др И. Петров и Др Б. Шоптрајанов. Овај Речник покрива четири југословенска говорна подручја и доприноси њиховом повезивању. Изрази из овог Речника предлажу се Унији хемијских друштава Југославије за југословенску терминологију из ове уже области спектроскопије. Она представља превод „Multilingual Dictionary of Important Terms in Molecular Spectroscopy“, издање (N. R. C. S., Ottawa, 1966), како је наведено у предговору.

II. Др Слободан Ристић, ванр. проф. ПМФ у Београду: „Спектралноаналитичка терминологија и номенклатура за српскохрватско говорно подручје“, Београд, 1979. Књига I, 209 страница; Књига II, 103 странице.

Ова обимна термилошка грађа обухвата преко шест стотина појмова из најшире области науке о спектрима одн. спектралне анализе са одговарајућим дефиницијама и сажетим тумачењем. Поред тога, што је врло значајно, учињено је њихово повезивање и усавршавање на интернационалним концепцијама и терминима који су дати у виду посебно

сређених регистара (Књига II) за четири светска језика, (поред српскохрватског) којим омогућају коришћење ове публикације као спектро-терминолошког речника за те језике.

На Годишњој скупштини секције одржаној 22. XI 1979 усвојени су следећи закључци:

1. а) да се предложи СХД да се огласи у Политици за предавања која организује Секција дају бар за целу Републику, а не само за београдско издање, или ако је то финансијски неизводљиво, да се бар подружнице писмено раније обавесте о предавањима;

б) да се организују предавања из разних области спектрохемије;

в) да се покуша са организацијом спектрохемијских саветовања на нивоу Републике; уколико постоје материјална средства. У том циљу ићи на конкурс РЗНС преко СХД. Уколико је претходно неостварљиво, треба интензивно помоћи организацију VIII југословенског саветовања делегирањем неких чланова бившег Организационог одбора у следећи, али преко Комисије за спектрохемију Уније хемијских друштава Југославије.

г) да се учини што више на међурепубличком повезивању у разним областима спектрохемије.

2. За председника Секције у наредном периоду изабрана је Др *Дамјана Вукановић*, доцент Технолошко-металуршког факултета. За секретара је изабран *Драгиша Ђиридоновић*, дипл. физ. хем., сарадник Института за физичку хемију Природноматематичког факултета у Београду.

3. За делегата Секције при Комисији за спектрохемију Уније хемијских друштава Југославије изабран је Др Бошко Павловић, професор Технолошкометалуршког факултета.

4. Скупштина Секције је одлучила да предложи Управи СХД:

а) поводом двадесетогодишњице Спектрохемијске секције прогласи Др Слободан Ристић, ванр. проф. ПМФ у Београду доживотним почасним председником Секције;

б) Dr Tibor Török буде изабран за почасног члана СХД;

в) Dr Karoly Zimmer такође буде изабран за почасног члана СХД.

г) да се преко СХД конкурише код РЗНС за доделу средстава за штампање „Спектрохемијске терминологије и номенклатуре“ као и Речника за молекулску спектроскопију.

д) да се преко СХД код РЗНС конкурише за доделу средстава за позивање познатих научних радника-спектрохемичара који би у оквиру Секције и СХД одржали предавања и консултације са заинтересованим члановима Секције. Предлаже се позивање:

— Проф. др К. Ј. Зилберштеина из Лењинграда, СССР, Хемијскотехнолошки факултет,

— Проф. др Б. В. Љвов, Москва, СССР и

— Prof. dr J. Robin, Гренобл, Француска, I. N. S. A.

Секција за аналитичку хемију

Годишњој скупштини Аналитичке секције присуствовало је 13 чланова.

Управа Аналитичке секције СХД у протеклом периоду радила је у саставу: председник Др Тибор Пастор, доцент ПМФ у Београду и секретар Мр Војка Антонијевић, асистент ПМФ у Београду.

У протеклом периоду активност Аналитичке секције и њених чланова испољена је у следећим облицима:

I Предавање:

1. На 43. састанку Аналитичке секције одржаном 11. октобра 1979. године Др Димитрије Стојановић, научни сарадник ИНЕП-а, Земун, одржао је предавање са насловом: „Проучавање „releasing“ ефекта методом атомско-апсорпционе „ослобађајуће“ инхибиторске титрације“. Предавању је присуствовало 20 чланова секције. После предавања развила се жива дискусија у вези изложених резултата, о могућностима и о перспективи ове интересантне методе.

2. На 44. састанку секције одржаном 13. децембра 1979. године, Мр Емил Милосављевић, асистент ПМФ у Београду одржао је предавање под насловом: „Двофазни пуферски системи“. Састанку је присуствовало 13 чланова Секције. После предавања вођена је интересантна дискусија. Истакнуто је у дискусији да о могућностима и о перспективи ове интересантне области Е. Милосављевић одржи још једно предавање.

II Научни скупови:

Чланови Аналитичке секције учествовали су раду научног скупа: Југословенски конгрес за хемију и хемијску технологију (VI југословенски конгрес за чисту и примењену хемију).

На 45. седници Аналитичке секције после дуже дискусије за заслужног члана Српског хемијског друштва предложен је Др Момир Јовановић, професор Технолошко-металуршког факултета у Београду.

На Годишњој скупштини је предложено да у интересу што бољег обавештавања чланова и активирања рада Секције, као и Друштва, неопходно је у што краћем року средити спискове чланова Друштва. Предложено је, такође да се саставци Секције одржавају не само на ПМФ и ТМФ, већ и у институтима и предузећима.

За председника Секције поново је изабран Др *Тибор Пасјор*, а за секретара Мр *Били Милосаљевић*, асистент ПМФ у Београду.

Секција за текстилну хемију и технологију

У току протекле године Секција за текстилну хемију и технологију одржала је три састанка на којима су расправљана текућа питања у вези учествовања чланова на појединим скуповима и организације предавања.

На саветовању у Новом Саду саопштено је 5 радова.

Секција је организовала предавање Dr I. Holme, Textile Industries Department — Leeds University, Енглеска, са следећим темама:

1. Ваљање — филцовање вуненог материјала, 5. XI 1979.

2. Каландрирање тканине, 6. XI 1979.

3. Обрада вунених тканина у воденој средини, 7. XI 1979.

На овим предавањима присуствовало је 25 чланова секције, од којих је већи број учествовао у дискусији.

Председник Секције је *Васа Мијовић*, доцент ТМФ у Београду.

Секција за керамику

На годишњој скупштини децембра 1978. године изабрана је Управа Секције: којој је стављено у задатак да пронађе форме рада које би на најпогоднији начин обезбедиле масовнији и плоднији рад Секције.

Наиме, иако је Секција за керамику једна од најактивнијих секција СХД, ипак је запажено да у последњим годинама југословенска стручна удружења радних организација, прихватајући систем рада који годинама упражњава Секција и који се показао веома погодним за практично аматерски рад Секције, почињу да рад Секције потискују. Заправо, као што је констатовано на Скупштини, радне организације, односно матичне куће чланова наше Секције, наилазе на доста потешкоћа и нерадо омогућују члановима Секције да се масовније ангажују у раду Секције и практично делегирају представничке својих радних организација, тако да упрок жеље и добре воље чланова Секције да својим радом допринесу афирмацији Секције, и уопште Друштву, то нису у могућности.

Мислимо да није на одмет нагласити да практично највећи број чланова Секције потиче из керамичких центара из унутрашњости (Краљево, Аранђеловац, Младеновац, Ниш и др.), па окупљање ових чланова чини одређене потешкоће у радним организацијама због одласка већег броја људства на састанке Секција. Слика о овој појави се може добити из података о броју присутних чланова на радним састанцима Секције у Аранђеловцу, Краљеву, Поповцу и др., у поређењу са посећеношћу радних саставака ван ових центара, о чему се мора и даље водити рачуна при конципирању будућег рада Секције.

Такође је нови моменат — формирање посебног Хемијског друштва Војводине; што је условило повлачење извесног броја веома активних чланова Секције у новоформирано Хемијско друштво Војводине.

Узевши у обзир напред наведено, Управа секције је направила план рада за 1979. годину који би својом реализацијом требало у знатној мери да пружи помоћ члановима Секције у њиховом свакодневном стручном раду.

У том циљу Управа је планирала три радна састанка који треба тако да буду решени да се не покlope са предвиђеним стручним манифестацијама у области керамике или уопште науке о материјалима, односно предвиђени су радни састанци:

— јуни 1979. године, у Младеновцу

— октобар 1979. године у Новом Поповцу, и

— децембар 1979. године у Београду.

У међувремену се морало одустати од радног састанка предвиђеног за октобар 1979. године и померити га за 1980. годину, због новог момента везаног за организацију. Сличне позијума о адитивима у Сплиту 20—23. X 1979. године, што се тематски и временски по-

уклопио са предвиђеним састанком у Новом Поповцу, тако да су одржана два радна састанка Секције:

I радни састанак је одржан 13. IV 1979. године на Радничком универзитету у Младеновцу.

Састанак је организован у сарадњи са радном организацијом „Керамика“ — Младеновац и окупио је веома велики број врских стручњака из области грађевинске керамике из целе земље, јер је, поред осталог, третирао веома актуелну и интересантну проблематику из области грађевинске керамике и ново решење је у области печења керамичких производа у циљу смањења губитка топлоте специфичним вођењем пламена у тунелским пећима.

Састанку је присуствовало 110 чланова Секције и представника радних организација. На састанку су одржана три појединачна стручна реферата (1, 2 и 3) и циклус предавања представника немачке фирме А. Hässler (4):

1. „Глазуре за санитарну керамику“ — Р. Пешић, дипл. инж., „Керамика“, Младеновац,
2. „Утицај додатака на седиментацију глазурне суспензије за керамичке плочице“ — Б. Пуњек, дипл. инж., „Загорна“, Ведековчина,
3. „Примена стакла у процесу синтеровања грађевинске керамике“ — С. Ђорђевић, дипл. инж., Грађевински факултет, Ниш, Др Б. Живановић, Технолошки факултет, Нови Сад,
4. „Савремено техничко-технолошко решење рада тунелских пећи“ — А. Hässler, Западна Немачка.

Током рада, а нарочито после четвртог реферата развила се изузетно интересантна и плодна дискусија која је допринела формирању закључака о корисности реферата везаних за мање технолошке захвате у укупној оптимизацији технолошког процеса.

II радни састанак — одржан је 21. XII 1979. године на Технолошко-металуршком факултету у Београду.

Састанку су присуствовала 23 члана Секције, а реферати су углавном били посвећени решавању неких кључних момената из области фундаменталне науке са акцентом у правцу разјашњења неких интересантних запажања у свету и код нас:

1. „Корелација између параметара синтеровања и количине створеног једињења при реакционом синтеровању ортогитаната цинка“ — Др Љ. Костић-Гвозденовић, ТМФ, Београд.
2. „Испитивање ЕИР методом образовања дефеката код MgO подвргнутом дезинтеграционом разарању“ — Др Д. Ускоковић и група сарадника САНУ и АН СССР.
3. „Синтеровање у присуству течне фазе“ — Др С. Пејовић, Институт „Јозеф Стефан“, Љубљана.
4. „Синтеровање чврстих раствора — Si_3N_4 “, Др С. Бошковић и група сарадника, Институт „Борис Кидрич“, Винча.

У оквиру рада 1979. године чланови Секције су својим ангажовањем омогућили организацију и рад два саветовања из области материјала:

1. IV југословенско-немачки митинг о савременим материјалима.

Митинг је одржан у Аранђеловцу 3. 4. и 5. октобра 1979. У току та три дана саопштена су 24 рада, развијена веома корисна дискусија и начињен план о даљој сарадњи. Учествовало је око 40 стручњака од чега 16 из Немачке.

2. Саветовање о енергији о керамици у организацији са југословенском Привредном комором и Вишом технолошком школом у Аранђеловцу.

Саветовање је одржано у Аранђеловцу 11. и 12. децембра 1979. године. У оквиру саветовања одржана су два пленарна предавања и два реферата, а организована је и посета радној организацији ИЕП-Аранђеловац. Учествовало је око 60 стручњака из радних организација индустрије неметала.

Поред организовања наведених стручних састанака Управа Секције показала је изузетну активност и ангажованост у низу других делатности у складу са закључцима Скупштине и планом рада за 1979. годину. Навешћемо само најбитније:

1. Ради бољег увида у активно чланство Секције извршена је ревизија адреса чланова Секције, а тим да ова проблематика остаје увек актуелна, јер се повремено јављају интервенције чланова Секције да не добијају обавештења о стручним састанцима Секције. Из тог разлога ће се код израде дефинитивних спискова водити рачуна о остављању простора о промени адресе чланова.
2. Направљен је предлог додатне картице о чланству у Секцији у којој би се налазио низ података о активности чланова Секције.
3. У циљу пружања помоћи члановима Секције и њиховим радним организацијама у свакодневном послу и научно-истраживачком раду, начињен је предлог каталога о стручним часописима из области керамике у ширем смислу речи са подацима о томовима, годишту, бројевима, уз напомену о евентуалном недостатку појединих бројева, затим, адресом радне организације која их поседује и сл. У првом моменту је начињен преглед о публикацијама

у Србији, а на последњем састанку Управе донета је одлука да се каталог прошири и на остале републике.

4. Један од најактуелнијих проблема у индустрији керамике је питање домаћих сировина. Овом питању посвећени су бројни семинари, научни скупови, радни састанци привредних организација и сл. и као резултат свега имамо низ хаотичних информација о лежиштима, а често веома дефицитарних сировина.

Да би се на неки начин искористио бројни, обрађен материјал, Управа Секције је одлучила да приступи изради СИРОВИНСКОГ ЛИСТА у који ће моћи постепено да се унесе подаци путем којих ће се извршити карактеризација керамичких сировина по питању структуре, хемијског састава, физичко-механичких, термичких и осталих особина, као и по питању резерви, хомогености лежишта и слично.

Сматрамо да ће израда овог материјала бити од изузетног значаја за керамичку индустрију наше земље и да ћемо наићи на подршку низа радних организација којима је ово један од актуелних проблема.

Како израда каталога о публикацијама и сировинског листа захтева знатнија финансијска средства, то се Управа Секције обратила за помоћ Југословенској привредној комори и Привредној комори Србије и спремни су на сарадњу по овом питању и на извесну финансијску помоћ у циљу реализације ових послова.

5. Управа Секције која је у 1979. години одржала шест састанака, на последња два састанка разматрала је основну концепцију о организовању I југословенског симпозијума о керамици у организацији Српског хемијског друштва, јануара 1981. године. У складу са потребама везаним за организацију овог симпозијума, Управа је разматрала предлоге за чланове Научног и Организационог одбора и подноси ис Скупштини на усвајање.

6. У вези са писмом секретара СХД Управа је делегирала секретара Секције за керамику, Љ. Вулићевић, за Комисију Уније хемијских друштава Југославије.

7. У оквиру анализе рада Секције у протеклом периоду и ранијих година Управа Секције разматрала је захтев Управног одбора СХД о изради предлога Комисији за јавна признања Управе СХД.

Разматрајући уобичајене пропозиције о почасним и заслужним члановима Српског хемијског друштва Управа Секције за керамику је донела одлуку да Скупштини Секције предложи да се за заслужног члана Српског хемијског друштва предложи Љиљана Вулићевић. Образложење: Другарица Љиљана Вулићевић, професор Више технолошке школе у Аранђеловцу, је дугогодишњи активан члан Српског хемијског друштва и Секције за керамику од њеног оснивања.

У оквиру стручног рада Секције одржала је три пленарна предавања из проблематике примене ватросталног материјала у индустрији грађевинске грађе и цемента (Краљево 1968, Аранђеловац 1969 и Беоцин 1975) и већи број реферата на радним састанцима Секције.

Од 1968. године перманентно је бирана за члана Управе Секције, као један од најактивнијих чланова Секције. Годишама је организовала радне састанке у Аранђеловцу, Новом Поповцу, Краљеву, Младеновцу, Беочину и др. при чему су ти састанци према документацији изузетно посећивани. Често је број присутних чланова износио 100, 120, што се може сматрати изузетним успехом Секције којем је одређен допринос, свакако дала и Љ. Вулићевић као организатор тих састанака. На тим састанцима редовно се као предавачи секције налазе и наши чланови из других република, тако да је остварена сарадња са низом Института и радних организација из Словеније, Босне, Хрватске и Македоније.

Председник Секције је Тома Јанаћковић, професор ТМФ у Београду.

Секција за хемијско инжењерство

Рад Секције за хемијско инжењерство у протеклом времену био је вишеструк, због манифестација везаних за хемијско инжењерство:

1. VI југословенски конгрес за чисту и примењену хемију, Секција за хемијско инжењерство. Знатан број чланова је узео активног учешћа на овој манифестацији која је носила и печат хемијског инжењерства, на заузимање представника Секције.

2. Организација II југословенског симпозијума за хемијско инжењерство који ће се одржати током Саветовања Српског хемијског друштва у јануару 1980. године. О овом обимном раду поднеће председник Организационог одбора Симпозијума, проф. М. Митровић, посебан извештај.

3. Секција је одржала састанак на коме су изложили своја предавања:

а) Доц. Александар Јаковенко, доцент Дњепропетровског универзитета: „Нестационарно струјање нењутновских течности у каналима“;

б) Проф. др С. Кончар-Ђурђевић, проф. Б. Ђурђевић и доц. др А. Тасић, Технолошко-металуршки факултет у Баограду: „Предлог неких важнијих симбола хемијског инжењерства“.

4. При Секцији за хемијско инжењерство ради Радна група за симболе и терминологију хемијског инжењерства; она је показала знатну активност на овоме пољу. Подела је и умножене предлоге симбола који поред чисто хемијско-инжењерских обухватају и симболе техничких грана којима се хемијско инжењерство служи.

Мањи број састанака ове године је везан за ангажовање чланова за горе наведене две велике манифестације хемијског инжењерства у нашој средини.

Председник Секције је *Слободан Кончар-Ђурђевић*, професор ТМФ у Београду.

Секција за органску хемију

Активност Секције за органску хемију у 1979. години, као и ранијих година, одвијала су се кроз пленарна предавања у оквиру СХД, секцијска предавања, учешће на научним скуповима, размени посета и предавања њених чланова у подружницама.

У 1979. години одржана су следећа пленарна предавања с темама из органске хемије:

1. Др Милан Ускоковић, Институт Hoffmann-La Roche, САД тема: „Регноселективност и стереоселективност адиције нитрона на олефине. Примена у синтези природних производа“,
2. Др Kurt Schaffner, Институт Макс Планк, СР Немачка, тема „Реакциони механизми при фотохемији незасићених кетона“,
3. Др Момчило Миљковић, Пенсилванијски државни универзитет, САД, тема: „Стереоселективна синтеза макролидних антибиотика“,
4. Др Лоранд Фаркаш, Институт Мађарске академије наука, тема: „Неки спекти хемије природних производа у Мађарској“.

У току 1979. године одржана су и следећа секцијска предавања с темама из органске хемије:

1. Др Rose Agnes Jacquesy, Универзитет у Поатијеу, Француска, тема: „Суперкиселине као ново средство у органској хемији“,
2. Др Barbara Verges, Технички универзитет у Будимпешти, Мађарска, тема: „Синтеза флаванонидних гликозида“,
3. Др Janos Sterelisky, Технички универзитет у Будимпешти, Мађарска, тема: „Синтеза супституисаних флавана“.

У току 1979. године, поред наведених предавача, чланове Секције за органску хемију посетили је још неколико страних научника и са нашим члановима водило стручне разговоре.

Значајна је активност чланова секције за органску хемију и у помоћи подружницама СХД. Ова помоћ огледала се у већем броју предавања (9) наших чланова у Подружницама с темама из органске хемије.

Председник Секције је *Живорад Чековић*, професор ПМФ у Београду.

Секција за хемију и технологију макромолекула

Секција за хемију и технологију макромолекула СХД одржала је у току 1979. године два састанка и то:

1. 29. октобра 1979. године пленарно предавање Prof. dr Gerhard Luft, Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule, Darmstadt: „О синтези полиетилена при високим притисцима“ — присутно око 20 слушалаца.

2. 10. децембар 1979. године, предавање Др Петра Дворнића, сарадника Института за хемију, технологију и металургију, Београд: „Синтеза и карактеризација алтернирајућих силарилен-силоксанских полимера“.

У оквиру овог састанка, који је представљао и годишњи састанак Секције, на предлог досадашњег председника Секције, који је председавао Секцији у току протеклих 9 година од њеног оснивања, изабран је за новог председника Секције Др *Слободан Јовановић*, ванредни професор ТМФ у Београду, а за секретара Секције, уместо ранијег секретара Др Вере Вађел, Др *Јованка Филиповић*, доцент ТМФ.

На састанку су исто тако за делегата СХД у Комисији за макромолекуле Уније хемијских друштава Југославије предложени Др М. Јаћковић, Др С. Јовановић и Др Ј. Величковић, који су то и до сада били.

Састанку је присуствовало око 30 чланова Секције. У дискусији је истакнуто да је нешто мањи број састанака у току 1979. године резултат већег броја манифестација из ове области у земљи и у иностранству, на којима су многи чланови активно учествовали.

Секција за хемију и технолозију ржане

(Секција је заједничка са хемијским друштвом Војводине и њено седиште је у Новом Саду)

Чланови Управе Секције за хемију и технолозију ржане у саставу: Др Делимир Шулић, ред. професор, председник, Др Мирјана Војновић, доцент потпредседник и Љубо Врачар, дипл. инж. секретар, подносе следећи извештај о раду Секције за 1979. годину.

Секција је у току 1979. године одржала неколико стручних састанака као и консултација са прехранбеном индустријом САП Војводине (Кулпин, Нови Сад, Флора, Бечеј, Млекара Суботица итд.) и уже Србије (Вино Жупа, Александровац, Таково, Горњи Милановац и др.) при чему је дошла до изражаја жеља за ужу сарадњу и формирање подсекција.

Крајем године Секција је организовала пленарно предавање које је одржао Др Владимир Ковач, научни сарадник Института за микробиолошке процесе и примењену хемију Технолошког факултета у Новом Саду, под називом „полифенолоксидазе у технолозији вина“. Планирано предавање је присуствовало више од 30 слушалаца са научних институција и индустрије при чему се развила веома жива дискусија на високом стручном и научном нивоу. Како изложена проблематика третира не само технолошке него и биохемијске проблеме, то је договорено да се у будуће слична предавања организују заједнички са биохемијском секцијом. Предавање је било најављено и у дневној штампи.

У плану рада Секције за следећу годину Управа Секције предвиђа да организује погодно оваквих интердисциплинарних предавања.

Секција за хемију и технолозију коже

Секција за хемију и технолозију коже оформљена је на Скупштини СХД јануара 1979. год. У току 1979. год. секција је:

- а) окупљала нове чланове из организација кожарско-прерађивачке гране и остале чланове, заинтересоване за рад секција;
- б) припремала саопштења и истраживања из актуелне проблематике ове гране;
- в) тражила путеве сарадње са организацијама и удружењима из гране.

Под а) Секција данас броји 12 чланова а отворена је свим члановима СХД који желе да узму учешће у раду секције и другим лицима која се баве овом проблематиком,

Под б) Одржана су следећа саопштења на секцији

„Прилаз пречишћавању отпадних вода у индустрији коже“ — Живојин Мирчић, дипл. инж., Институт за кожу и обућу — I.XI 1979.

„Груписање операција у индустрији коже и обуће“ — Др Миливоје Бутарски, Виша техничка школа, Београд.

Пријављена су саопштења за наредну годину: „Упоредна анализа коришћења конзервисаних и свежих кожа у процесу“ — Александар Борђевић, дипл. инж., Фабрика кожа Филип Кљајић, Београд, „О природи утицаја Na_2S при лужењу сирових кожа“ (група аутора).

Под в) Секција је мишљења да није било погодно да се на почетку рада обраћа организацијама ове нискоакумулативне гране са споразумима, а да би било потребно да се са стручним удружењима оствари сарадња и допуњује стручни рад удружења научним радом секција, и да се о томе оствари и договор.

Председник Секције је *Михаило Михаиловић*, професор Више техничке школе у Београду.

У току протекле године, запажена је била акција групе ентузијаста која је организовала циклус од 7 предавања у оквиру *Семинара из швајцарске хемије*. Обрађене су следеће теме:

13. IV 1979. — Др Иван Јурањић: „Семиемпиријска молекулско-орбитална израчунавања у хемији“;
24. IV 1979. — Др Иван Гутман: „О једноставним квантно-хемијским методама“;
15. V 1979. — Др Иван Гутман: „Примена Hückel-ове молекулско-орбиталне методе“;
29. V 1979. — Др Иван Божовић: „Квантна теорија и симетрија полимера“;
24. X 1979. — Др Миљенко Перић: „Колико могу бити тачни квантно-хемијски рачуни“;
14. XI 1979. — Др Анте Граовац: „Електронска структура конјугираних полимера“;
12. XII 1979. — студ. магистр. Милан Мијић: „Jahn-Teller-ов ефекат код молекула“.

Сва предавања су била добро посвећена и пропраћена су живим дискусијама. Један од непосредних резултата ове активности јесте и предлог који се подноси данашњој скупштини да се у оквиру СХД формира секција за теоријску хемију.

БИБЛИОТЕКА СХД

Библиотека СХД има 16.716 свезака часописа. Од тога су приновљене у 1979. год. 473 свеске. Примљено је 68 наслова страних часописа и 13 наслова домаћих:

из Аргентине	1 наслов	из Мексика	1 наслов
из Аустрије	1 наслов	из Немачке Д. Р.	1 наслов
из Белгије	1 наслов	из Пакистана	2 наслова
из Бугарске	4 наслова	из Пољске	9 наслова
из Венецуеле	1 наслов	из Румуније	2 наслова
из Грчке	1 наслов	из САД	9 наслова
из Енглеске	4 наслова	из СССР	6 наслова
из Индије	1 наслов	из Финске	1 наслов
из Јапана	10 наслова	из Француске	2 наслова
из Кине	1 наслов	из Чехословачке	4 наслова
из Мађарске	5 наслова	из Швајцарске	1 наслов

Свега 68 наслова

Библиотека има 665 књига од тога је у 1979. години приновљено 10 књига и то из СССР — 4 књиге, Чехословачке — 2 књиге, Јапана — 1 књига, Пољске — 1 књига, домаће — 2 књиге. Послати су подаци о приновљеним часописима Југословенском библиографском институту и Народној библиотеци СР Србије.

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 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, 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, D. STEFANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ,
D. ŠUNKO, P. TRPINAC, D. VITKORVIĆ et V. VUKANOVIĆ

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAAL, S. KONČAR-
ĐURĐEVIĆ, L.J. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ
M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠEĆERANOVIĆ, M. TENC-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

* <i>A. Ђелино, V. Терзмановић, M. Милосављевић, V. Вандел и Ђ. Петровић</i> : Иммобилизација глукoамилазе. II. Ковалентно везивање ензима за агарозу	71
* <i>O. П. Милић и M. T. Ненадовић</i> : Хемичка конзервација светлосне енергије. Фотокаталитичка производња водоника у осветљеним растворима профлавина и метил виологена	77
* <i>S. Лазич, Ж. Вуковић и П. В. Мелихов</i> : Самодифузија у микрокристалима баријум-карбоната у којима су присутни дефекти раста	85
* <i>E. Ф. Чавич, O. В. Селакoвић и M. P. Јовановић</i> : Ефекти старења Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃ катализатора	91
<i>M. В. Војновић и O. Ж. Павловић</i> : Порозне електроде са CuO за нове електрохемијске изворе енергије	97
<i>S. N. Рађајски и Ђ. M. Петровић-Ђаков</i> : Прилог проучавању растворљивости ергостерола и његових естера у органским растварачима	105
<i>S. N. Рађајски и Ђ. M. Петровић-Ђаков</i> : Енталпије растварања ергостерола и његових естера при бесконачном разблажењу у бензолу, циклохексану и смешама	113
<i>M. S. Јовановић, B. Д. Вучуровић, Љ. M. Анђелић, Љ. Аранђеловић и J. Бурич</i> : Нов прилаз одређивању карбоната и бикарбоната појединачно и у смеси	119
<i>Н. M. Нововић-Симоновић и П. П. Видојевић</i> : Дилатометријско одређивање количине заосталог аустенита у структури закаљених челика (белешка)	127
* <i>S. P. Вељковић</i> : Нуклеарне трансформације и корелациони ефекти у чврстим телима (белешка)	131
Извештај о раду СХД у 1979. години	135

* На страном језику

CORNELL
UNIVERSITY

CONTENTS

<i>A. Đelino, V. Terzmannović, M. Milosavljević, V. Vandel, and Đ. Petrović</i> : Immobilization of glucoamylase. II. Covalent bonding of the enzyme to agarose	71
<i>O. P. Milić and M. T. Nenadović</i> : Chemical storage of light energy. Photocatalytic generation of hydrogen from illuminated proflavin — methyl viologen aqueous solution	77
<i>S. Lazic, Ž. Vuković, and P. V. Melikhov</i> : Self-diffusion in barium carbonate microcrystals with growth defects	85
<i>E. F. Čavčić, O. V. Selaković, and M. R. Jovanović</i> : Ageing effects of a Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃ catalyst	91
* <i>M. V. Vojnović and O. Ž. Pavlović</i> : Porous electrodes with CuO for use in new electrochemical power sources	97
* <i>S. N. Rađajski and Đ. Petrović-Dakov</i> : On the solubility of ergosterol and ergosteryl esters in organic solvents	105
* <i>S. N. Rađajski and Đ. Petrović-Dakov</i> : Enthalpies of solution of ergosterol and ergosteryl esters in benzene, cyclohexane, and their mixtures at infinite dilution	113
* <i>M. S. Jovanović, B. D. Vučurović, Lj. M. Anđelić, Lj. Aranđelović, and J. Burić</i> : A new approach to the determination of carbonates and bicarbonates, single or admixed	119
* <i>N. M. Novović-Simović and N. P. Vidojević</i> : Dilatometric determination of the amount of retained austenite in the structure of quenched steels (Note)	127
<i>S. R. Veļković</i> : Nuclear transformations and correlation effects in solids (Note)	131
* <i>The Serbian Chemical Society</i> : Annual Report for 1979	135

* In Serbo-Creatian with English abstracts

Suppl. 33
D
'77

GHXBAX 45 (6) 159—219 (1980)
YU-ISSN 0017—0114

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA
ГЛАСНИК
ХЕМИЈСКО ГРУШТВА
BULLETIN БЕОГРАД
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
БЕОГРАД

КЊИГА 45 VOLUME СВЕСКА 6 NO

Suppl. 33
PHYSICAL SCIENCE
DEC 11 1980
LIBRARY



БЕОГРАД
1980

Гласник Хемичког друштва Београд је гласило Српског хемичког 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 широкостава 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 Рибњикар, 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 600,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЕЈАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ,
В. МИЋОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Б. СТЕФАНОВИЋ,
М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРИПАЊИЋ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Ј. ЛОРЕНЦИ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СГОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНИЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАП и В. ШВЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемичко друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11001 Београд

FORMATION OF CYCLIC ETHERS FROM THE DIASTEREOMERS OF
2,7-DIMETHYLOCTANE-3,6-DIOL

MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ*, JOVAN BOŠNJAK, and ŽIVORAD ČEKOVIĆ

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

(Received 17 April 1980)

The diastereomeric (*meso* and *dl*) 2,7-dimethyloctane-3,6-diols and their dimethyl acrylate esters were subjected to reactions which are known to effect ether ring closure of 1,4-diols. The results obtained show that, depending upon the reagents used, different reaction mechanisms are involved, i.e. that intramolecular cyclization (and other reactions) may proceed by nucleophilic S_N2 substitutions (with inversion(s) of configuration) or *via* carbonium ion intermediates (non-stereoselectively and partly with rearrangement). The *cis-trans* stereochemistry of the diastereomeric 2,5-diisopropyltetrahydrofurans, obtained as major cyclization products, has been determined mainly by the use of ^{13}C n.m.r. spectroscopy (also in combination with 1H n.m.r. data).

Pursuing our studies on the stereochemistry of 1,4-diol cyclization¹, we have now investigated the eliminative ring closure reactions of the diastereomeric 2,7-dimethyloctane-3,6-diols (**2m**) and (**2r**) and their dimethyl acrylate esters (**8m**) and (**8r**). These two saturated diols were obtained (Scheme 1) by catalytic hydrogenation of the corresponding acetylenic diols (**1m**) and (**1r**), which were in turn prepared from ethylmagnesium bromide, acetylene and isobutyraldehyde, followed by fractional crystallization^{2,3}. Since stereochemically defined substrates were required, the configurations of the diastereomeric 2,7-dimethyl-4-octyne-3,6-diols were determined by X-ray diffraction analysis**, whereby the diol of m. p. 69–70° was found to have the *meso*, i.e. *R,S* configuration (**1m**) at its asymmetric centres, and the diol of higher m. p. (108–109°) — the *dl*, i.e. *R,R* and *S,S* configuration (**1r**). Hence, the saturated diol, m. p. 127°, obtained from (**1m**), is also a *meso* compound (**2m**), and that of m. p. 81–82°, derived from (**1r**), is the *dl* diastereomer (**2r**).

RESULTS AND DISCUSSION

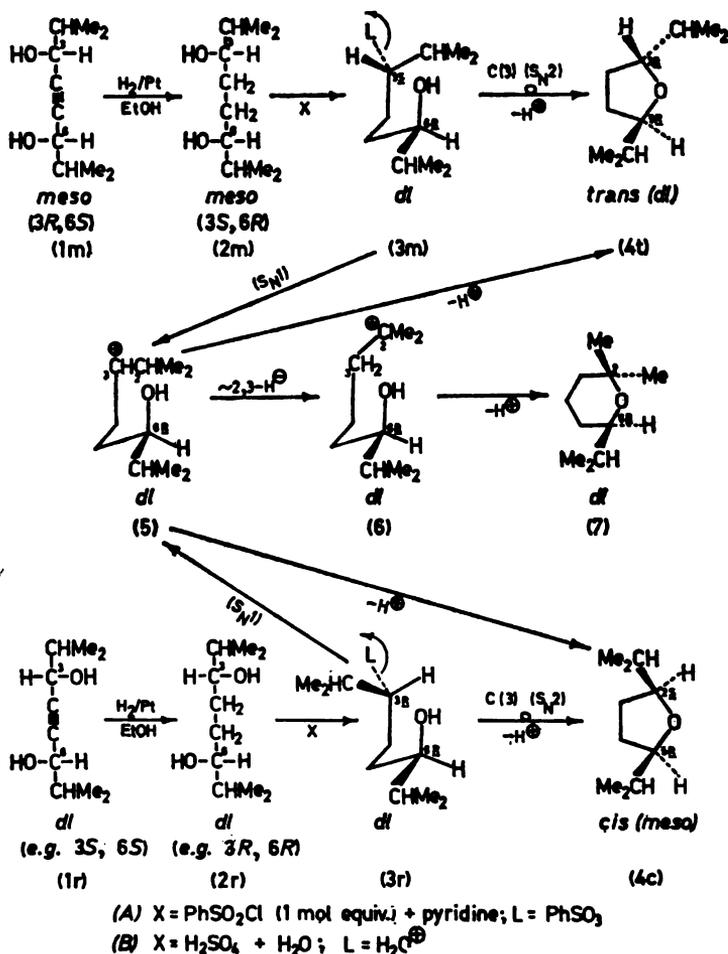
Cyclization reactions. — When the *meso*- and *dl*-diols (**2m**) and (**2r**) were treated with benzenesulphonyl chloride (1 mol-equivalent) in pyridine, under thermal conditions, they underwent stereoselective cyclization to give, with in-

* Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentaki trg 16, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

** A. T. McPhail *et al.*, to be published.

version of configuration at one chiral centre [e.g. C(3), Scheme 1], exclusively *dl-trans*- and *meso-cis*-2,5-diisopropyltetrahydrofuran (**4t**) and (**4c**), respectively, the yield of ring closure being in both cases 85–90%. These results correspond to those obtained previously with *meso*- and *dl*-hexane-2,5-diol¹, suggesting that in the intermediately formed (*in situ*) monobenzenesulphonate esters (**3m-A**) and (**3r-A**) the hydroxyl group attacks the asymmetric carbon containing the leaving group (L=PhSO₃) by an internal S_N2 displacement process.

On the other hand, when the diols (**2m**) and (**2r**) were subjected to the thermal action of aqueous 25% sulphuric acid (v/v) cyclodehydration in both cases afforded a 58:42 mixture of 2,5-diisopropyltetrahydrofuran (**4**) and of the rearranged six-membered cyclic ether, i.e. 2,2-dimethyl-6-isopropyltetrahydro-2*H*-pyran (**7**), in over 90% total yield; moreover, the five-membered cyclic ether (**4**) produced from both diols was not configurationally homogeneous, the *trans*/*cis* (i.e. **4t**/**4c**) ratio being 80:20 when the starting diol was *meso* (**2m**) and 22:78 when



Scheme 1

it was *dl* (**2r**). These results indicate that the acid-catalysed cyclization of diols (**2m**) and (**2r**) involves two mechanistic courses. One, stereoselective and without rearrangement, of the S_N2 type (as described above in the reaction with benzenesulphonyl chloride): (**2m**) \rightarrow (**3m-B**) \rightarrow (**4t**), and (**2r**) \rightarrow (**3r-B**) \rightarrow (**4c**); and the other, of the S_N1 type, proceeding via the secondary carbonium ion (**5**), which can be produced from both monoprotanated diols (**3m-B**) and (**3r-B**) and which either cyclizes nonstereoselectively affording a mixture of the diastereomeric ethers (**4t**) and (**4c**), or undergoes 1,2-hydride shift to give the more stable tertiary carbocation (**6**), this ion finally collapsing to the rearranged tetrahydropyran ether (**7**).

As reported previously¹, under similar acid-catalysed conditions, cyclization of the diastereomeric hexane-2,5-diols proceeded exclusively by internal S_N2 substitution, with stereoselective formation of *trans*-2,5-dimethyltetrahydrofuran from the *meso*-diol and the corresponding *cis*-ether from the *dl*-diol. This difference in behaviour is probably due to considerably larger steric effects in (**2**) (thus suppressing the internal S_N2 substitution), and to the easier formation (from **2** via **3-B**) and greater stability of the secondary 2,7-dimethyl-6-hydroxy-3-octyl cation (**5**), as compared to the, also secondary, 5-hydroxy-2-hexyl cation derived from hexane-2,5-diol. Similarly, 1,4-epoxide formation by treatment of the four pure diastereomers of 9,10,12-trihydroxystearic acid and of 9,12,13-trihydroxystearic acid with methanolic sulphuric acid was found to be stereoselective, involving an intramolecular S_N2 mechanism with inversion of configuration at the chiral centre attacked [C(9) in the former and C(12) in the latter trihydroxy acids]^{4,*}. In these cases, an intermediate secondary carbonium ion, at C(9) and C(12), respectively, would be destabilized by the hydroxyl group at the adjacent C-atom [C(10) and C(13), respectively]. An internal nucleophilic S_N2 displacement [of a protonated primary hydroxyl group at C(1) by a secondary hydroxyl group at C(4)], rather than a mechanism involving carbonium ions as intermediates, has also been proposed to account for the acid-catalysed ring closure (with aqueous 2N hydrochloric or sulphuric acid) of various polyols (mostly tetritols and pentitols)⁵. However, with increased stability of the (potential) carbocation derived (by loss of water) from a monoprotanated 1,4-diol, its intermediacy in the acid-catalysed ether-ring closure reaction may become important (as **5** produced from **2**; *vide supra* and Scheme 1) or even exclusive [the tertiary carbonium ion at C(4) responsible for complete racemization in the acidic (*p*-toluenesulphonic acid in benzene) cyclodehydration of (–)-(*S*)-4-methylhexane-1,4-diol to (±)-2-ethyl-2-methyltetrahydrofuran⁶; the secondary benzylic carbonium ions formed in the acid-catalysed cyclization (*p*-toluenesulphonic acid in chloroform) of 1-arylpentane-1,4-diols⁷].

When the *meso*- and *dl*-dimesylates (**8m**) and (**8r**), prepared from the corresponding diols (**2m**) and (**2r**), were subjected to hydrolytic decomposition in aqueous 2M sodium hydroxide at 100°, they both reacted in the same way (Scheme 2), affording a mixture of diolefins (**9**) and unsaturated rearranged tertiary alcohols (**10**), in a yield of about 70% and a **9/10** ratio of 43:57, whereby, according to ¹H n.m.r. analysis, the population of the Me₂C=CH- double bond was four times that of the rearranged H₂C=C(Me)-CH₂- double bond. The cyclic ethers (**4**) and (**7**) were formed in both cases only as minor products, in 8—7 and in about

* The isolated hydroxyl group being the attacking nucleophile, i.e. the 12-OH in the 9,10,12- and 9-OH in the 9,12,13-trihydroxystearic acid⁴.

yield, without formation of olefinic and/or rearranged products^{1,8}. This different behaviour is probably due again, as in the acid-catalysed reaction described above, to the difference in steric hindrance encountered in the course of S_N2 substitution processes, and to the difference in the ease of formation and stability of the (potential) intermediate carbocationic species derived from the corresponding starting diols, i.e. dimesylate esters.

Configurational assignment to the diastereomeric 2,5-diisopropyltetrahydrofurans (4t) and (4c). — Whereas the *cis-trans* isomers of 2-methyl-5-alkyl-, 2,5-diethyl- and 2,5-dipropyltetrahydrofurans are separable by gas chromatography, whereby the *cis*-isomers always have shorter retention times (on various columns)^{9,10}, in the case of 2,5-diisopropyltetrahydrofuran (4), because of practically identical gas-chromatographic retention times, the *trans*- and *cis*-diastereomers (4t) and (4c) could not be separated and therefore characterized in this way.

As in the ^1H n.m.r. spectra of other diastereomeric 2,5-dialkyl-tetrahydrofurans^{9-11,*}, the signal of the α -protons [on C(2) and C(5)], in the 3.5 ppm region, of the *trans*-isomer (4t) is displaced downfield with respect to that of the *cis*-ether (4c); but, because of the small position difference ($\Delta\delta$ about 0.06—0.07 ppm), these signals in a *cis-trans* mixture of (4) overlap and cannot be used to evaluate the relative amounts of (4c) and (4t). This, however, can be achieved by addition of a europium shift reagent, which causes the α -protons signal of the *cis*-isomer (4c) to be more strongly displaced downfield than that of the *trans*-ether (4t). The two diastereomers can also be differentiated by ^{13}C n.m.r. spectroscopy, whereby the signal of C(3)+C(4) in the *trans*-ether (4t) is displaced downfield by 1.3 ppm with respect to that of the *cis*-isomeric ether (4c)** (see Experimental). This corresponds to the difference in position of the same signal [C(3)+C(4)] in the ^{13}C n.m.r. spectra of *trans*- and *cis*-2,5-dimethyltetrahydrofuran ($\Delta\delta$ 1.1 ppm; see Experimental), the configurations of which were determined earlier by other methods^{9a,10b}, and also to the difference in position of the C(4) signal of *trans*- and *cis*-2-(acetoxymethyl)-5-*t*-butyltetrahydrofuran ($\Delta\delta$ 1.3 ppm)¹¹. Therefore, in this way, the *cis* and *trans* stereochemistry was actually assigned to the diastereomers (4c) and (4t) of 2,5-diisopropyltetrahydrofuran (4).

Acknowledgements. The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Republic Research Fund for financial support.

They also wish to thank Dr. H. Fuhrer, Ciba-Geigy Ltd., Basle, Switzerland, for the 100 and 360 MHz ^1H n.m.r. and the ^{13}C n.m.r. spectra.

EXPERIMENTAL***

Melting points are uncorrected. Gas chromatography: a Varian Aerograph instrument series 1200 (flame-ionization detector) was used for analytical work, and a Varian Aerograph instrument model A-700 (thermistor detector) for preparative purposes, with columns of Sil-

* The *trans*- and *cis*-isomers of 2-aryl-5-tetrahydrofuranols show a similar difference in the n.m.r. position of the H-C(2) signal¹².

** And the signal of C(2)+C(5) in (4t) is displaced upfield by about 0.1 ppm.

*** I.r. and ^1H n.m.r. spectra at 60 MHz were measured in the Laboratories for Instrumental Analysis of the Chemistry Department, Belgrade (direction Prof. D. Jeremić), and ^1H n.m.r. spectra at 100 and 360 MHz as well as ^{13}C n.m.r. spectra were recorded in the Central Function Research, Ciba-Geigy Ltd., Basle, Switzerland (direction Dr. H. Fuhrer). Elemental microanalyses were carried out in the Microanalytical Laboratory of the Chemistry Department, Belgrade (Dr R. Tasovac).

icone GE XE-60 and Carbowax 20M adsorbed on Chromosorb P or Chromosorb W (3% analytical, 10% preparative); carrier gas — H_2 and Ar; the temperature was programmed for analytical work. I.r. spectra: Perkin-Elmer Infracord instrument model 337. 1H n.m.r. spectra: Varian spectrometers A-60A (60 MHz), HA-100 and XL-100-15 (100 MHz), and Bruker HX-360 spectrometer (360 MHz); ^{13}C n.m.r. spectra: Varian spectrometer XL-100-15 (25.2 MHz) equipped with a Fourier transform accessory; chemical shifts are in δ ppm values, relative to tetramethylsilane as internal standard.

Preparation of meso- and dl-2,7-dimethyl-4-octyne-3,6-diol (1m) and (1r). — These diastereomeric diols were synthesized from acetylene, ethylmagnesium bromide and isobutyraldehyde, as described previously^{2,3}. By using 1.71 mol (123 g) of isobutyraldehyde, the acetylenic meso-diol (1m) was obtained in 17% yield (25 g), and the dl-diol (1r) in 21% yield (31 g). meso-(R,S)-2,7-Dimethyl-4-octyne-3,6-diol (1m), m.p. 69–70° (from benzene)^{2,3}; i.r. (KBr): ν_{max} . 3300, 2980, 2890, 1480, 1460, 1390, 1380, 1160, 1095, 1060, 1040, 1030, 970 cm^{-1} ; 1H n.m.r. (60 MHz, acetone- d_6): δ 4.18 (2 H, d, J 4 Hz, 3- and 6-H), 1.77 (2 H, m, 2- and 7-H), 0.99 and 0.97 (12 H, 2d, each J 6.5 Hz, 4 \times Me); ^{13}C n.m.r. (DMSO- d_6): δ 85.0 (C-4 and C-5), 66.2 (C-3 and C-6), 34.4 (C-2 and C-7), 18.4 and 17.6 (4 CH_3). dl-(R,R+S,S)-2,7-Dimethyl-4-octyne-3,6-diol (1r), m.p. 108–109° (from benzene)^{2,3}; i.r. (KBr): ν_{max} . 3290, 3210, 2980, 2890, 1480, 1460, 1380, 1375, 1330, 1155, 1110, 1095, 1060, 1050, 1030, 965, 940 cm^{-1} ; 1H n.m.r. (60 MHz, acetone- d_6): δ 4.17 (2 H, d, J 4 Hz, 3- and 6-H), 1.78 (2 H, m, 2- and 7-H), 0.98 and 0.96 (12 H, 2d, each J 6.5 Hz, 4 \times Me); ^{13}C n.m.r. (DMSO- d_6): δ 85.0 (C-4 and C-5), 66.2 (C-3 and C-6), 34.4 (C-2 and C-7), 18.4 and 17.6 (4 CH_3).

Preparation of meso- and dl-2,7-dimethyloctane-3,6-diol (2m) and (2r). — The acetylenic diols (1m) and (1r) (10.2 g, 0.06 mol) were each hydrogenated (at room temperature and atmospheric pressure) in ethanol (50 ml) in the presence of PtO_2 (0.5–0.7 g.) as catalyst, to give, upon crystallization from benzene, the corresponding saturated diols (2m) and (2r) in 78–81% yield (8.2–8.5 g). meso-(S,R)-2,7-Dimethyloctane-3,6-diol (2m), m.p.³ 127°; i.r. (KBr): ν_{max} . 3270, 2980, 2900, 1480, 1460, 1385, 1370, 1180, 1130, 1100, 1050, 1000, 960, 905, 845, 765 cm^{-1} ; 1H n.m.r. (60 MHz, acetone- d_6): δ 3.32 (2 H, m, 3- and 6-H), 2.0–1.3 (6 H, complex m, 2-, 7-, 2 \times 4- and 2 \times 5-H), 0.90 (12 H, d, J 6.3 Hz, 4 \times Me); ^{13}C n.m.r. (DMSO- d_6): δ 75.2 (C-3 and C-6), 33.3 (C-2 and C-7), 30.7 (C-4 and C-5), 19.0 and 17.5 (4 CH_3). dl-(S,S+R,R)-2,7-Dimethyloctane-3,6-diol (2r), m.p.³ 81–82°; i.r. (KBr): ν_{max} . 3270, 2980, 2895, 1480, 1470, 1380, 1360, 1155, 1115, 1080, 1070, 1040, 1020, 985, 960, 930, 885 cm^{-1} ; 1H n.m.r. (60 MHz, acetone- d_6): δ 3.31 (2 H, m, 3- and 6-H), 1.80 (2 H, m, 2- and 7-H), 1.52 (4 H, m, 2 \times 4- and 2 \times 5-H), 0.90 (12 H, d, J 6.3 Hz, 4 \times Me); ^{13}C n.m.r. (DMSO- d_6): δ 74.9 (C-3 and C-6), 33.4 (C-2 and C-7), 30.5 (C-4 and C-5), 19.0 and 17.6 (4 CH_3).

Preparation of meso- and dl-2,7-dimethyloctane-3,6-diol dimesylate (8m) and (8r). — To a stirred and cooled (0°) solution of one diastereomer of the diol (2) (4.35 g, 0.025 mol) in anhydrous pyridine (35 ml), freshly distilled methanesulphonyl chloride (6.9 g, 0.06 mol) was added dropwise. The mixture was stirred for another 4.5 hours at 0° and then left for 4 hours in a refrigerator. After cooling again to 0°, it was slowly treated with ice (50 g) and ice-cold water (100 ml). The precipitate was filtered off, washed thoroughly with ice-cold water, dried and crystallized from benzene, the yield of pure (8) being 5.5–6.0 g (66.5–72.5%). meso-(S,R)-2,7-Dimethyloctane-3,6-diol dimesylate (8m), m.p. 93° (Found: C, 43.4; H, 8.1. $C_{12}H_{26}O_6S_2$ requires: C, 43.6; H, 7.9%). dl-(S,S+R,R)-2,7-Dimethyloctane-3,6-diol dimesylate (8r), m.p. 83°; i.r. (KBr): ν_{max} . 3030, 2980, 1480, 1340, 1175, 1040, 990, 945, 900, 840, 545, 525 cm^{-1} ; 1H n.m.r. (60 MHz, $CDCl_3$): δ 4.57 (2 H, m, 3- and 6-H), 2.99 (3 H, s, Me-S), 2.06 (2 H, m, 2- and 7-H), 1.78 (4 H, apparent t, J 3 Hz, 2 \times 4- and 2 \times 5-H), 0.99 (12 H, d, J 6.5 Hz, 4 \times Me) (Found: C, 43.5; H, 8.0. $C_{12}H_{26}O_6S_2$ requires: C, 43.6; H, 7.9%).

Ring closure reactions of the diastereomeric diols (2m) and (2r). — (a) By means of benzenesulphonyl chloride in pyridine.* Benzenesulphonyl chloride (3.9 g, 0.022 mol) was slowly added (dropwise) to a stirred, gently boiling solution of diol (2) (3.5 g, 0.02 mol) in anhydrous pyridine (10 ml). The resulting mixture was then stirred and heated to reflux for another 30 minutes, cooled and poured into cold water. The organic material was extracted with several portions of diethyl ether, and the combined ethereal layers washed successively with dilute aqueous hydrochloric acid, water, aqueous sodium bicarbonate and water. After drying ($MgSO_4$) and removal of the solvent by distillation using a fractionating column, the residue was analysed and the five-membered cyclic ether product (4) isolated by gas chromatography.

* For a general, but incompletely described, procedure see ref. 13.

dl-trans-2,5-Diisopropyltetrahydrofuran (4t) was obtained stereoselectively from the *meso*-diol (**2m**) in 85% yield; i.r. (CCl₄): ν_{\max} . 1480, 1470, 1390, 1370, 1090 (sh.), 1065, 1045 (sh.), 945 cm⁻¹; ¹H n.m.r. (360 MHz, CDCl₃): δ 3.55 (2 H, m, 2- and 5-H), 1.91 (2 H, m, one pseudo-equatorial 3-H and one pseudo-equatorial 4-H), 1.63 (2 H, m, 2 \times Me₂C-H), 1.52 (2 H, m, one pseudoaxial 3-H and one pseudoaxial 4-H), 0.95 and 0.84 (12 H, 2d, each *J* 6.5 Hz, 4 \times Me)*; ¹³C n.m.r. (CDCl₃): δ 84.5 (C-2 and C-5), 33.4 (2 CHMe₂), 29.9 (C-3 and C-4), 19.5 and 18.3 (4 CH₃) (Found: C, 69.5; H, 11.8. C₁₀H₂₀O requires: C, 69.7; H, 11.7%).

meso-cis-2,5-Diisopropyltetrahydrofuran (4c) was obtained stereoselectively from the *dl*-diol (**2r**) in 87% yield; i.r. (CCl₄): ν_{\max} . 1480, 1395, 1375, 1080 cm⁻¹; ¹H n.m.r. (360 MHz, CDCl₃): δ 3.49 (2 H, m, 2- and 5-H), 1.82 (2 H, m, one pseudo-equatorial 3-H and one pseudo-equatorial 4-H), 1.64 (2 H, m, 2 \times Me₂C-H), 1.50 (2 H, m, one pseudoaxial 3-H and one pseudoaxial 4-H), 0.95 and 0.85 (12 H, 2d, each *J* 6.5 Hz, 4 \times Me)**; ¹³C n.m.r. (CDCl₃): δ 84.6 (C-2 and C-5), 33.2 (2 CHMe₂), 28.6 (C-3 and C-4), 19.4 and 18.5 (4 CH₃) (Found: C, 69.6; H, 11.6. C₁₀H₂₀O requires: C, 69.7; H, 11.7%).

Upon addition of Eu(fod)₃ as shift reagent, the signal of the α -protons (i.e. 2-H and 5-H) in the ¹H n.m.r. spectrum (100 MHz, CDCl₃) of the *cis*-ether (**4c**) was more strongly displaced downfield than, and could be therefore separated from, the corresponding signal of the *trans*-isomeric ether (**4t**).

For comparison purposes: *trans-2,5-Dimethyltetrahydrofuran*, ¹³C n.m.r. (CDCl₃): δ 74.5 (C-2 and C-5), 34.3 (C-3 and C-4), 21.5 (2 CH₃); *cis-2,5-Dimethyltetrahydrofuran*, ¹³C n.m.r. (CDCl₃): δ 75.4 (C-2 and C-5), 33.2 (C-3 and C-4), 21.5 (2 CH₃).

(b) *By means of dilute aqueous sulphuric acid (acid-catalysed cyclization)*. A mixture of diol (**2**) (3.5 g, 0.02 mol) and aqueous 25% sulphuric acid (v/v, 30 ml) was gently refluxed for 4 hours. After cooling, the mixture was saturated with sodium sulphate and extracted with several portions of diethyl ether. The combined ethereal layers were washed with water, aqueous sodium bicarbonate and water (always saturated with sodium sulphate). After drying (MgSO₄), the solvent was removed by distillation through a fractionating column, and the remaining products were analysed and separated by gas chromatography, whereby the six-membered cyclic ether (**7**) had a shorter retention time than the tetrahydrofuran type ether (**4**). The total yield of cyclic ethers (**7**+**4**) from either the *meso*-diol (**2m**) or *dl*-diol (**2r**) was 90–95%, the relative amounts (i.e. **7/4**) being in both cases about 42:58. The mixture of *trans*- and *cis*-2,5-diisopropyltetrahydrofuran (**4t**) and (**4c**), produced in these acid-catalysed reactions, could not be separated by gas chromatography. However, from ¹H n.m.r. spectra (signal of the α -protons) using the shift reagent technique and from signal differences in ¹³C n.m.r. spectra (*vide supra*), the *trans/cis* (i.e. **4t/4c**) ratio was estimated to be about 80:20 in ether (**4**) obtained from the *meso*-diol (**2m**), and about 22:78 in that formed from the *dl*-diol (**2r**). *2,2-Dimethyl-6-isopropyltetrahydro-2H-pyran (7)*; i.r. (CCl₄): ν_{\max} . 2995, 2950, 2885, 1475, 1460, 1380, 1370, 1235, 1220, 1060, 1045, 1035, 980, 870 cm⁻¹; ¹H n.m.r. (60 MHz, CCl₄): δ 3.15 (1 H, bm, 6-H), 2.0–1.2 (7 H, bm, Me₂C-H, 2 \times 3-, 2 \times 4- and 2 \times 5-H), 1.13 (6 H, s, 2 \times Me of Me₂C-O), 0.88 and 0.85 (6 H, 2d, each *J* 6.5 Hz, 2 \times Me of Me₂CH-C); ¹³C n.m.r. (CDCl₃): δ 75.4 (C-6), 71.3 (C-2), 36.4 (C-3), 33.4 (CHMe₂), 32.0 (C-5), 28.0 (C-4), 22.1 and 20.3 (2 CH₃ of Me₂C-O), 18.9 and 18.3 (2 CH₃ of Me₂CH-C) (Found: C, 69.7; H, 11.8. C₁₀H₂₀O requires: C, 69.7; H, 11.7%).

Alkaline hydrolytic decomposition of the diastereomeric dimesylates (8m) and (8r). — (a) *In aqueous medium*. A mixture of dimesylate (**8**) (3.3 g, 0.01 mol) and aqueous 2M sodium hydroxide (35 ml) was refluxed for 8 hours. After the usual work-up (cooling, extraction with diethyl ether, washing of the ethereal layers with water, drying and careful removal of the solvent), the products were analysed and isolated by gas chromatography, with the following results (in order of increasing retention times); from the *meso*-dimesylate (**8m**): 2% of (**7**), 29.5% of dienes (**9**), 8% of the *cis*-ether (**4c**), and 39% of the olefinic alcohols (**10**); from the *dl*-dimesylate (**8r**): 2% of (**7**), 30% of dienes (**9**), 7% of the *trans*-ether (**4t**), and 40.5% of the olefinic alcohols (**10**). The diolefinic fraction (**9**) was actually a mixture of isomers, consisting probably of *2,7-dimethylocta-2,6-diene (9a)*, *2,7-dimethylocta-1,6-diene (9b)* and *2,7-dimethylocta-1,7-diene (9c)*, which could not be separated by gas chromatography, but in which, according to ¹H n.m.r., the population of the Me₂C=CH- olefinic system was four times that of the rearranged H₂C=C(Me)-CH₂- double bond; i.r. (CCl₄): ν_{\max} . 3090, 2990, 2940, 2880, 1670,

* Similar ¹H n.m.r. spectral data for (**4t**) and (**4c**) were also obtained at 60 and 100 MHz.

** See preceding footnote.

1480, 1470, 1390, 1380, 890, 870, 840 cm^{-1} ; ^1H n.m.r. (60 MHz, CCl_4): δ 5.08 (ft, $J \approx 7$ Hz, $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}$ - in **9a** and **9b**), 4.67 (fs, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})$ - in **9b** and **9c**), 1.96 (m, $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$ - in **9a**, **9b** and **9c**), 1.67 and 1.58 (2s, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}$ in **9a** and **9b**, and $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$ in **9b** and **9c**) (Found: C, 86.6; H, 13.1. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ requires: C, 86.9; H, 13.1%). Similarly, the alcohol fraction (**10**) was also a mixture of isomers (not separable by gas chromatography) consisting of 2,7-dimethyloct-6-en-2-ol (**10a**) and 2,7-dimethyloct-7-en-2-ol (**10b**), in an approximate **10a/10b** ratio of 4:1 (estimated from ^1H n.m.r.); i.r. (neat): ν_{max} . 3400, 3000, 2960, 2895, 1670, 1480, 1470, 1395, 1380, 1195, 1155, 950, 915, 895, 845 cm^{-1} ; ^1H n.m.r. (60 MHz, CCl_4): δ 5.10 (ft, J 7 Hz, $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}$ - in **10a**), 4.67 (fs, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})$ - in **10b**), 2.02 (m, $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$ - in **10a** and **10b**), 1.69 and 1.61 (2s, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}$ in **10a**, and $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$ in **10b**), 1.42 (m, $\text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2$ - in **10a** and **10b**), 1.18 (s, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}-\text{OH}$ in **10a** and **10b**) (Found: C, 76.5; H, 13.0. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ requires: C, 76.9; H, 12.9%).

(b) *In methanolic medium.* A mixture of the *dl*-dimesylate (**8r**) (1.65 g, 0.005 mol) and 1.5 M solution (20 ml) of sodium hydroxide in methanol-water (80:20 v/v) was stirred at 40—50° for 48 hours. It was then diluted with water and extracted with diethyl ether. The usual work up, followed by gas-chromatographic separation, afforded, according to preliminary analytical and spectral (i.r. and ^1H n.m.r.) data of the isolated fractions: 2% of (**7**), 34% of the diene mixture (**9**), 16% of the *trans*-ether (**4t**), and 17.5 and 17% of two products which are probably the methyl ethers of the olefinic alcohols (**10a**) and (**10b**).

ИЗВОД

СТВАРАЊЕ ЦИКЛИЧНИХ ЕТАРА ИЗ ДИАСТЕРЕОИЗОМЕРНИХ
2,7-ДИМЕТИЛ-3,6-ОКТАНДИОЛА

МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ, ЈОВАН БОШЊАК и ЖИВОРАД ЧЕКОВИЋ

*Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета
у Београду и Институт за хемију технологију и металургију, Београд*

Разне реакције, за које је познато да се код 1,4-диола врше са елиминативном интрамолекуларном циклизацијом, примењене су на *тезо*-2,7-диметил-3,6-октандиол и његов *dl*-диастереоизомер, као и на одговарајуће димезилатне естре. Добивени резултати указују да, у зависности од употребљених реагенаса, дејствују разни механизми, тј. да се заговарање етарског прстена (и друге реакције) врше нуклеофилним $\text{S}_{\text{N}}2$ супституцијама (са инверзијом конфигурације) или преко карбонијум-јонова као интермедијера (нестереоселективно и делом са премештањем). Стереохемија (*cis-trans*) диастереомерних 2,5-диизопропилтетраhidрофурана, који постају као главни циклизациони производи, одређена је углавном на основу анализе ^1H NMR и ^{13}C NMR спектра.

(Примљено 17. априла 1980)

REFERENCES

1. Part I : M. Lj. Mihailović, S. Gojković, Ž. Čeković, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2460 (1972)
2. W. Krestinski, W. Marjin, *Ber.*, **60**, 1866 (1927)
3. L. F. Deemer, L. Lutwak, F. M. Strong, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 154 (1948)
4. G. G. Abbot, F. D. Gunstone, *Chem. Phys. Lipids*, **7**, 279 (1971); see also G. G. Abbot, F. D. Gunstone, S. D. Hoyes, *Ibid.*, **4**, 351 (1970)
5. J. Baddiley, J. G. Buchanan, B. Carss, *J. Chem. Soc.*, 4058 (1957); B. G. Hudson, R. Barker, *J. Org. Chem.*, **32**, 3650 (1967)
6. J. Jacobus, *Ibid.*, **38**, 402 (1973)
7. G. Dana, J.-P. Girault, *Bull. Soc. Chim. France*, 1650 (1972)
8. A. R. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1042 (1971)
9. (a) M. Lj. Mihailović, R. I. Mamuzić, Lj. Žigić-Mamuzić, J. Bošnjak, Ž. Čeković, *Tetrahedron*, **23**, 215 (1967); (b) M. Lj. Mihailović, unpublished data
10. (a) D. Cagnaire, P. Monzeglio, *Bull. Soc. Chim. France*, 474 (1965); V. Spéziale, J. Roussel, A. Lattes, *J. Heterocyc. Chem.*, **11**, 771 (1974); (c) See also ref. 7 for 2-aryl-5-alkyltetrahydrofurans
11. V. Spéziale, *Ph. D. Thesis*, Paul Sabatier University, Toulouse, France, 1978
12. G. Dana, A. Zysman, *Bull. Soc. Chim. France*, 1951 (1970)
13. D. D. Reynolds, W. O. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1593 (1950).

EFFECTS OF HEAT, LONG-, AND SHORT-WAVE ULTRAVIOLET IRRADIATION ON POLYSTYRENE FILM

VERA KOVAČEVIĆ, MLADEN BRAVAR, and DRAGO HACE

*Institute of Organic Chemical Technology, Faculty of Technology,
Zagreb University, YU-41001 Zagreb*

(Received 20 March 1980)

Structural changes and changes in molecular polydispersity after ageing of polystyrene by u.v. irradiation or by heat in the presence of oxygen were studied. Spectroscopic studies have shown that various oxidized structures are formed in u.v. degraded samples, causing broadening of the maximum in the region of carbonyl absorption. Structures of the acetophenone type are formed by ther-oxidation. The low fraction of the degraded polystyrene is extensively oxidized but the high fraction is pure polystyrene, indicating the heterogeneous character of the aged sample. Changes in the molecular weight distribution shape and range during the degradation also occur.

The oxidative degradation of polystyrene has been the subject of a number of investigations, seeking to elucidate reaction mechanisms by characterization of the polymer residues after short- and long-wave irradiation¹⁻⁴, and thermal degradation⁵⁻⁷. The influence of structural abnormalities has been given special attention because polystyrene is not really an unstable material. Polystyrene prepared either thermally or by free-radical initiation is sensitive even to long-wave or solar degradation, in part attributed to various proposed (mostly oxidized) groups which are introduced into the molecules during or after the polymerization^{8,9} and influence the course of u.v. and thermal degradation^{2,10,11}.

Investigations of the changes in the chain length distribution in polystyrene are also important for determining the course of the reaction, especially in thermo-oxidative degradation where there is random scission and also cleavages of chain-ends^{12,13}.

There have been many attempts to identify the degradation products, but with conflicting conclusions.

The aim of this work was to elucidate the changes in the chemical structure of polystyrene after long- and short-wave irradiation and after exposure to heat in the presence of oxygen.

The changes in molecular weight distribution in the initial stages of the reaction were investigated. In the initial stages of the oxidative reactions, in the i.r. spectra of degraded unfractionated samples changes could not be detected.

After fractionation, the structures of fractions were investigated in order to establish the chemical inhomogeneity of degraded samples in the initial stage of the reaction.

The results with data on polydispersity changes allow conclusions about the course of the oxidative degradation of polystyrene.

EXPERIMENTAL

Polymer degradation

A commercial polystyrene sample (INA-OKI, Zagreb) was used as received.

Three methods of degradation were used.

Polystyrene films (2.0×10^{-5} m thickness) were cast on NaCl plates from benzene solution and dried to cause disappearance of the benzene absorption at 670 cm^{-1} . The films were oxidized at 220° in an air oven for periods up to 24 h.

Polystyrene films for u.v. degradation were cast from benzene solution on glass plates using a Desaga spreading apparatus, air dried, immersed in water and vacuum dried on metal frames. The films were irradiated at 60° with:

- a) Desaga UVIS 60 W (a low-pressure Hg lamp with special filter for 254 nm) for periods up to 100 h.
- b) VTUV, TT 250 W (a high pressure Hg lamp) for periods up to 256 h.

According to the manufacturer's data (TEŽ, Zagreb) 87.5% of the output of the VTUV lamp occurs at 366 nm and the remainder at wavelengths 320–400 nm. The measured intensities of the lamps were at the given distance: a) $13.3 \text{ J/m}^2\text{s}$ and b) $3.0 \text{ J/m}^2\text{s}$.

Fractionation

The Fuchs method²⁰⁻²³ was chosen because of advantages such as short fractionation time, small sample for depositing of the polymer film on the Al foil, constant temperature, simplicity of apparatus and possibility of direct ageing of polystyrene on the Al foil. The extraction apparatus is supplied with a shaking device for rapid attaining of the equilibrium. The fractionation was performed using mixtures of toluene with methanol and carbon tetrachloride with methanol.

The predetermined parameters were: temperature 20° , depositing the polymer film on the Al foil 10 min, extraction time for one fraction 20 min.

It should be mentioned that, for a degraded sample, there can be overlapping of the influences of molecular weight and chemical composition during fractionation²⁴. In this work fractionation of degraded samples was performed under conditions leading to a minor influence of the chemical inhomogeneity of samples.

Characterization

The fractions were characterized by limiting viscosities in benzene at 25° using an Ubbelohde suspended level dilution viscometer.

Infrared spectra of degraded products and their fractions were recorded on a Perkin-Elmer spectrophotometer Model 257 by the KBr technique.

Ultraviolet spectra were recorded on a Perkin-Elmer spectrophotometer Model 124 with 0.05% (w/v) solution in chloroform (5 mm quartz cell).

Nuclear magnetic resonance spectra were recorded on a Varian EM 360 spectrometer. Polymer concentrations were 20% (w/v) in carbon tetrachloride and were referenced to tetramethylsilane.

RESULTS AND DISCUSSION

Thermooxidation of polystyrene

Polystyrene oxidized thermally at 220° showed changes in the carbonyl region of the i.r. spectrum. An intense, sharp band developed at 1680 cm⁻¹ and continued to grow during the degradation. This new band is attributed to an aromatic ketone of the acetophenone type^{6,7,19}. The decomposition of hydroperoxide leads to the formation of carbonyl and hydroxyl groups^{6,18}. The hydroxyl band appears at 3540 cm⁻¹. A very weak band at 1720 cm⁻¹, attributable to various structures^{6,14,16,17} was also noticed. A band at 1270 cm⁻¹, attributable to possible ether linkages in products^{5,18}, is also noticed.

In the u.v. spectrum of the thermooxidized polystyrene, there is a new very intense maximum at 245 nm corresponding to an acetophenone structure⁷ or to unsaturated conjugated structures^{25,26}.

The n.m.r. spectra of the extensively degraded sample showed new resonances at 7.75, 7.35 and 2.9 ppm corresponding also to the acetophenone structure⁷.

For the experimental conditions, the changes in i.r. spectra at 1680 cm⁻¹ first appeared after 30 min of thermooxidative treatment at 220°.

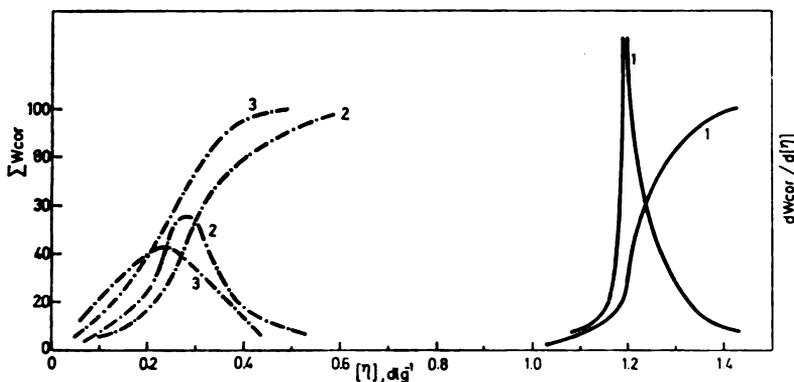


Fig. 1. Integral and differential distribution curves of untreated sample of polystyrene (1), after thermooxidative degradation at 220° for 30 min (2), 40 min (3)

The changes in molecular weight distribution (MWD) after periods of 30 and 40 min at 220° were investigated (Fig. 1). The decomposition of polystyrene is accompanied by a significant drop in the molecular weight leading to changes in polydispersity as revealed by shape and range of MWD curves. It is supposed that rapid and complete depolymerization of the chain starts preferentially at the „weak links“^{11,12}, followed by further depolymerization with formation of volatile products¹³.

The fractions were spectroscopically investigated in order to identify the structural changes of degraded polystyrene in the initial stage of the degradation

(Fig. 2). Unlike the fraction of higher molecular weights which represent the unchanged part of the degraded polystyrene, the lower fractions are characterized by distinct i.r. maxima in the carbonyl region.

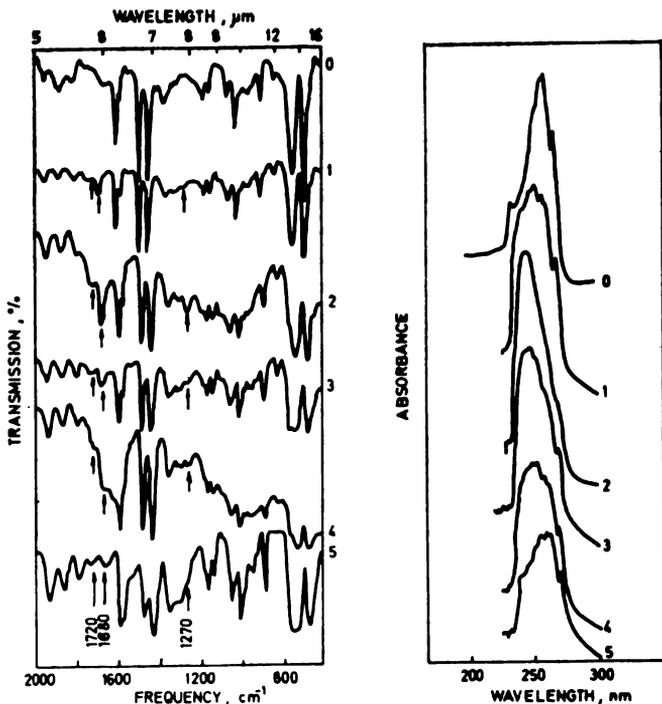


Fig. 2. Comparative i.r. and u.v. spectra of polystyrene after thermooxidative degradation for 30 min at 220° and after extraction using the system of carbon tetrachloride with methanol: before heating (0), unfractionated sample (1), fr. 1 (2), fr. 2 (3), fr. 3—4 (4), fr. 5—10 (5)

The corresponding u.v. spectra showed shifts of the maximum from 245 nm to 263 nm depending on the amount of undegraded polystyrene.

Figure 3 shows the n.m.r. spectrum of the first fraction revealing the presence of acetophenone structures even after 30 min of degradation, whereas in the unfractionated sample it is seen only after a much longer period of degradation.

It is concluded that degraded polystyrene becomes chemically inhomogeneous because it contains an extensively modified polymer along with undegraded material.

Photooxidation of polystyrene by long- and short-wave irradiation

In long-wave irradiated polystyrene, the i.r. band at 1720 cm⁻¹ connects by a very broad maximum to a band at 1740 cm⁻¹, associated with the presence

of the carbonyl group is seen only after 72 h. On prolonged irradiation, the change of intensity is very slight. Other bands appear later. It is known that the reaction

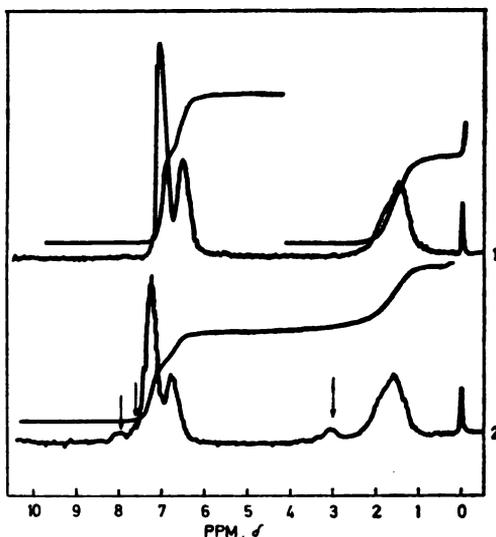


Fig. 3. Comparative n.m.r. spectra of polystyrene after thermooxidative degradation for 30 min at 220° and after extraction using the system of carbon tetrachloride with methanol: before heating (0), unfractionated sample (1), fr. 1 (2)

of long-wave photooxidation has an induction period¹, probably connected with formation of the initial oxidation products. Although there is some controversy, it is generally agreed that, for radically polymerized styrene, the initiation of long-wave photooxidation involves in part photolysis of adventitious impurities such as phenyl alkyl ketone end-groups² or peroxides⁹ which decompose at wavelengths greater than 300 nm. It is conceivable that the charge transfer complex, known to form between polystyrene and oxygen, and formation of singlet oxygen contribute to the initiation of photooxidation. It is clear that the presence of impurities is decisive for the course of the oxidation of polystyrene. It is possible that chain scission is associated with the decomposition of the primary product or with the products of oxidation. Carbonyl group formation is concomitant with chain scission and it is possible that both processes could result from photolysis of a hydroperoxide or similar molecule. An increase in solubility would be expected as a result. Polystyrene which was degraded at 60° with ultraviolet light showed that oxidation, resulting in the formation of hydroxyl and carbonyl groups, is accompanied by a decrease in solubility because of crosslinking which overshadows the chain scission reactions. It is also possible that the carbonyl groups may be formed by reactions at chain ends or by oxidation of the benzene ring.

The changes in MWD after 10 and 24 h of long-wave irradiation showed minor changes compared with thermooxidative treatment (Fig. 4). It is obvious that the crosslinking and insolubilization caused complications, rendering molecular weight measurements difficult⁹. It must be emphasized that the obtained

curves correspond only to the soluble part of the samples and serve only for comparative purposes.

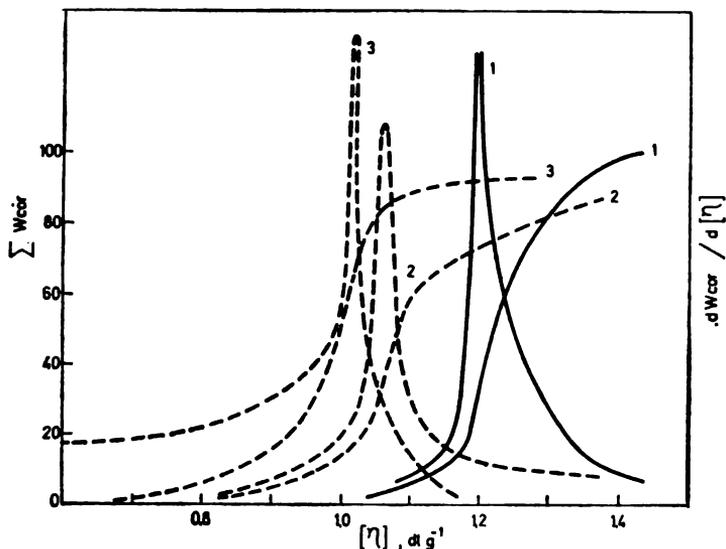


Fig. 4. Integral and differential distribution curves of untreated sample of polystyrene (1), after long-wave irradiation in the presence of oxygen for 10 h (2), 24 h (3)

Unlike the results for thermal oxidations, i.r. and u.v. spectra of the fractions of the u.v. irradiated polystyrene reveal that the carbonyl band appears at 1720 cm^{-1} and that the positions of the u.v. maxima are somewhat different (Fig. 5). These observations indicate that the kinds of the final oxidized structure may be different. Here the lower molecular weight fractions are also extensively oxidized in the period up to 24 h.

In the short-wave irradiated polystyrene, the main change in the i.r. spectrum was the appearance of the very broad maximum in the region $1680\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$. For the particular experimental conditions, this maximum is seen after 25 h becoming more pronounced with irradiation time. This i.r. maximum represents obviously the common maximum of the formed oxidized structures. The hydroxyl and ether maxima appear later.

After fractionation of the short-wave u.v. irradiated sample (25 h), the first fraction which is extensively oxidized showed relatively low intensity of aromatic absorption, which distinguishes it from the first fractions in the other investigated oxidations (Fig. 6). During isolation of the first fraction, it was noticed that the residue is physically inhomogeneous and separates into two parts. The i.r. and u.v. spectra showed that these parts differ structurally. As shown in Fig. 7, one part is extensively oxidized with a slight aromatic content. Other bands for this fraction at 1400 cm^{-1} and at 3400 cm^{-1} are due to hydroxyl groups. The broad maximum at $1270\text{--}1140\text{ cm}^{-1}$ may be attributed to hydroxyl groups or ether linkages.

Quantitative investigation of the samples which are more extensively degraded could be carried out by refractionation of structurally similar fractions²⁷.

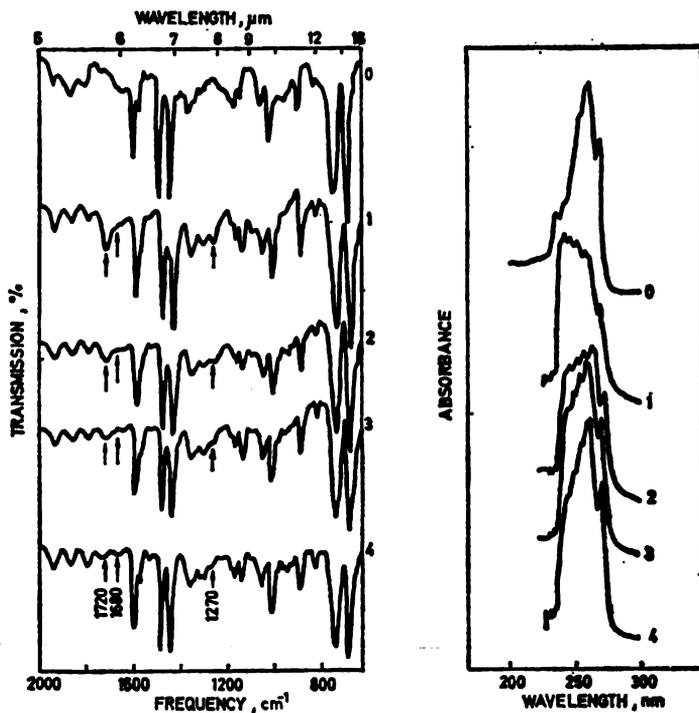


Fig. 5. Comparative i.r. and u.v. spectra of polystyrene after long-wave irradiation in the presence of oxygen for 72 h and after extraction using the system of toluene with methanol: before irradiation (0), fr. 1 (1), fr. 2 (2), fr. 3 (3), fr. 4—10 (4)

The decrease and near disappearance of the aromatic band may be explained by photooxidative ring opening by singlet oxygen ($^1\text{O}_2$)¹⁴. However, some authors^{28,29} have concluded that $^1\text{O}_2$ does not participate in polystyrene photooxidation during the initial stages of the process, because saturated chain polymers are found to be inert. The effect of $^1\text{O}_2$ may be assumed to be much greater in photooxidation of an oxidized polymer. Deterioration of the dielectric properties of polystyrene after short- and long-wave irradiation⁴ stressed the importance of impurities in low molecular weight polystyrene.

From the above findings, it can be concluded that the lower molecular weight fractions of polystyrene contain high concentrations of polar impurities and therefore these fractions would be preferred for the action of singlet oxygen and for changes due to u.v. irradiation.

The changes in MWD are to be regarded only as qualitative, because polystyrene samples become insoluble after irradiation by short wave u.v. light (Fig 8).

During degradation of polystyrene, a yellow colouration develops. There are many theories to explain discolouration, e.g. the formation of acetophenone

structures⁷, benzalacetophenone chromophores¹⁷, quinomethane structure¹⁸ and conjugated double bonds⁸⁵. Yellowing may be the result of a reaction involving

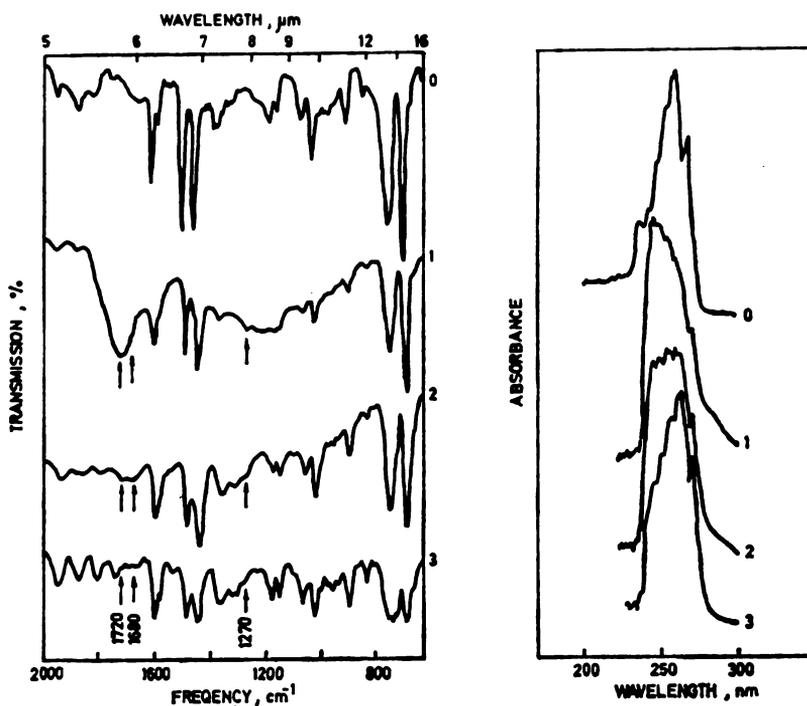


Fig. 6. Comparative i.r. and u.v. spectra of polystyrene after short-wave irradiation in the presence of oxygen for 25 h and after extraction using the system of toluene with methanol: before irradiation (0), fr. 1 (1), fr. 3 (2), fr. 4–10 (3)

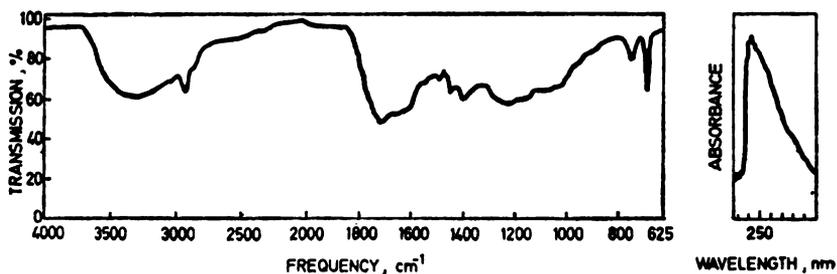


Fig. 7. I.r. and u.v. spectra of the inhomogeneous part of fraction 1 of the short-wave irradiated sample for 25 h in the presence of oxygen

photooxidative benzene ring opening¹⁴. The compounds responsible for yellowing of polystyrene can in certain cases be washed out and occur only in the presence

of air or oxygen; primarily they are formed at the surface of the polymer^{30,31}. Our results are in agreement with this postulate, because the oxidized low molecular fractions are yellow, while the high molecular fractions are white. The colouration is probably due to the occurrence of reactions leading to oxidation and of reactions leading to unsaturation.

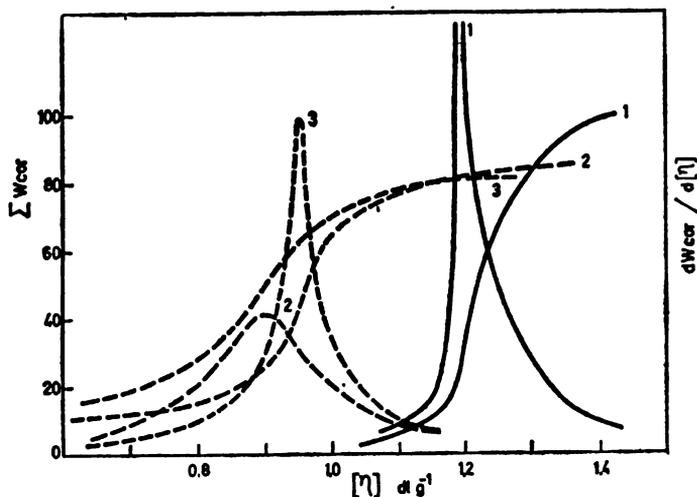


Fig. 8. Integral and differential distribution curves of untreated sample of polystyrene (1), after short-wave irradiation in the presence of oxygen for 3 h (2), 7 h (3)

The broad maximum in the region of the carbonyl vibration in the u.v. degraded sample suggests the presence of various oxygen-containing structures, because several parallel reactions may occur for the impurities during the initial stage of reaction. The degraded polystyrene became chemically inhomogeneous and according to spectroscopic data (Table I) contained extensively oxidized fractions of low molecular weight (Type I), undegraded part of polystyrene (Type IV) and also two groups of fractions i. e. those with more (Type II) and less (Type III) oxidized structures.

TABLE I. Results of the spectroscopic characterization of polystyrene fraction obtained after u.v. and thermal oxidative degradation

Type of fraction	I		II		III		IV		Proposed frequencies, assignments and proposed structures
	Therm. u.v.	u.v.	Therm. u.v.	u.v.	Therm. u.v.	u.v.	Therm. u.v.	u.v.	
Oxidative degradation	220°	366 nm	220°	366 nm	220°	366 nm	220°	366 nm	254 nm
Observed frequencies ^a		1600 mw—wb		1680 m		1680 mw		1680	
(cm ⁻¹)	1680 s-vs-b (sh)	1680 1720 ms-sb (vb)	1720 vw	1720 m	1720 mw	1720 m	1745 mw(b)	1745 mw	1745 mw
Wave-length (nm)	245	245	250	250 255 260	250 255 260	255 260	263	263	263

^a Intensity: s strong, m medium, w weak, v very, sh sharp, b broad

^b Change of intensity with the time of degradation

^c Maximum of intensity, λ_{max} , according to the obtained u.v. spectra

ИЗВОД

УТЈЕЦАЈ ТОПЛИНЕ, ДУГОВАЛНОГ И КРАТКОВАЛНОГ УЛТРАВИОЛЕТ
ЗРАЧЕЊА НА ФИЛМ ПОЛИСТИРЕНА

ВЕРА КОВАЧЕВИЋ, МЛАДЕН БРАВАР и ДРАГО ХАЦЕ

Технолошки факултет Свеучилишта у Загребу, Ул. 8. маја 82, 41000 Загреб

Извршено је испитивање структурних промјена и промјена у молекулској полидисперзности након старења полистирена дјеловањем УВ зрачења и тоpline у присуству кисика. Према спектроскопским испитивањима код УВ деградираних узорака настају различите оксидацијске структуре и стога широки максимум у подручју апсорпције карбонила; структуре ацетофенон типа се формирају након термооксидације. Утврђен је хетерогени карактер стареног узорка јер су ниске фракције деградираних полистирена изразито оксидиране док су више фракције чисти полистирен. Исто тако долази до промјена облика и ширине кривуља дистрибуције молекулских маса.

(Примљено 20. марта 1980)

REFERENCES

1. N. Grassie, N. A. Weir, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 987 (1965)
2. P. J. Burchill, G. A. George, *J. Polymer Sci., Polym. Lett. Ed.*, **12**, 497 (1974)
3. B. Ranby and J. F. Rabek, „*Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers*”, Wiley-Interscience Publ., London 1975
4. N. A. Weir, *J. Polymer Sci.* **16**, 13 (1978)
5. H. C. Beachell, S. P. Nemhos, *Ibid.*, **25**, 173 (1957)
6. J. A. Glagoleva, G. P. Fratkina, *Vysokomolekul. Soedin. A*, **12**, 1994 (1970)
7. H. C. Beachell, L. H. Smiley, *J. Polymer Sci. A1*, **5**, 1635 (1967)
8. G. A. George, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 419 (1974)
9. L. B. Lawrence, N. A. Weir, *J. Polymer Sci. A1*, **11**, 105 (1973)
10. N. A. Weir, *J. Polymer Sci.*, **16**, 1123 (1978)
11. G. G. Cameron, G. P. Kerr, *Europ. Polym. J.*, **6**, 423 (1970)
12. G. G. Cameron, G. P. Kerr, *Ibid.*, **4**, 709 (1968)
13. S. L. Malhotra, J. Hesse, L. P. Blanchard, *Polymer*, **16**, 81 (1975)
14. J. F. Rabek, B. Ranby, *J. Polymer Sci.*, **12**, 273 (1974)
15. C. Crouzet, J. Marchal, *Macromol. Chem.*, **177**, 2819 (1976)
16. O. B. Zapolskii, *Vysokomolekul. Soedin.*, **7**, 615 (1965)
17. L. A. Wall, M. Tryon, *J. Phys. Chem.*, **62**, 697 (1958)
18. B. G. Achhammer, M. J. Reiney, F. W. Reinhart, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **47**, 116 (1951)
19. E. I. Kirilova, E. N. Matveeva, K. A. Letman, G. P. Fratkina, *Plast. Massy*, **3**, 10 (1964)
20. O. Fuchs, *Macromol. Chem.*, **5**, 245 (1950)
21. O. Fuchs, *Ibid.*, **7**, 259 (1951)
22. O. Fuchs, *Z. Electrochem.*, **60**, 229 (1956)
23. O. Fuchs, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **70**, 267 (1966)
24. M. R. Cantow, „*Polymer Fractionation*”, Academic Press, New York 1967
25. N. Grassie, W. A. Weir, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 975 (1965)
26. H. H. G. Jellinek, S. N. Lipovac, *Macromolecules*, **3**, 237 (1970)
27. D. Hace, V. Vurdelja, *J. Polymer Sci., Symposium No. 47*, 225 (1974)
28. A. K. Breck, C. L. Taylor, K. E. Russel, I. T. S. Wan, *J. Polymer Sci.*, **12**, 1505 (1974)
29. V. B. Ivanov, V. Ya. Shlyapintokh, *Ibid.*, **16**, 899 (1978)
30. L. A. Matheson, and R. F. Boyer, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 867 (1952)
31. R. B. Fox, T. R. Price, D. Sandra Cain, *Adv. Chem. Ser.*, No. 87, 72 (1968).

PHASE EQUILIBRIA AND ELECTRONIC ABSORPTION STUDIES OF A TERNARY SYSTEM OF CHOLESTERIC LIQUID CRYSTALS

SLOBODAN D. RADOSAVLJEVIĆ, ĐORĐE R. STOJAKOVIĆ, and
IVAN S. SLAČANIN

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494,
YU-11001 Belgrade*

(Received 1 April 1980)

The phase equilibria in a system of cholesteric liquid crystals consisting of cholesterol palmitate (A), cholesterol formate (B), and cholesterol-*n*-propanoate (C) were studied. The equilibria solid — liquid crystals and liquid crystals — isotropic liquid were analysed. In addition, the temperature dependence of the maximum absorption wavelength in the visible spectrum was determined for the ternary phase of liquid crystals of the minimum melting point mixture consisting of 20 wt.% A, 60 wt.% B, and 20 wt.% C.

The unique optical properties of the cholesteric liquid crystals, exemplified in the dependence of their electronic absorption energy upon the external conditions they are subjected to (temperature, mechanical strain, chemical environment)¹⁻⁶ have been both the topic of considerable research interest⁷⁻¹⁸ as well as the main reason for their increasing practical application¹⁹⁻³⁰.

This paper reports on spectroscopic and phase equilibria investigations carried out on the ternary system cholesterol palmitate — cholesterol formate — cholesterol-*n*-propanoate. In particular, equilibria concerning the transition: isotropic liquid — cholesteric liquid crystals as well as the transformation cholesteric liquid crystals — solid were studied. Having established in this manner the existence of a ternary eutectic composition for the transformation liquid crystals — solid, spectrophotometric measurements were performed on the cholesteric phase of this eutectic system in order to determine the temperature dependence of the maximum absorption wavelength in the visible spectral region.

EXPERIMENTAL

Preparation of a homogeneous mixture of the cholesteric esters. The cholesterol palmitate, cholesterol formate, and cholesterol-*n*-propanoate were first mixed together in the desired ratio. Next, about 0.2 g of the mixture was dissolved in 15 cm³ of petroleum ether and the resulting solution evaporated to dryness on a 60° water bath. After all boiling had ceased the temperature of the bath was raised to 80° and the mixture was heated for another 10 min.

Phase equilibria measurements. All measurements were done at atmospheric pressure. The mixture of cholesteric esters was heated to a temperature adequate to convert it into the isotropic liquid (colourless liquid) after which the melt had been allowed to cool down slowly. The temperature of the system was monitored by means of an iron-constantan thermocouple.

Spectrophotometric measurements were carried out using a „Spectromom 360” single beam spectrophotometer with a 400—700 nm spectral range. The sample chamber of the instrument was equipped with a locally designed thermostating unit. The sample of the cholesteric esters mixture was in the form of a thin film supported between two glass plates.

RESULTS AND DISCUSSION

The phase equilibrium: isotropic liquid — cholesteric liquid crystals

Figure 1a shows the temperature values at which the conversion isotropic liquid — cholesteric liquid crystals takes place for the various selected compositions of the ternary system cholesterol palmitate (A) — cholesterol formate (B) — cholesterol-*n*-propanoate (C); the temperature indicated within any of the circles refers to the composition corresponding to the position of the centre of the circle. Twenty-five different compositions, suitably selected to uniformly cover the whole ternary system, have been examined. The temperatures listed are the equilibrium values obtained from the cooling curves.

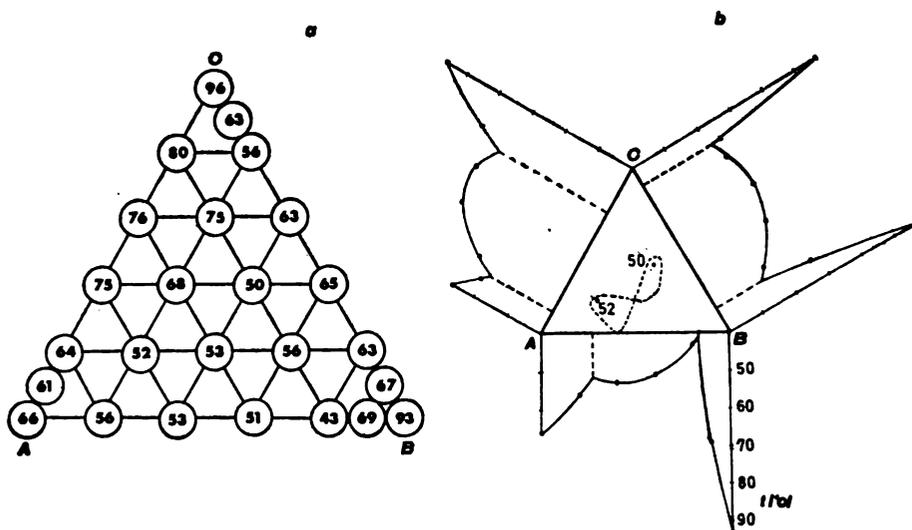


Fig. 1. The equilibrium: isotropic liquid — liquid crystals for the system cholesterol palmitate (A) — cholesterol formate (B) — cholesterol-*n*-propanoate (C): a) equilibrium temperatures ($^{\circ}\text{C}$); b) plane-projection of the 3-dimensional ternary system (binary subsystems folded down into the plane).

Based on the data in Figure 1a, a plane projection of the three-dimensional ternary system has been constructed (Fig. 1b), with the three binary subsystems folded down into the plane to facilitate viewing.

It follows from Fig. 1 that a total of six binary eutectic compositions as well as two ternary ones are present in the system. In view of the comparatively limited amount of the experimental data available, the eutectic compositions and the corresponding equilibrium temperatures should be regarded as the nearest possible estimates of the true values. These eutectics (related to the transitions isotropic liquid — cholesteric liquid crystals) are as follows:

A	Composition, (wt.%)		Equilibrium temperature, (°C)
	B	C	
73	27	0	52
16	84	0	41
87	0	13	59
27	0	73	73
0	86	14	54
0	11	89	61
60	20	20	52
20	40	40	50

The dashed-line curve inside the ABC triangle in Fig. 1b represents the 53° isotherm which encircles the two ternary eutectic points.

The phase equilibrium: cholesteric liquid crystals—solid

Figure 2a gives the temperature values corresponding to the conversion: cholesteric liquid crystals — solid for the ternary system cholesterol palmitate (A) — cholesterol formate (B) — cholesterol-*n*-propanoate (C); as before, the temperature indicated within any of the circles refers to the composition corresponding to the position of the centre of the circle. As in the preceding section, twenty-five different compositions have been chosen for investigation and the temperatures listed were derived from the cooling curves.

Figure 2b represents a plane projection of the three-dimensional ternary system, constructed from the data in Fig. 2a; again, the three binary subsystems are folded down into the plane to facilitate viewing.

It is seen in Fig. 2 that three binary eutectic compositions and one ternary eutectic point are characteristic of this system. As in Fig. 1, the eutectic compositions and the corresponding equilibrium temperatures should here too be regarded as the nearest possible estimates of the true values. These eutectics (for the transition: cholesteric liquid crystals — solid) have the following parameters:

A	Composition, (wt.%)		Equilibrium temperature, (°C)
	B	C	
28	72	0	22
25	0	75	34
0	50	50	26
20	60	20	16

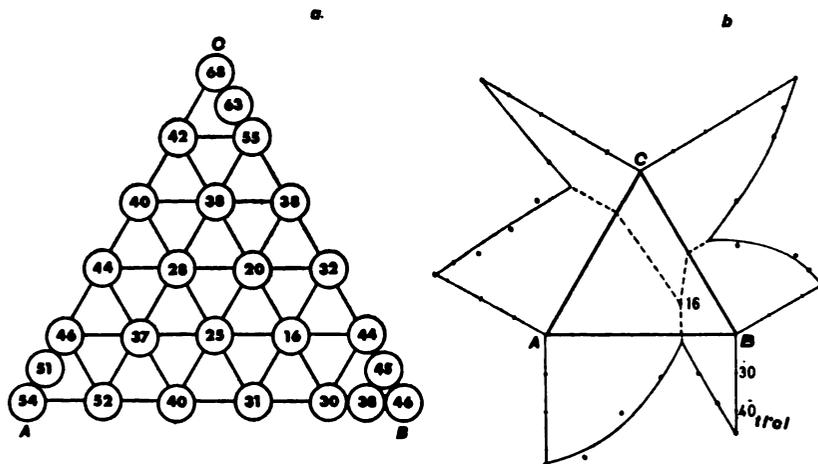


Fig. 2. The equilibrium: liquid crystals — solid for the system cholesterol palmitate (A) — cholesterol formate (B) — cholesterol-*n*-propanoate (C): a) equilibrium temperatures ($^{\circ}\text{C}$); b) plane-projection of the 3-dimensional ternary system (binary subsystems folded down into the plane).

Spectrophotometric study

The liquid crystal phase of the ternary eutectic with the melting point minimum (corresponding to the weight per cent composition of 20 A, 60 B, and 20 C — see Fig. 2) was further studied spectrophotometrically. The aim has been to establish the temperature dependence of the maximum absorption wavelength in the visible portion of its electronic spectrum. In a manner typical of thermochromic liquid crystals²⁵, this eutectic exhibits a shift of the maximum absorption wavelength when its temperature is varied. Five representative temperatures within the liquid crystal range were selected for the study. A still lower temperature range was not covered due to a lack of suitable cooling facilities on the instrument utilized.

TABLE I. The temperature dependence of the maximum absorption wavelength for the system: 20 wt.% cholesterol palmitate, 60 wt.% cholesterol formate, and 20 wt.% cholesterol-*n*-propanoate

Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Wavelength of the absorption maximum, (nm)	$\Delta\lambda/\Delta t$ (nm/K)
29	490	—
33	576	21.5
37	604	7.0
41	665	15.2
43	675	5.0

The results of the study are presented in Table I. A steady shift toward lower energy wavelengths with increasing temperature can be observed. The shift is not uniform, however: the last column in Table I lists the ratios of the wavelength shift and the corresponding temperature range for successive temperature increments. It can be seen that significant variations of this ratio occur

in the relatively narrow overall temperature range. Thus, although the overall ratio is 13.2 nm/K and the average of the four ratios in Table I is 12.2/nm K), the individual ratios differ in some cases by a factor greater than four. Clearly, this fact renders the particular ternary system relatively unfavourable for the design of temperature-monitoring devices.

ИЗВОД

СЛОБОДАН Д. РАДОСАВЉЕВИЋ, БОРЂЕ Р. СТОЈАКОВИЋ И ИВАН С. СЛАЧАНИН

ИСПИТИВАЊЕ ФАЗНИХ РАВНОТЕЖА И ЕЛЕКТРОНСКЕ АПСОРПЦИЈЕ
У ЈЕДНОМ ТЕРНЕРНОМ СИСТЕМУ ХОЛЕСТЕРИЧКИХ ТЕЧНИХ КРИСТАЛА*Технолошко-материјалски факултет Универзитета у Београду*

Испитане су фазне равнотеже у систему холестеричких течних кристала: холестерол-палмитат (А) — холестерол-формијат (В) — холестерол-*n*-пропионат (С), и то: равнотежа кристално стање — стање течних кристала и равнотежа стање течних кристала — изотропна течност. Такође је испитана температурна зависност таласне дужине максималне апсорпције у видљивом делу електронског спектра за тернерну фазу течних кристала минималне тачке топљења и тежинског састава 20% А, 60% В, 20% С.

(Примљено 1. априла 1980)

REFERENCES

1. G. H. Brown, *Chemistry*, **40**, No. 9, 10 (1967)
2. R. Steinsträsser, H. Krüger, in „*Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*“, Bd. 11, Verlag Chemie, Weinheim 1976, p. 657
3. A. V. Tolmachev, V. G. Tishchenko, L. N. Lisetskii, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.*, **75**, 663 (1978)
4. L. M. Blinov, S. V. Belyaev, *Kholestericheskie Zhidk. Krist.*, **69** (1976)
5. G. M. Zharkova, *Ibid.*, **56** (1976)
6. R. Rettig, G. Pelzl, D. Demus, *J. Prakt. Chem.*, **318**, 450 (1976)
7. M. Kawachi, K. Kato, O. Kogure, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 1245 (1978)
8. V. M. Filev, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.*, **74**, 1899 (1978)
9. E. H. Korte, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **44**, 151 (1978)
10. J. E. Conaway, L. B. Rogers, *Sep. Sci. Technol.*, **13**, 303 (1978)
11. N. Nawa, K. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 219 (1978)
12. K. S. Kunihisa, M. Gotoh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **42**, 1107 (1977)
13. Z. B. Alfassi, A. P. Kushelevsky, L. Feldman, *Ibid.*, **39**, 33 (1977)
14. V. A. Belyakov, V. E. Dmitrenko, V. P. Orlov, *Kholestericheskie Zhidk. Krist.*, **35** (1976)
15. V. G. Govorkov, I. G. Chistyakov, N. L. Sizova, I. I. Gorina, B. V. Petukhov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **234**, 1067 (1977)
16. N. L. Kramarenko, V. I. Kurnosov, Y. V. Naboikin, *Zhidk. Kristally i Ikh Prakt. Primenenie*, **118** (1976)
17. E. V. Generalova, P. Z. Dobronevskaya, T. N. Ignatovich, E. L. Kitaeva, B. I. Ostrovskii, *Zhidkie Kristally*, **126** (1976)
18. E. K. Galanov, G. K. Kostyuk, V. M. Mukhina, I. D. Kostrov, R. I. Melnik, *Zh. Strukt. Khim.*, **17**, 698 (1976)

19. I. A. Shanks, *Brit. Pat.* 1506570 (1978) (*Chem. Abstr.* **89**, 171856a (1978))
20. Y. Katagiri, *Swiss Pat.* 598348 (1978) (*Chem. Abstr.*, **89**, 68493f (1978))
21. S. V. Shevchuk, A. P. Makhotilo, V. G. Tishchenko, *Kholstericheskie Zhidk. Krist.*, **67** (1976)
22. A. V. Tolmachev, V. G. Tishchenko, A. I. Nikitin, V. M. Kuzmichev, *Impulsnaya Fotometriya*, **4**, 101 (1975)
23. Z. B. Alfassi, L. Feldman, A. P. Kushelevsky, *Radiat. Eff.*, **32**, 67 (1977)
24. J. C. Manaranche, P. Henry, *Br. J. Non-Destr. Test.*, **18**, 107 (1976)
25. G. Meier, J. Grabmaier, E. Sackmann, „*Application of Liquid Crystals*”, Springer, Berlin 1975
26. U. Wolff, W. Greubel, H. Krüger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **23**, 187 (1973)
27. F. Kahn, *Appl. Phys. Lett.*, **22**, 111 (1973)
28. T. Uchida, H. Watanabe, M. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11**, 1559 (1972)
29. H. Melchior, F. Kahn, D. Maydan, D. B. Fraser, *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 392 (1972)
30. K. Magura, *Nachrtech. Z.*, **9**, 440 (1970).

MECHANISM OF PROCESSES ON A PLATINUM
ELECTRODE AT HIGH ANODIC POTENTIALS. II.
SODIUM CHLORATE

BRANISLAV Ž. NIKOLIĆ, ALEKSANDAR R. DESPIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494,
YU-11001 Belgrade*

and

RADOSLAV R. ADŽIĆ

*Institute of Electrochemistry, ICTM, Belgrade, and Centre of Multidisciplinary Studies, Belgrade
University, YU-11000 Belgrade*

(Received 28 March 1980)

The rotating ring-ring electrode was used to investigate the processes on platinum in alkaline NaClO_3 solutions. The reduction peak of ClO_3^- on Pt was observed and explained by the change of the charge on the electrode surface, while passing through the point of zero charge. The anodic polarization of Pt is larger in these solution than in ClO_4^- solution which explains high anodic potentials in the production of ClO_4^- . Oxygen evolution is more inhibited by adsorption of ClO_3^- than ClO_4^- . The presence of peroxide in solution indicates that this intermediate in O_2 evolution from water under some conditions can be desorbed prior to its further reaction. A mechanism for the anodic oxidation of ClO_3^- to ClO_4^- is proposed which assumes oxygen as an intermediate undergoing further reaction explaining a high faradaic efficiency for ClO_4^- production.

In a previous paper¹ we have reported the study of anodic processes on a Pt electrode in perchloric acid. The processes at high positive potentials on the Pt electrode in sodium chlorate are of equal interest from both fundamental and practical points of view.

The oxidation of ClO_3^- appears relatively simple:



However, the details of its mechanism are not yet clearly understood.

The pH dependence of this reaction is the same as the pH dependence of the oxidation of H_2O which precludes the use of this diagnostic criterion in the evaluation of the reaction mechanism. There are essentially two mechanisms proposed so far for the oxidation of chlorates. According to one, the chlorate ion is oxidized by oxygen which occurs in the oxidation of water^{2,3}, while the other, which is more acceptable, assumes a discharge of ClO_3^- and the reaction of the chlorate radical with $\text{H}_2\text{O}^{4-10}$.

In this work, as in the previous one¹, the technique of the rotating double ring electrode has been used in order to elucidate some questions concerning the mechanism of the oxidation of ClO_3^- .

EXPERIMENTAL

The details of the experimental technique have been presented elsewhere^{1,11}. The outer ring electrode was used to detect the intermediates formed at the inner ring. The inner ring was kept at constant current while the outer ring was subjected to a linear potential sweep. The rotation rate was 2800 rpm.

The electrolyte was prepared from triply distilled water and reagent grade NaClO_3 and NaOH (Merck). The temperature was 295 K. All potentials are given with respect to the standard hydrogen electrode.

RESULTS

Cyclic voltammograms of platinum in chlorate electrolyte

Figure 1 shows the voltammetry curve of the platinum electrode in 1.37 M NaClO_3 . A considerable cathodic current is seen for both scans at potentials more negative than ~ -0.2 V. This current is due to a reduction of ClO_3^- which is the only reducible species in that potential region. The reduction peak appears at very negative potentials which indicates an extreme irreversibility of this redox reaction. The analysis of the peak current as a function of the sweep rate shows that the process is not diffusion controlled. The process however involves a solution phase species.

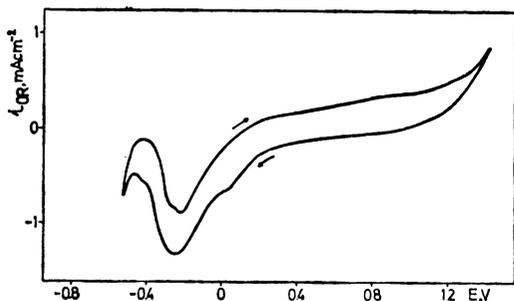


Fig. 1. Cyclic voltammogram of Pt (50 mV s^{-1}), 1.37 M NaClO_3 , $\text{pH}=9.5$

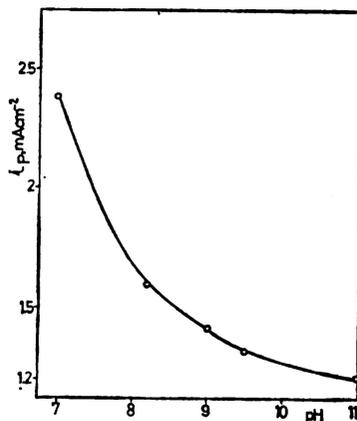


Fig. 2. Dependence of the reduction peak current (Fig. 1) on pH

The peak in the reduction current under these conditions can be explained as an inhibition of the reduction process. It is probably due to a double layer effect, i.e., the change of the nature of the charge on the electrode surface while passing through the point of zero charge. This effect will be discussed later.

The peak currents show a pronounced pH dependence as seen in Fig. 2. Further investigation of the inhibiting effects of OH⁻ is shown in Fig. 3. The holding of potential in both scans facilitates the adsorption of OH⁻ which considerably decreases the current when the sweeps are restarted. A decrease of the current is larger when the holding of potential has been made at more positive values, which is in agreement with higher adsorption of OH⁻ on positive potentials.

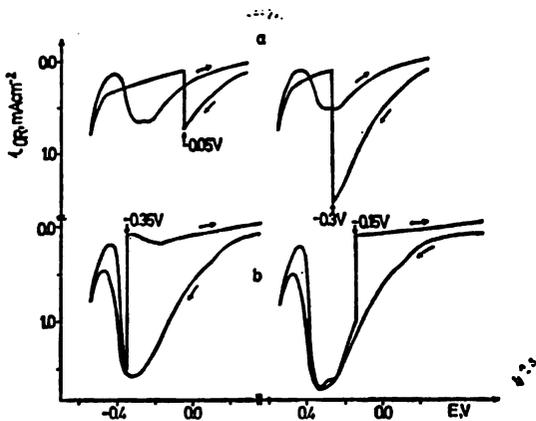


Fig. 3. Reduction reaction on Pt (50 mV s⁻¹, 1.75 M NaClO₃, pH=8.2). Electrode has been kept for 2 min at indicated potentials: a = cathodic scan, b = anodic scan

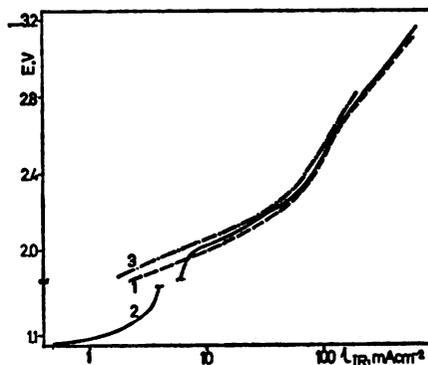


Fig. 4. Polarization curves of the inner Pt ring electrode: 1—1.75 M NaClO₃, pH = 9.0; 2—1.75 M NaClO₃, pH=1.1; 3—1.37 M NaClO₃; pH=9.5

Detection of species formed at the inner ring

Anodic polarization curves of the inner ring are shown in Fig. 4. In one curve a diffusion limiting current density of O₂ evolution from OH⁻ can be seen (curve 2). With the other two pH values this is not seen in this current range. In the current density range from 10 to 100 mA cm⁻² the polarization of the Pt electrode in chlorates is larger than in alkaline perchlorate solutions¹¹. A second steep increase of polarization occurs at ~2.0 V, the same as in alkaline perchlorate solutions¹¹, but it requires lower current densities. This indicates a larger inhibition of O₂ evolution by adsorption of ClO₃⁻ than by adsorption of ClO₄⁻. These curves are in agreement with the literature data⁹.

Voltammetry curves of the outer ring in the presence of oxygen evolution at the inner ring are shown in Figs 5 and 6. The curves were recorded in a solution of 1.37 M NaClO₃, pH=9.5. Similar curves were obtained at pH 9 and 11. The first current peak (Fig. 5) appears at ~0.4 V which increases with the increase of the current at the inner ring. This current is not due to the oxygen

reduction, which occurs at more negative potentials under these experimental conditions¹¹.

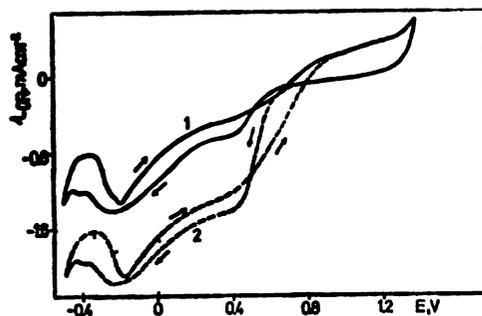


Fig. 5. Cyclic voltammogram of the outer Pt ring electrode (50 mV s^{-1} , 1.37 M NaClO_2 ; $\text{pH}=9.5$) as a function of the current density at the inner Pt ring electrode: 1— 1.88 mA cm^{-2} , 2 — 4.15 mA cm^{-2} .

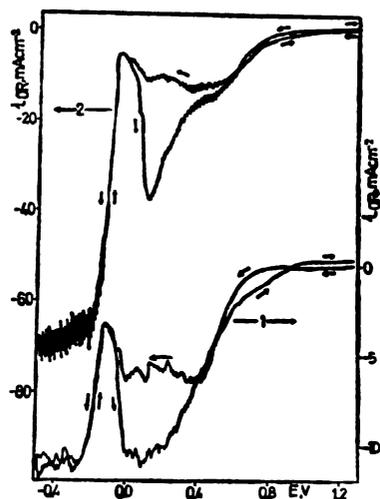


Fig. 6. Same as in Fig. 5 but: 1 — 66.8 mA cm^{-2} , 2 — 220 mA cm^{-2} .

Fig. 6 shows one more peak at $\sim 0.0 \text{ V}$ which appears at higher currents at the inner ring. It shifts towards positive potentials in the anodic scan. The inhibition of the reduction process in the potential range 0.0 to -0.2 V is also seen in the same Figure. The difference between anodic and cathodic scans is evident. The currents on reduced Pt (anodic scan) are higher than on the oxidized surface (cathodic scan).

A surprising feature of these curves is an inhibition of reduction processes which is limited to a relatively narrow potential range. After this inhibition of reduction processes, the hydrogen evolution commences, which is not inhibited. Hydrogen evolution occurs in this potential range due to a local change of pH caused by anodic process at the inner ring. This has been proved by calculation of the H^+ concentration from the diffusion limiting currents of H_2 evolution. The calculation has shown that the potential of this reaction corresponds to the H_2 evolution reaction¹¹.

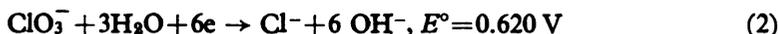
The voltammograms of the same shape as those in Fig. 6 can be obtained even when the anodic process at the inner ring is switched off. This persists over more than 24 h indicating a considerable stability of species formed in the anodic process. It is important to note that the structure of these voltammograms completely changes when the electrolyte is saturated by molecular oxygen. Only a diffusion limiting current of O_2 reduction and the inhibition process at -0.2 V are seen in such a solution. This shows that these intermediates are not stable in oxygen-saturated solution.

DISCUSSION

Cyclic voltammetry of platinum in chlorate in the absence of processes at the inner ring

The main phenomenon observed by cyclic voltammetry in the chlorate electrolyte is a reduction process shown in Figs 1—3. The reduction of chlorates is rather irreversible. It has a very positive standard electrode potential¹²⁻¹⁶. For an acid electrolyte, for example, $E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)=1.451\text{ V}$; $E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2)=1.470$; $E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2)=1.214\text{ V}$.

In alkaline and neutral electrolytes, the standard electrode potentials are less positive,



or



which assuming the same irreversibility, suggests that the reaction in these electrolytes is less probable.

The process shown in Figs 1—3 is very irreversible and can be due to either one of these reactions or both. Hodara and Glasner¹⁴ have found the peak at the same potential in catalytic reduction of chlorates on mercury.

The reaction (2) leads to the formation of Cl^- whose specific adsorption could considerably inhibit the reaction. It is quite likely that a certain quantity of Cl^- can be formed in this reaction.

Reaction (2) could be considered as a sort of autoinhibiting reaction. The autoinhibition usually produces a small current peak. Relatively large currents seen in Figs 1—3 suggest a small concentration of Cl^- , i.e. only a part of the current is due to reaction (2).

The major part of the current is due to some other reduction process which might be predominantly reaction (3). A complete reduction of chlorate to chlorides most probably goes through a succession of oxidation states of chlorine ($\text{Cl}^{5+} \rightarrow \text{Cl}^{3+} \rightarrow \text{Cl}^+ \rightarrow \text{Cl}^0 \rightarrow \text{Cl}^-$). On the basis of electrochemical measurements it is very difficult to determine the nature of the species involved in the reduction process. Reaction (3), as a first stage in the reduction of chlorates, seems to be the most probable one, although it cannot be said that the further reduction does not take place.

Decreasing of the current with pH (Fig. 2) can be ascribed to the specific adsorption of OH^- , which interferes with the adsorption of ClO_3^- . The coverage of ClO_3^- decreases, which causes a decrease of the reaction rate through this blocking effect, or through the Coulombic repulsion between OH^- and ClO_3^- .

Species formed in anodic processes on platinum in chlorate solutions

The peak at 0.4 V in Fig. 5 contains information on the intermediate formed in the anodic evolution of O_2 . The currents at the inner ring are in the region

where H_2O is oxidized which follows from Fig. 4. The intermediate can be hydrogen peroxide which appears as the intermediate in the oxygen evolution reaction. This species is usually assumed to be an adsorbed intermediate in the oxygen reaction¹⁷. Under experimental conditions of this work it appears that it may occur as a solution phase species at these high anodic potentials.

The reduction of Pt oxide is buried in this current which may also contain the currents of reduction of some chloro-oxygen species because their standard redox potentials are very positive¹⁶. A separation of these currents is impossible, but nevertheless the curves in Fig. 6 show a new peak at 0.0 V which is due to a reduction of some other chloro-oxygen negatively charged species formed during the anodic processes.

The inhibition in the potential range 0.0—0.2 V is of the same nature as the one already mentioned in connection with Fig. 1. It is due to a double layer effect caused by a negative charge on the electrode surface and partly by a specific adsorption of OH^- and possibly of Cl^- . It has been shown in several instances^{18,19} that the electroreduction of anions is inhibited when passing the point of zero charge of the electrode, i.e., when going from the positively to the negatively charged electrode surface. This has not been observed so far with ClO_3^- .

The point of zero charge on Pt has not been determined in this particular electrolyte. The value 0.2 V can be taken as approximately valid for various electrolytes²⁰. Appreciable inhibition as seen in Figs 1 and 6, occurs at potentials more negative than the point of zero charge. These processes, although interesting enough, are beyond the scope of this work and the authors refrain from further analysis.

A new increase of the current at -0.25 V, is due to hydrogen evolution. A limiting current of H_2 evolution is seen at more negative potentials. This process depends on the inner ring current due to a local change of pH as indicated in the previous section.

On the basis of these experiments it is possible to propose the following mechanism of the anodic processes in this electrolyte. The first step is the adsorption of ClO_3^- ,



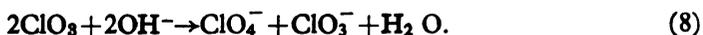
which is followed by the electrochemical oxidation of adsorbed species,



The next step is the electrochemical desorption of the radical giving two intermediates and oxygen,



ClO_3^- is known as an unstable species²¹ which undergoes a disproportionation giving perchlorate and chlorate:



The second intermediate, ClO_2 , also disproportionates¹⁵:

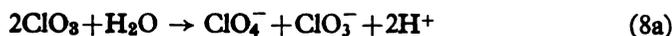


and ClO_2^- produced by reaction (9) can be oxidized into ClO_3^- :



In this way both intermediates, by reactions (8)—(10), form perchlorate and chlorate, and O_2 evolution is negligible.

For lower pH a similar mechanism is valid,



and the process of perchlorate formation is practically the same.

This mechanism of chlorate oxidation explains the high faradaic current efficiency in the electrolytic production of perchlorate. The current losses on O_2 evolution are negligible.

The mechanism proposed here is corroborated by the behaviour of the system when the electrolysis is over. It has been mentioned above that the intermediates of this reaction are not stable in an oxygen-saturated solution. One of the intermediates assumed in our mechanism is ClO_2^- which further reacts with molecular oxygen. This species is stable in the dark in alkaline solution²², which explains the voltammetry curves in the absence of oxygen. Its affinity to oxygen explains the voltammetry in oxygen-saturated solution and supports reaction (10).

In conclusion it can be said that the technique of the rotating double-ring electrode is convenient for detecting intermediates formed in gas-evolution reactions. It, however, does not give information on a molecular level about the nature of the intermediates. Nevertheless, on the basis of the information obtained by this technique, a mechanism which explains most of the features of this complex reaction could have been proposed.

Acknowledgement. The authors are indebted to the Research Fund of the Socialist Republic of Serbia, Belgrade, for financial support of this work.

ИЗВОД

МЕХАНИЗАМ ПРОЦЕСА НА ПЛАТИНИ НА ВИСОКИМ АНОДНИМ ПОТЕНЦИЈАЛИМА. II. НАТРИЈУМХЛОРАТ

БРАНИСЛАВ Ж. НИКОЛИЋ, РАДОСЛАВ Р. АЏИЋ* и АЛЕКСАНДАР Р. ДЕСПИЋ

*Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, *Институт за електрохемију ИХТМ и Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета у Београду*

Коришћењем ротирајуће прстен-прстен електроде испитивани су процеси на платини у слабо алкалним растворима NaClO_3 . Константована је редукција хлоратног јона са инхибирајућим ефектом анјона, проузрокованим променом знака наелектрисања електроде при проласку кроз потенцијал нултог набоја. Анодна поларизација Pt је већа у овим него у растворима ClO_4^- што објашњава високе анодне потенцијале у процесу електрохемијске производње ClO_4^- . Показано је присуство пероксида као интермедијера који се десорбује са површине електроде у процесу издвајања кисеоника из воде. Предложен је механизам анодне оксидације ClO_3^- у ClO_4^- у којем се кисеоник јавља као интермедијер који не изазива губитке струје. Ово објашњава висока фарадејска искоришћења у процесу производње ClO_4^- .

(Примљено 28. марта 1980)

REFERENCES

1. B. Ž. Nikolić, R. R. Adžić, A. R. Despić, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **45**, 9 (1980)
2. C. W. Bennet, E. L. Mack, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **29**, 323 (1916)
3. M. P. Grotheer, E. N. Cook, *Electrochem. Technol.*, **6**, 221 (1968)
4. W. Oechsli, *Z. Elektrochem.*, **9**, 807 (1903)
5. N. V. S. Knibbs, H. Palfreeman, *Trans. Faraday Soc.*, **16**, 402 (1920)
6. K. Sugino, S. Aoyagi, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 166 (1956)
7. K. C. Narasimham, S. Sundararajan, H. V. K. Udupa, *Ibid.*, **106**, 798 (1961)
8. O. De Nora, P. Gallone, C. Traini, G. Meneghini, *Ibid.*, **116**, 146 (1969)
9. Tsu Yun-tsao, in „*Osnovnye voprosy sovremennoi teoreticheskoj elektrokhemii*”, p. 335, red. A. N. Frumkin, Izd. Mir, Moscow 1965
10. V. I. Franchuk, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 63 (1963)
11. B. Ž. Nikolić, *Doctoral Thesis*, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade 1977
12. F. Hine, M. Yasuda, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 182 (1971)
13. J. Vulterin, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **30** 1505 (1965)
14. I. Hodara, *J. Electroanal. Chem.*, **25**, 39 (1970); I. Hodara A. Glasner, *Electrochim. Acta*, **15**, 923, 931 (1970)
15. B. E. Douglas, D. H. McDaniel, „*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, Ch. IV, Blaisdell Publ. Comp., New York 1965
16. M. Purbaix, „*Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*”, Ch. IV, Section 20.2, Pergamon Press, Oxford 1966
17. A. Damjanović, in „*Modern Aspects of Electrochemistry*”, No 5, Ch. 5, Ed. by J. O'M. Bockris and B. E. Conway, Plenum Press, New York 1969.; A. Damjanović, A. Dey, J. O'M. Bockris, *Electrochim. Acta*, **11**, 791 (1966)
18. A. N. Frumkin, S. I. Kulakovskaya, N. V. Fedorovich, *Elektrokhemija*, **10**, 837 (1974)
19. A. N. Frumkin, N. V. Nikolaeva-Fedorovich, N. P. Berezina, K. H. E. Keis, *J. Electroanal. Chem.*, **58**, 189 (1975)
20. L. Campanella, *Ibid.*, **28**, 228 (1970)
21. A. F. Wells, „*Structural Inorganic Chemistry*”, Ch. VIII, Oxford University Press, London 1962
22. A. F. Coton, G. Wilkinson, „*Advanced Inorganic Chemistry*”, Ch. 16, Interscience Publ., New York 1972.

HETEROGENEOUS THERMAL DECOMPOSITION OF NITROUS OXIDE

JAGDISH PRASHAD

Chemistry Department, Meerut College, Meerut — 250001, India

(Received 31 January 1980)

Decomposition of N_2O ($p_{N_2O}=290$ to 51 mmHg, 30°) at a Pt-filament (970°) proceeds to completion at pressures less than 70 mm, attains a constant value at higher pressures and follows an apparently zero order rate. The time for half change decreases with the pressure of nitrous oxide. This decomposition is more rapid than the electrical one, where the potential applied was twice the initial threshold potential. The Joshi effect $\pm\Delta i$, an almost instantaneous and reversible photo-variation of the discharge current, was investigated in the thermal and electrical decomposition mixtures of N_2O under semi-ozonizer excitation. With progress in the decomposition, the magnitudes of both $+\Delta i$ and $-\Delta i$ increase and reach a constant value towards the end. Occurrence of $\pm\Delta i$ in the thermal decomposition mixture is in striking contrast with the results obtained under electrical decomposition where no $+\Delta i$ was observed. Formation of NO by the Rideal-Eley-Roberts mechanism is suggested from a study of $\pm\Delta i$ in the thermal and electrical decomposition products of N_2O . The larger magnitude of $-\Delta i$ observed in the former is ascribed to the existence of labile NO. The difference in the rates of thermal and electrical decompositions is attributed to the larger detachment cross sections of low energy negative ions formed at the filament during the thermal decomposition, while under discharge negative ions of various excited states exist.

Influence of the work function on the electrode factors in heterogeneous catalysis has been shown by the work of Wansbrough-Jones and Rideal¹ who studied the oxidation of Ni, Pt, W, and C from 1100 to 1600°. The nature of the surface layer in heterogeneous catalysis was investigated from a study of the thermoionic^{2,3}, photo-emission^{4,5} and field emission studies. In the theory for the occurrence of $\pm\Delta i$ an adsorption-like boundary layer of low work function, formed under discharge, was postulated by Joshi⁶. NO and NO₂ were intermediates during the decomposition of N_2O , either electrically or photochemically and only NO in the heterogeneous thermal decomposition⁷. Earlier evidence for the formation of NO in the thermal decomposition of N_2O was analytical⁸⁻¹⁰ but no attempt appears to have been made to investigate into the electronic properties of the surface layer formed during the thermal decomposition of N_2O . In the light of the above theoretical prediction, it was of interest, therefore, to investigate into the nature of the surface layer formed during the thermal decomposition of N_2O , which may lend some clue in the elucidation of the mechanism.

EXPERIMENTAL

Thermal decomposition on Pt-surface. Pure N_2O , as reported earlier¹¹, at a known pressure in the semi-ozonizer was decomposed thermally by heating the axially sealed Pt-wire of 45 mm in length and 0.38 mm in diameter by passing a current of 5.9 A drawn from storage batteries. When the wire had glown bright yellow for a definite time, the system was allowed to cool to room temperature. The increase in the pressure was noted and the procedure repeated until a constant pressure was obtained. From the value of the resistance at 28° and the observed values of the filament current and the potential developed across it, the resistance was determined from which the temperature was calculated to be about 970° . After every experiment, the filament was degassed at a higher temperature under vacuum for about half an hour.

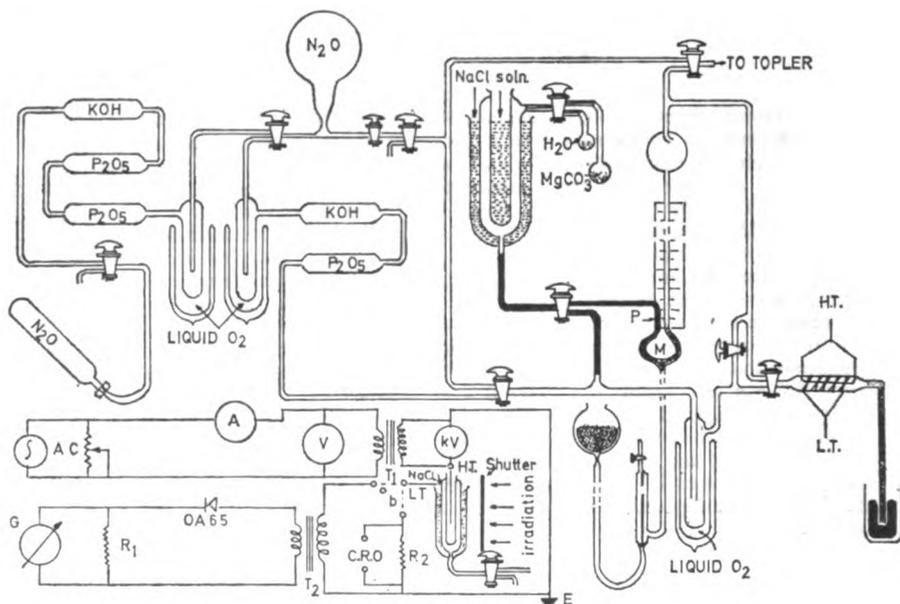


Fig. 1. Electrical and thermal decomposition of nitrous oxide

Electrical decomposition: The general electrical circuit has been the same as reported earlier¹¹ (Fig. 1). The internal Pt-wire was connected to a high voltage source, it being negative in the case of full wave rectified d.c. excitation. This d.c. source was operated on 220 V a.c. supply. The output voltage was adjusted by means of a variac in the primary circuit. The secondary voltage was read on a calibrated dial voltmeter. The outer (glass) cylinder of the semi-ozonizer was earthed through the detecting circuit. Two external metallic electrodes of fine copper wire sleeves, about 40 mm apart, on the outer glass tube of the semi-ozonizer served as the H.T. and L.T. to study the decomposition under sleeve excitation. In all these experiments, twice the initial threshold potential V_m was applied and the decomposition was followed by measuring the current i and pressure p until a constant value was obtained in the latter.

The $\pm \Delta i$ was investigated in the thermal decomposition mixture of N_2O as reported earlier¹²:

- (i) Decomposed completely to $2N_2 + O_2$ (55 mmHg, 30°),
- (ii) where the decomposition was only 42%, instead of 50% corresponding to complete decomposition [$p(N_2 + O_2 + N_2O) = 139$ mm, 30°] and
- (iii) electrically decomposed (in the full-ozonizer and admitted into the semi-ozonizer) products (at the same pressure) before and after passing the filament current of 5.9 A for 15 minutes.

RESULTS AND DISCUSSION

The time for completion of the reaction increased with pressure (Fig. 2) and the net increase in pressure Δp was directly proportional to the initial pressure (Inset, Fig. 2). The time for half change decreased with the pressure but

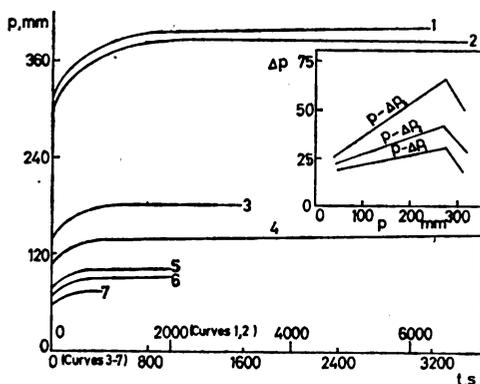


Fig. 2. Thermal decomposition (Curves 1—3, 5—7) of nitrous oxide on a Pt-filament at 970°. (Curve 1 : 37% decomposition; 2 : 42%; 3 : 40%; 4 : 50% decomposition due to the applied a.c. field at $2 \times V_m$)

showed constancy over a limited region. At an initial pressure of approximately 50 mm, N_2O was decomposed (a) completely into the elements both thermally (4.5 min, Fig. 3) and under semi-ozonizer (a.c.) excitation (170 min, Fig. 3), (b) to the extent of 39% under sleeve excitation (225 min, Fig. 3). The time increasing in the order (in a.c. excitation, $2 \times V_m$ was applied in each case): Thermal, semi-ozonizer (a.c.), sleeve (a.c.), semi-ozonizer (d.c.).

No decomposition was observed under potentials up to 3.2 kV ($4 \times V_m$) produced by the available d.c. source even in the course of about 2 hours. When the decomposition was produced both under a.c. and d.c. excitations, the filament was not heated. Under d.c. excitation, a local glow was observed close to the filament producing extremely small discharge current. There was, however, no detectable change of pressure showing that the decomposition of N_2O under these conditions was but negligible.

The $+\Delta i$ as well as $-\Delta i$ were observed in the N_2O thermal decomposition products by exposing to visible radiations from a 200 W, 220 V incandescent filament (glass) lamp. At 55 mm pressure of $2N_2+O_2$, $+\Delta i$ was 800% and $-\Delta i$ was 62%. No $\pm \Delta i$ could be detected under the present experimental conditions in the mixture ($2N_2+O_2$) obtained by decomposing N_2O in the full-ozonizer, admitting the products of decomposition into the semi-ozonizer and testing for $\pm \Delta i$ under the semi-ozonizer.

The data (Fig. 2) have indicated that the thermal decomposition of N_2O at a Pt-filament followed a first order law in agreement with the earlier workers^{7,13-18} but showed an antinormal behaviour indicating thereby that it was independent

of the initial pressure. The nature of the curve connecting reciprocal of the half time and the reciprocal of the initial pressure was interpreted on the assumption of an adsorbed layer of atomic oxygen which retarded the further progress of the reaction¹⁹.

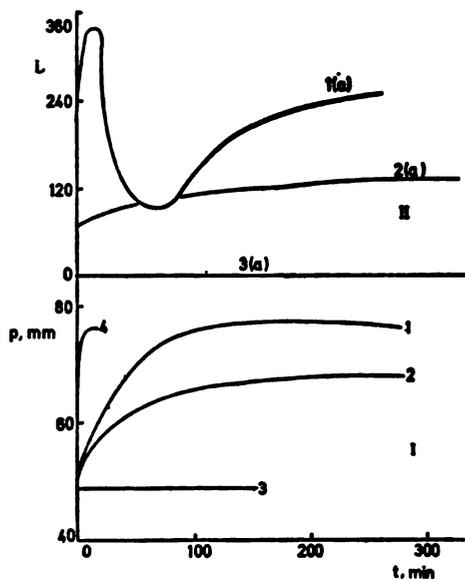


Fig. 3. Comparative variation of p and i during thermal and electrical decomposition of N_2O . (Curve 1 : Semi-ozonizer under a.c. excitation; with Pt-filament as H.T.; 2 : Sleeve under a.c. excitation 3 : Semi-ozonizer under d.c. excitation with Pt-filament as cathode)

Most of the reactions occurring at surfaces have been divided into two classes, on the basis of their mechanism, viz., the Langmuir — Hinshelwood^{19,20} mechanism and the Rideal — Eley mechanism^{21,22}. According to the former an adsorptive equilibrium was assumed to exist between the reactant and the surface and the reaction then occurred between adjacent atoms. The rate of surface reaction was expressed in terms of concentration of the gaseous reactants. A reaction is of the first order if the rate is proportional to the pressure or the fraction of the total reactant which is transformed in a given time is independent of the initial pressure. According to Hinshelwood¹⁹, a reaction with an apparent zero-order rate law appears to be faster at low pressures as observed (Inset, Fig. 2).

In an analysis of the phenomenon of adsorption and of adsorption kinetics, Volkenshtein²³ considered the solid-catalyst as a structure containing certain concentration lattice defects twofold in nature. In older theories of adsorption, the assumption was made of the constancy of adsorption centres, mobility of adsorption sites and nonvariance of sites with coverage. Adsorption, however, occurred in the defect regions and adsorption created new centres²³. The rate of

a physical or chemical process depends on the configuration of the activated complex²⁴. This type of treatment has been applied successfully to the processes of adsorption and desorption at surfaces to a number of chemical processes at various surfaces²⁵.

Though the Langmuir — Hinshelwood mechanism could be applied to most of the systems, instances were not lacking in which the activated complex was formed, not between two molecules adsorbed side by side on the adsorption sites, but, where it was formed as a resultant of the interaction between the molecule or atom adsorbed on the surface and a molecule or atom from the gas phase or the van der Waals layer. This type of mechanism was applied to the para-ortho hydrogen conversion^{21,26,27}. Recombinations of atoms and free radicals have also been suggested to take place by this mechanism^{26,27}. They are almost first order processes. The formation of nitrogen atoms during the decomposition of N_2O has been shown, from exchange studies, not to be possible, and the failure for the nitrogen to be chemisorbed on the Pt-surface²⁸. The results have shown that $\pm\Delta i$ occurred in the thermal decomposition mixture but not in a mixture ($2N_2 + O_2$) obtained by decomposing N_2O electrically in a full-ozonizer and admitted into the semi-ozonizer approximately at the same pressure either before or after passing a filament current of 5.9 A.

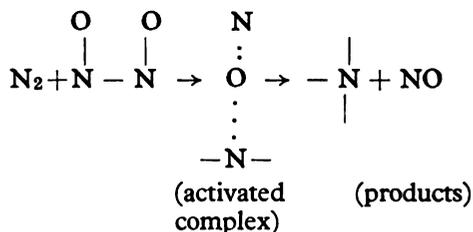
The Δi is a surface phenomenon⁶ favoured by electronegative gases or vapours and results due to the capture of electrons released under irradiations, from the adsorption-like boundary layer, by the gas atoms, forming negative ions which decrease the current as a space charge effect. The photoelectric emission from the boundary layer, unaccompanied by the formation of negative ions cause the occurrence of a positive effect. From the occurrence of $\pm\Delta i$ in the mixture of N_2 , O_2 and N_2O and $2N_2$ and O_2 obtained by the thermal decomposition, occurrence of electronegative radicals may be inferred²⁹. These experiments were extended³⁰ and revealed the occurrence of Δi both in visible and u.v. light irradiations in the decomposition mixture of N_2O (both electrical and thermal), air, air containing traces of NO_2 and about 16.7% of NO_2 and oxygen (Table I). The

TABLE I. Values of $\pm\Delta i$ in the decomposition products of N_2O , air, air + NO_2 , and O_2

	System	Source of irradiation	+ % Δi	- % Δi
1 (a)	Thermal decomposition products ($pN_2 + O_2 = 30$ mmHg, 30°)	Visible	—	32
(b)	"	u.v. light	—	57
2 (a)	Electrical decomposition products ($pN_2 + O_2 = 30.1$ mmHg, 30°) (decomposed in the full-ozonizer and admitted into the semi-ozonizer)	Visible	—	13
(b)	After passing a filament current of 5.5 A for 30 min	"	—	13
(c)	N_2O decomposed electrically in the semi-ozonizer	"	—	14
(d)	After passing the filament current	"	—	14
3 (a)	Air ($p_{Air} = 30.1$ mmHg, 30°)	"	—	—
(b)	Air containing traces of NO_2 ($p_{Air} = 30.1$ mmHg, 30°)	"	—	—
(c)	Air + NO_2 (5 mmHg, 30°) ($p = 30.2$ mmHg, 30°)	"	+2 (Δi)	-1
4 (a)	Oxygen ($p_{O_2} = 30.1$ mmHg, 30°)	"	—	—
(b)	"	u.v. light	+900	-2

development of $\pm\Delta i$ both under visible and u.v. light irradiation at various stages of the thermal decomposition of N_2O was studied³⁰. The very low magnitude of $-2\%\Delta i$ in oxygen compared to $-52\%\Delta i$ in N_2O , thermal decomposition products have shown that not only chemisorption of atomic oxygen takes place but that some labile electronegative radical should have been formed on the surface of the catalyst due to the interaction of chemisorbed atomic oxygen on the Pt-surface and nitrogen in the gas phase due to van der Waals forces by the Rideal — Eley — Roberts mechanism. The inadequacy of the Langmuir — Hinshelwood mechanism in the present case has been supported by Trapnell²⁸. The gradual coverage of the catalyst surface is indicated from the increase in the magnitude of $\pm\Delta i$ with the progress of the decomposition and attaining a constant value towards the final stages of the decomposition. The larger magnitude of $-\Delta i$ in N_2O thermal decomposition products suggests that the adsorbed layer on the catalyst contributes more to the magnitude of $-\Delta i$. It has been observed that a layer of chlorine adsorbed on the walls of the ozonizer helps in developing Δi in air³¹. It has been found that an adsorbed layer of chlorine increased the magnitude of $-\Delta i$ from about 2 to 88% in air at a pressure of 215 mm. This mode of formation of NO is in contrast with the other mechanisms suggested in homogeneous decomposition where it was assumed to be due to the action of atomic oxygen in N_2O ^{9,10}.

The mechanism suggested now is:



In the decomposition of N_2O under ozonizer discharge³², the formation of $(NO)_2$ has been suggested because of the large number of electrons produced under discharge, whereas in the heterogeneous thermal decomposition the formation of NO is only possible as shown here. It is suggested, therefore, that the decomposition of N_2O proceeds at a more rapid rate when decomposed thermally than under electrical excitation, because of the large detachment cross sections at low energies³³⁻³⁵. A comparison of the rates of decomposition under discharge in the full-ozonizer (volume being nearly 16 times that of the semi-ozonizer), semi-ozonizer and under sleeve excitation suggests that it is proportional to the surface area of the electrodes^{6,36}, the rate of the reaction decreasing in the order: Full-ozonizer, semi-ozonizer and sleeve excitation.

Acknowledgement. Grateful thanks are due to Dr N.R. Murty for his valuable suggestions,

ИЗВОД

ХЕТЕРОГЕНО ТЕРМИЧКО РАЗЛАГАЊЕ АЗОТ-СУБОКСИДА

JAGDISH PRASHAD

Хемијски одсек, Мируџ колеџ, Мируџ, Индија

Разлагање N_2O на платинском влакну на 970° одиграва се до краја на притисцима испод 70 mmHg. На вишим притисцима достиже константну вредност која привидно одговара реакцији нултог реда. Полувреме реакције опада са притиском N_2O . Ово разлагање је брже него оно у електричном пражњењу када је примењени напон двоструко већи од почетног напона прага. Joshi-јев ефекат, $\pm \Delta i$ (који представља готово тренутну и реверзибилну фотоваријацију струје пражњења), истраживан је у смешама N_2O које су разлагане термички и пражњењем које је побуђено семи-озонизатором. При разлагању расли су и $+\Delta i$ и $-\Delta i$, достижући константне вредности при крају. Појава ефекта $+\Delta i$ при термичком разлагању је у упадљивој супротности са резултатима добивеним код електричног пражњења, где $+\Delta i$ није запажен. Већа вредност $-\Delta i$ код електричног разлагања приписана је постојању лабилног NO. Разлика у брзинама између термичког и електричног разлагања приписана је већем ефикасном преску одвајања негативних јона ниске енергије, који се стварају на влакну за време термичког разлагања. Код пражњења постоје негативни јони у разним побуђеним стањима.

(Примљено 31. јануара 1980)

REFERENCES

1. O. H. J. Wansbrough, E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A123**, 202 (1929)
2. I. Langmuir, D. S. Villars, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 486 (1931)
3. M. C. Johnson, F. A. Vick, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A151**, 308 (1935)
4. R. Suhrmann, *Z. Elektrochem.*, **56**, 351 (1952)
5. R. Suhrmann, W. M. H. Sachtler, *Z. Naturforsch.*, **9A**, 14 (1954)
6. S. S. Joshi, *Proc. Indian Sci. Congr., Chem. Sec.*, 1943, p. 51
7. C. Praagh, B. Topley, *Trans. Faraday Soc.*, **27**, 312 (1931)
8. F. F. Musgrave, C. Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A135**, 23 (1932)
9. F. J. Lindars, C. Hinshelwood, *Ibid.*, **A231**, 162 (1955)
10. F. Kaufmann, N. J. Gerri, F. C. Brown, *J. Chem. Phys.*, **25**, 106 (1956)
11. J. Prashad, *Roczniki Chem.*, **46**, 1621 (1972)
12. J. Prashad, *Rev. Roumaine Chim.*, **18**, 1075 (1973); *Kinetika i kataliz*, **18**, 497 (1977)
13. C. R. Prichard, C. Hinshelwood, *J. Proc. Roy. Soc. (London)* **127**, 327 (1925)
14. H. Cassel, C. Glauckauf, *Z. Physik. Chem.*, **B9**, 429 (1930)
15. H. Cassel, C. Glauckauf, *Ibid.*, **B17**, 380 (1932)
16. E. W. R. Steacie, A. McCubin, *J. Chem. Phys.*, **2**, 585 (1934)
17. E. W. R. Steacie, A. McCubin, *Can. J. Res.*, **14B**, 84 (1936)
18. S. Miyazaki, *J. Chem. Soc. (Japan)*, **72**, 723 (1951)
19. C. N. Hinshelwood, „*Kinetics of Chemical Change*”, Oxford Univ. Press, London 1949
20. I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.*, **17**, 621 (1921)
21. E. K. Rideal, D. D. Eley, *Ibid.*, **44**, 216 (1939)
22. P. H. Emmet, „*Catalysis*”, Reinhold Publ. Corp., New York 1936
23. F. F. Volkenshtein, *Zh. Fiz. Khim.*, **23**, 917 (1949)

24. H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **3**, 107 (1935)
25. K. J. Laidler, S. Glasstone, H. Eyring, *Ibid.*, **8**, 659 (1940)
26. J. Roberts, „*Some Problems in Adsorption*”, Cambridge Univ. Press, London 1939
27. J. Roberts, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 941 (1939)
28. B. M. W. Trapnell, „*Chemisorption*”, Butterworths Scientific Publ., London 1955
29. J. Prashad, *Gurukul Kangri Vishwavidyalaya, (J. Sci. Res.)*, **6**, 1 (1975)
30. J. Prashad, Unpublished results
31. K. V. Rao, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **A27**, 72 (1948)
32. J. Prashad, *Rev. Roumaine Chim.*, Communicated 1977
33. V. M. Dukelskii, E. Ya. Zandberg, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.*, **21**, 1270 (1951)
34. V. M. Dukelskii, E. Ya. Zandberg, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **82**, 33 (1952)
35. J. B. Hasted, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A222**, 74 (1954)
36. J. J. Thomson, G. P. Thomson, „*Conduction of Electricity Through Gases*”, Cambridge Univ. Press, London 1933.

INTENSITY OF BACKGROUND EMISSION OF AN ARC BURNING IN THE ROTATING MAGNETIC FIELD

TATJANA MIHAILIDI and BOŠKO PAVLOVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494,
YU-11001 Belgrade*

(Received 17 March 1980)

It was found that the influence of the rotating magnetic field (RMF) on the dc arc decreases the intensity of the background emission in the neighbourhood of the spectral lines of elements investigated at both anode and cathode excitations. This effect could be explained by the decrease of the arc plasma temperature due to the RMF influence as well as by the change of the trajectory of carbon particles ejected from the supporting electrode, owing to its erosion in RMF. The decrease of the intensity of the background emission is particularly favourable in the cathode excitation of elements with medium and low ionization potentials.

The excitation source used for spectrochemical analysis of element traces must provide a sufficiently strong intensity of the analytical line of a given element, with as low as possible background emission. Therefore, in order to optimize the excitation conditions, it is necessary to tend towards the intensification of spectral lines of analysed elements, as well as towards the decrease of the background intensity in the vicinity of the observed lines. The decrease of the background intensity from the arc in the air could be achieved in various ways¹. For example, an addition of considerable quantities of elements with low ionization potentials leads to the decrease of the plasma temperature and thereby to the decrease of the molecular bands intensity. Further, it is also possible to improve the ratio between the spectral line intensity and the background if the atmosphere of noble or some other gases is used instead of air. And finally, the intensity of the background radiation could be lowered through the application of an external magnetic field²⁻⁴. Our investigations have shown that the influence of the rotating magnetic field (RMF) on the arc provokes, on the one hand, the decrease of the background intensity in all cases which were investigated, and on the other hand, the intensification of the spectral lines of the majority of elements observed⁵⁻⁷.

RESULTS

We have presented earlier⁶ the conditions under which the investigations of the influence of the RMF on plasma of the dc arc in air were carried out. The investigations were performed at anode and cathode excitations, employing two types of supporting electrodes. Some results of the investigation of the RMF

influence on the background intensity in the vicinity of some spectral lines are presented in Table I.

TABLE I. Background intensity ratio ($I_{f, B}/I_{f, 0}$) with and without the influence of RMF in the vicinity of investigated spectral lines (Pb 283.3 nm, Ge 326.9 nm and Zn 307.6 nm) as the function of RMF induction

$B \times 10^{-4}, T$	Electrode SU 302						Electrode SU 305					
	Anode excitation			Cathode excitation			Anode excitation			Cathode excitation		
	Pb	Ge	Zn	Pb	Ge	Zn	Pb	Ge	Zn	Pb	Ge	Zn
10	0.97	0.99	0.98	0.85	0.84	0.89	0.82	0.78	0.82	0.98	0.89	0.99
20	0.72	0.79	0.97	0.77	0.75	0.76	0.67	0.72	0.66	0.83	0.76	0.88
30	0.75	0.64	0.94	0.80	0.69	0.84	0.74	0.76	0.57	0.72	0.62	0.71
40	0.99	0.91	0.96	0.87	0.72	0.91	0.70	0.81	0.58	0.63	0.57	0.64

The background intensities in the vicinity of other lines show a very similar dependence on RMF induction. The spectral lines of the investigated elements were selected in such a way that there were no lines of other elements in their vicinity which could interfere.

The background intensities are normalized to the values of the free burning arc background intensity. Table I shows that there is a similar decrease of the background intensity in all investigated cases. In the majority of cases a significant decrease of the background intensity could be observed under the influence of RMF of higher induction.

Table II reviews the data on the influence of the background intensity on the determination of the spectral line intensities in the presence of the RMF.

TABLE II. Normalized spectral line intensity ratios

Element	Electrode SU 302		Electrode SU 305	
	anode excitation	cathode excitation	anode excitation	cathode excitation
Pb 283.3	1.41	9.10	1.34	4.60
Ge 326.9	1.11	6.01	1.14	3.19
Zn 307.6	0.61	1.11	0.79	0.69

It contains the ratio of the spectral line and the background intensities adjacent to the investigated lines if RMF of 3 mT induction was applied. The values of spectral line intensities as well as that of the background are normalized to the value obtained with the arc burning without the presence of the external RMF.

Table II shows that in the case of the cathode excitation the effect of the RMF is more efficacious for the decrease of the background intensity. Namely, in this case the decrease of the background intensity is followed by a pronounced intensification of spectral lines of the majority of elements investigated. During the anode excitation, there are cases (as for example in zinc lines) when the background intensity decrease does not provoke an improvement of the total result of the determination of the spectral line intensity. In this case the spectral line intensity decreases more under the influence of the RMF than does the background intensity.

DISCUSSION

The decrease of the background intensity in the presence of the RMF could be explained by the lowering of arc plasma temperature under the influence of

the RMF and hence by the decrease of molecular band intensities. The temperature lowering in this case is not followed by a considerable increase of electron density, which is usually the case when considerable quantities of elements with low ionization potential are added to the analysed sample. According to Unsöld's equation¹, the increase of electron density would, in this case, be unfavourable because it would lead to an increase of that radiation component of the background radiation of the radiative recombination and of the bremsstrahlung (free-free electron radiation). Table III displays the results of the determination of temperatures and electron densities in the air-burning arc in the presence of the RMF of different strengths.

TABLE III. *Temperatures and electron densities in the arc plasma in the investigated cases*

$B \times 10^{-4}, T$	Electrode SU 302				Electrode SU 305			
	Anode excitation T, K	Cathode excitation $n_e \times 10^{14}, \text{cm}^{-3}$	Cathode excitation T, K	Cathode excitation $n_e \times 10^{14}, \text{cm}^{-3}$	Anode excitation T, K	Cathode excitation $n_e \times 10^{14}, \text{cm}^{-3}$	Cathode excitation T, K	Cathode excitation $n_e \times 10^{14}, \text{cm}^{-3}$
0	6350	5.5	6100	5.2	6150	4.6	6050	7.2
10	6300	5.7	6050	5.8	6000	5.9	6000	7.5
20	6150	5.8	6000	5.6	5900	5.2	5950	7.3
30	6100	5.9	5950	5.8	5800	5.8	5900	7.7
40	6100	6.5	5950	5.3	5800	5.9	5900	7.6

The background intensity decrease is also provoked by the carbon particles generated by the electrode erosion during the arc discharge. These particles, in the presence of the RMF get a radial component of velocity and have an almost horizontal direction of motion after leaving the electrode. Therefore, a smaller number of these red hot carbon particles reaches the discharge region which is spectrographically recorded.

The decrease of the background intensity under the influence of the RMF cannot be explained in any case by the change of electron density, i.e. by the decrease of the background intensity component being the consequences of the bremsstrahlung and of the recombination of electrons with ions. Namely, by the substitution of experimental values for arc plasma temperature and electron density under the influence of the RMF in Unsöld's equation, we get the values of the ratio of the continuum radiation intensity in the presence of the rotating magnetic field ($I_{f, B}$) and the continuum radiation intensity of the free burning arc ($I_{f, 0}$) which is greater than unity. Unsöld's relation in our considerations was used in the following form:

$$\frac{I_{f, B}}{I_{f, 0}} \approx \frac{n_{e, B}^2 T_0^{1/2}}{n_{e, 0}^2 T_B^{1/2}}$$

where $n_{e, B}$ is the electron density and T_B the plasma temperature of the arc burning in the presence of the RMF while $n_{e, 0}$ and T_0 are the corresponding values for the free burning arc.

For the sake of illustration Table IV contains the results of such a calculation for the SU 302 electrode as the supporting one in the cathode excitation. The other cases which were investigated have yielded similar results.

TABLE IV. *Calculated background intensity ratios*

$B \times 10^{-4}, T$	10	20	30	40
$I_{f, B} / I_{f, 0}$	1.23	1.15	1.07	1.03

CONCLUSION

From the results presented in the framework of this paper we can infer that the effect of the external rotating magnetic field on the electrical arc provokes the decrease of the background intensity in the vicinity of the considered spectral lines by an average of 5—40%. Such a decrease of the background intensity is an improvement of the arc used as the excitation source. This influence is particularly favourable at the cathode excitation for the investigation of elements with medium and low ionization potentials. Namely, our previous researches^{5,6} have shown that during the cathode excitation, elements with low and medium ionization potentials have a considerable intensification of spectral lines. So, during the cathode excitation two very favourable effects of the rotating magnetic field superpose for the spectro-analytical properties of the arc. They are: the intensification of the spectral lines of elements with medium and low ionization potentials and the decrease of the background radiation intensity in the vicinity of the spectral lines under observation.

Acknowledgement. The authors acknowledge the financial support of the Research Fund of the Socialist Republic of Serbia, Belgrade.

ИЗВОД

ИНТЕНЗИТЕТ ЕМИСИЈЕ ПОЗАДИНСКОГ ЗРАЧЕЊА ИЗ ЕЛЕКТРИЧНОГ ЛУКА
КОЈИ ГОРИ У ОБРТНОМ МАГНЕТСКОМ ПОЉУ

ТАТЈАНА МИХАИЛИДИ и БОШКО ПАВЛОВИЋ

*Технолошко-металушки факултет Универзитета у Београду,
б. бр. 494, 11001 Београд*

Констатовано је да при дејству обртног магнетског поља на електрични лук долази до снижења интензитета позадинског зрачења у близини посматраних спектралних линија испитиваних елемената, како при анодној, тако и при катодној екситацији. Овај ефекат се може тумачити снижењем температуре плазме лука под дејством обртног магнетског поља као и променом трајекторије угљених дегића насталих ерозијом носеће електроде. Снижење интензитета позадинског зрачења је нарочито повољно при катодној екситацији и то за елементе са средњим и нижим енергијама јонизације.

(Примљено 17. марта 1980)

REFERENCES

1. Kh. I. Zilberstein, „*Spectrochemical Analysis of Pure Substances*”, Adam Hilger Ltd., Bristol 1977
2. V. Vukanović, V. Georgijević, D. Vukanović, M. Todorović, *Spectrochim. Acta*, **24B**, 515 (1969)
3. D. Leushacke, H. Nickel, *Ibid.*, **26B**, 391 (1971)
4. T. Mihailidi, *Doctoral Dissertation*, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, 1979
5. B. Pavlović, T. Mihailidi, *J. Eng. Phys.*, **12**, 5 (1975)
6. B. Pavlović, T. Mihailidi, *Appl. Spectry*, **30**, 422 (1976)
7. B. Pavlović, T. Mihailidi, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **43**, 301 (1978).

VAPOUR PRESSURE CORRELATION EQUATIONS OF ALIPHATIC ALCOHOLS

BOJAN D. ĐORĐEVIĆ, DUŠAN K. GROZDANIĆ, VLADIMIR J. VALENT

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494,
YU-11001 Belgrade*

and

LJUBICA T. PETKOVSKA

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, YU-11001 Belgrade

(Received 17 March 1980; revised 15 April 1980)

Various empirical and semiempirical vapour pressure correlation equations were tested by comparing the predicted and observed values of pure *n*-aliphatic alcohols (methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-octanol, and 1-decanol). The correlation equations were evaluated on the basis of the standard deviation of the vapour pressure approximation. Best results were obtained by nonlinear correlation equations. Good fits were also obtained with three-parameter equations, such as the Antoine equation.

Vapour pressure correlation equations for pure liquids are frequently needed in a variety of engineering calculations. For rational process design, particularly for alternative energy processes it is of primary importance to have good estimates for thermodynamic properties such as vapour pressures.

Numerous equations have been proposed for representing the vapour pressures of liquids in the past 20 years. All forms of the vapour pressure correlation equations used may be divided into the following groups: (i) empirical and semiempirical (integrated forms of the Clapeyron equation), (ii) equations based on the theorem of corresponding states, (iii) equations of state (iv) theoretical equations, and (v) vapour pressure equations using reference substance.

In almost all cases correlations of group (i) take a form where the vapour pressure is an exponential function of temperature; this relationship requires accurate determinations of parameter values. A critical review of work done on group (i) is given by several authors¹⁻³. In recent times the Chebyshev polynomials are used, with the aid of a computer, as correlation models for vapour pressure²⁻⁴.

Many vapour pressure equations are based on the theorem of corresponding states. In 1977 and 1978 reduced generalized Gomes-Nieto — Thodos forms have been applied to various classes of substances (inorganic, nonpolar, polar, and hydrogen bonded)⁵⁻⁸. Another reliable reduced analytical form is presented by Lee and Kesler⁹. They developed an equation within the context of Pitzer's

three parameter expansion. In many cases the Lee-Kesler equation is in general reliable, especially between triple points and critical points of substances.

Equations of state such as Benedict-Webb-Rubin, Redlich-Kwong and others have found wide use in the calculation of the vapour pressure. It is a well known fact that the semiempirical equation of Frost and Kalkwarf is developed on the bases of the Clapeyron equation and the van der Waals equation of state. The most recent study¹⁰ is in connection with the Peng-Robinson equation and the Soave modification of the Redlich-Kwong equation of state. Both equations are successfully applied to estimate vapour pressures of hydrocarbons and some nonhydrocarbons¹⁰.

The two-parameter equation based on the kinetic theory of fluids appears to be preferred to other theoretical equations¹¹⁻¹³. Prausnitz *et al.* developed this kinetic equation for correlation of liquids containing large molecules and for extrapolation to conditions where observed data are scarce.

Straight line plots and equations using a reference substance are frequently required in estimations of vapour pressures and other thermodynamic properties. A comprehensive study of these evaluations is given by Othmer and Chen¹⁴.

In our computer centre systematic calculations associated with vapour pressure correlation equations of group (i) are performed. A number of homologous series of compounds are being tested. In our earlier work¹⁵ the correlation of methyl- and ethylmonohalides was carried out. In this article various equations of group (i) are applied to the correlation of vapour pressures of aliphatic alcohols.

RESULTS AND DISCUSSION

For the analysis of the vapour pressure correlation equations of group (i) observed vapour pressure data of the following aliphatic alcohols¹⁶ were used: methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-octanol, and 1-decanol. Data of Ambrose and Sprake were chosen because the precision of their measurements has been very high over a wide range of pressures. Correlating models of group (i) mentioned above are listed in Table I. The constants of linear

TABLE I. Empirical and semiempirical vapour pressure correlation equations

Model	Designation
$\log P = A - B/T$	M1
$\log P = A - (B/T) + C \log T$	M2
$\log P = A - (B/T) + 1.75 \log T + ET$	M3
$\log P = A - (B/T) + \log(1 - CT)$	M4
$\log P = (A/T) - B + CT + DT^2$	M5
$\ln P = A - (B/T) + C \ln T + DT^6$	M6
$\log P = A - (B/T) + C \log T + DT + ET^2$	M7
$\ln P = C_1 + [C_2/(C_3 + T)] + C_4T + C_5T^2 + C_6 \ln T$	M8
$\ln P = (A/R) \ln T + (BT/2R) + (D/RT) + E$	M9
$\log P = A - B/(t + 230)$	M10
$\log P = A - B/(t + C); (C = 271 - 7.7 n)^*$	M11
$\log P = A - B/(t + C)$	M12

* n -number of carbon atoms in the compound

models (M1, M2, M3, M5, M6, M7, M9, and M10) may be found in the fitting procedure by the least squares method; $\Delta \log P$ is minimized by means of the following objective function

$$F = \sum_{i=1}^n w_i (\log P_{exp} - \log P_{calc})_i^2 \quad (1)$$

where w_i is the statistical weight. In this case the residue indicates the difference between experimental data and calculated values of the corresponding models. Parameters in nonlinear models M4, M8, and M12 are predicted by means of various modern techniques of calculation; Marquardt modifications of the Gauss-Newton nonlinear method of least squares yielded the most accurate parameter values^{17,18}.

To obtain the best set of constants in the nonlinear model M12, for the first iteration, the constants of this model have been set equal to the constants of model M10; also, the iterative procedure for the evaluation of the constants of model M4 begins with the constants of model M1 (C is zero). The constants of M8 are found by the following procedure. Firstly this model is linearized ($C_3 = C_3 = 0$), then the optimum values of other constants may be readily found by a least squares method. These constants are taken for the first approximation values.

TABLE II. Standard deviation of the approximation of investigated vapour pressure correlation equations

	No. of coeffs	Methanol	Ethanol	1-Propanol	1-Butanol	1-Pentanol	1-Octanol	1-Decanol
M1	2	0.654	0.883	0.360	0.503	0.475	0.496	4.302
M2	3	0.933	1.473	0.517	0.710	0.545	0.545	4.014
M3	3	0.656	0.827	0.699	0.902	0.475	0.476	0.746
M4	3	0.967	1.169	0.018	0.604	0.570	0.052	0.850
M5	4	0.741	1.336	0.538	1.340	0.629	0.354	1.224
M6	4	0.301	0.205	0.260	0.074	0.055	0.072	1.024
M7	5	0.835	1.314	0.523	1.597	1.510	1.041	5.470
M8	6	0.078	0.011	0.007	0.278	0.015	0.028	0.258
M9	4	0.786	0.997	0.929	2.079	0.138	0.079	0.576
M10	2	0.316	0.109	0.173	0.319	0.311	0.376	3.350
M11	2	0.461	0.584	0.269	0.344	0.315	0.312	2.422
M12	3	0.020	0.065	0.016	0.097	0.024	0.013	0.256

Vapour pressures of the mentioned aliphatic alcohols predicted by means of the correlating models listed in Table I, were compared with the corresponding actual values. All comparisons are based on the standard deviation of the approximation which is defined by

$$\sigma_m = \left[\frac{\sum (P_{exp} - P_{calc})_i^2}{n - m} \right]^{1/2}$$

where n is the number of available data points, m is the number of constants. The results summarized in Table II show that all aliphatic alcohols are adequately represented by models M8, M12, and M6. Optimized values of the constants of these models are given in Tables III to V. Nevertheless, it should be noted

TABLE III. Values of constants of the model M8 (P in kPa, T in K)

Constants	Methanol	Ethanol	1-Propanol	1-Butanol	1-Pentanol	1-Octanol	1-Decanol
$C_1 \times 10^{-1}$	-0.84977	-0.22326	0.05911	-0.61380	-2.8156	-3.0320	-0.87218
$C_2 \times 10^{-4}$	-0.21519	-0.41401	-0.33846	3.0147	-0.62755	-0.6885	-0.78052
$C_3 \times 10^{-2}$	-0.40007	-0.23947	-0.59017	-8.3293	0.5000	-0.14879	-0.54284
$C_4 \times 10^{-1}$	-0.71439	-0.10776	0.029771	0.13865	-0.24786	-0.22485	-0.64126
$C_5 \times 10^5$	-0.40479	0.06216	-0.93540	20.103	-0.40820	-0.57649	3.2695
$C_6 \times 10^{-1}$	0.19981	0.39582	0.25497	0.71750	0.97886	1.00321	0.87918

TABLE IV. Values of constants of the model M12 (P in kPa, T in K)

Substance	Constants		
	$A \times 10^{-1}$	$B \times 10^{-4}$	$C \times 10^{-3}$
Methanol	0.72042	0.15818	0.22973
Ethanol	0.72532	0.16027	0.32712
1-Propanol	0.68777	0.14430	0.19902
1-Butanol	0.65499	0.13406	0.17726
1-Pentanol	0.64845	0.13840	0.17111
1-Octanol	0.59905	0.13230	0.13701
1-Decanol	0.58627	0.13759	0.12571

TABLE V. Values of constants of the model M6 (P in kPa, T in K)

Substance	Constants			
	$A \times 10^{-3}$	$B \times 10^{-4}$	$C \times 10^{-1}$	$D \times 10^{15}$
Methanol	-0.14817	-0.33182	0.50728	-0.18229
Ethanol	-0.04059	-0.42307	0.35845	-0.15694
1-Propanol	-0.17986	-0.41593	0.58119	-0.20783
1-Butanol	0.01426	-0.31330	0.27916	0.02470
1-Pentanol	-0.38036	-0.54964	0.37278	-0.13565
1-Octanol	-0.19121	-0.55798	0.59620	-0.09890
1-Decanol	-0.02648	-0.65585	0.33708	-0.04193

that methanol and 1-octanol are better correlated by M12, while ethanol, 1-propanol and 1-pentanol are accurately predicted by M8. In evaluation of the vapour pressure of butanol, M6 is superior to other equations, while models M8 and M12 give more or less equivalent results in prediction of 1-decanol.

Overall results show that the nonlinear models give the best correlations. But M12 (Antoine equation) is also suitable because of its relative simplicity. From the results of the models M10, M11, and M12 it can be concluded that M12, in which the constant C is optimized, represents the most convenient form. Likewise, M11 ($C=230$) gives consistently satisfactory results, while M10 is poor.

CONCLUSION

In this work empirical and semiempirical vapour pressure correlation equations of aliphatic alcohols were examined. The best results are obtained by means of nonlinear models; however, three parameter equations such as Antoine's in which the constant C is optimized gave good agreement between the predicted and observed values of vapour pressure.

ИЗВОД

КОРЕЛАЦИОНЕ ЈЕДНАЧИНЕ ЗА НАПОНЕ ПАРА АЛИФАТСКИХ
АЛКОХОЛА

БОЈАН Д. ЂОРЂЕВИЋ, ДУШАН К. ГРОЗДАНИЋ, ВЛАДИМИР Ј. ВАЛЕНТ и ЉУБИЦА Т. ПЕТКОВСКА

*Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, њ. бр. 494
11001 Београд*

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, њ. бр. 522, 11001 Београд

Сврха овог рада је да се тестирају различите емпиријске и семиемпиријске корелационе једначине за напоне пара поређењем предсказаних и експерименталних вредности за чисте алифатске алкоhole (метанол, етанол, 1-пропанол, 1-бутанол, 1-пентанол, 1-октанол и 1-деканол). Корелационе једначине су процењиване на бази стандардне девијације апроксимације. Могућно је закључити да најбоље резултате дају једначине нелинеарне по константама. Такође је добијено добро слагање између притисака предсказаних помоћу тропараметарске једначине као што је Antoine-ова и одговарајућих експерименталних вредности.

(Примљено 17. марта 1980; ревидирано 15. априла 1980)

REFERENCES

1. D. Miller, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 46 (1964)
2. B. D. Ђорђевић, „*Hemijsko-inženjerska termodinamika*“, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd 1978, pp 64—95
3. R. Reid, J. Prausnitz, T. Sherwood, „*The Properties of Gases and Liquids*“, McGraw-Hill Book Co., New York 1977
4. D. Ambrose, „*Chemical Thermodynamics*“, Vol 1. A Specialist Per. Report, The Chemical Society, London 1973, p. 259
5. M. Gomez-Nieto, G. Thodos, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **16**, 254 (1977)
6. M. Gomez-Nieto, G. Thodos, *Ibid.*, **17**, 45 (1978)
7. M. Gomez-Nieto, G. Thodos, *AIChE J.*, **23**, 904 (1977)
8. M. Gomez-Nieto, G. Thodos, *Canad. J. Chem. Eng.*, **55**, 445 (1977)
9. B. I. Lee, M. G. Kesler, *AIChE J.*, **21**, 510 (1975)
10. T. S. Storvick, S. I. Sandler, „*Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry*“ ACS Symposium Series 60, American Chem. Soc., Washington, D. C., 1977, p. 203
11. D. S. Abrams, H. A. Massaldi, J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **13**, 259 (1974)
12. A. B. Macknick, J. Winnick, J. M. Prausnitz, *Ibid.*, **16**, 392 (1977)
13. A. B. Macknick, J. M. Prausnitz, *Ibid.*, **18**, 348 (1979)
14. D. F. Othmer, H.-T. Chen, „*Applied Thermodynamics*“, American Chem. Soc., Washington, D. C. 1968, p. 115
15. V. Valent, B. Ђорђевић, M. Mrčarica, *Hem. Ind.*, **33**, 388 (1979)
16. D. Ambrose, C. H. S. Sprake, *J. Chem. Thermodyn.*, **2**, 631 (1970)
17. J. L. Kuester, J. H. Mize, „*Optimization Techniques with Fortran*“, McGraw-Hill, New York 1973
18. D. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, **11**, 431 (1963).

ELECTROCHEMICAL GENERATION OF MANGANESE(III) AND
COULOMETRIC TITRATIONS OF REDUCING SUBSTANCES IN
PROPIONIC ACID

TIBOR J. PASTOR, VILIM J. VAJGAND, ZORICA KIĆOVIĆ,
and IVAN ĆIRIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550,
YU-11001 Belgrade*

(Received 21 March 1980)

Conditions are described for quantitative electrochemical generation of manganese(III) in propionic acid. Coulometric titration methods were developed for the determination of hydroquinone, 2-methylhydroquinone, thiomalic acid, and 2-aminophenol. Biamperometric detection of the end-point was used, but potentiometric detection could also be applied in the case of a discontinuous generation of the reagent near the end-point. An investigation was made into the effect of the concentration of the supporting electrolyte, the amount of manganese(II), water, and propionic anhydride in the anolyte on the current efficiency, and on the accuracy of the results obtained. Determination of the formal redox potential of the Mn(III)/Mn(II) system has confirmed that oxidation of manganese(II) at a platinum electrode in propionic acid proceeds to the trivalent state of manganese.

The first quantitative electrochemical generation of higher oxidation states manganese in an aqueous medium was carried out by Tutundžić and Mladenović¹. On the basis of the absorption spectra of solutions of manganese of different valency states and anolyte solution after electro-oxidation, Selim and Lingane² have shown that under conditions given in the previous work the oxidation of manganese(II) to manganese(III) occurs. They have also shown that in the generation of the above-mentioned reagent in 1—7 M solutions of sulphuric acid the current efficiency depends on the manganese(II) concentration in the anolyte and on the current density at the anode. The conditions for quantitative electrochemical generation of manganese(III) in an aqueous medium and the possibilities of using this reagent for coulometric titrations of reducing substances were investigated later by other authors³⁻¹¹.

Conditions for the electrochemical generation of manganese(III) in glacial acetic acid have been quite recently investigated¹². Coulometric titration methods for the determination of reducing substances in the same solvent have also been developed^{12,13}.

The aim of this work was to find the conditions for the generation of manganese(III) with a high percentage of current efficiency in propionic acid, and to develop coulometric redox titration methods using this acid.

EXPERIMENTAL

The apparatus for generation of the reagent and for coulometric titrations with biamperometric end-point detection has been described earlier¹². Current — potential curves at the anode in solution of suitable composition were recorded by the bridge method^{12,14}. The redox potential of the Mn(III)/Mn(II) system was measured with a Radiometer PHM 26 voltmeter in conjunction with a platinum electrode and a mercury — mercury(I) acetate reference electrode. Absorption curves of the manganese compounds were recorded with a Varian Superscan 3 spectrophotometer.

Anhydrous propionic acid was prepared by distillation of a Merck product of *p.a.* purity; the fraction boiling at 140—141° was collected. Propionic anhydride was also distilled before use, the fraction boiling at 168° used as a solvent. All other chemicals were of analytical reagent grade. Water was removed from them by procedures described elsewhere^{12,13}.

The catholytes used were 1.0, 1.5, and 2.0 M potassium acetate solutions in propionic acid and 1.5 M potassium acetate solutions in 9+1, 7+3, and 3+7 mixtures of propionic acid and propionic anhydride. The anolyte was prepared by saturating the above-mentioned supporting electrolytes with manganese(II). The concentration of manganese(II) in the anolyte was determined by titration with a standard solution of EDTA.

Solutions of titrated substances were prepared by accurate weighing. The concentration of the thiomalic acid solution in propionic acid was checked by iodate in the presence of iodide¹⁵

Procedures

The determinations of the substances investigated were made by (I) coulometric titration methods and (II) a coulometric back-titration method.

Ia) A suitable volume of the solution of the substance to be titrated was measured into an anode compartment before the start of titration, the reagent being generated continuously until the end-point was reached.

Ib) The solution of the substance to be titrated was added to the anolyte after 50—90% of the necessary amount of manganese(III) had been generated, whereupon the titration was completed by continuous generation of the reagent.

Ic) The sample solution was added to the anolyte after 95—97% of the theoretically required amount of the reagent had been generated. Thereafter the generation was carried out in increments of 3—5 seconds at a current of 1—2 mA until the end-point was reached, with sufficient time between increments to permit the indicating electrodes to reach equilibrium.

II) Coulometric back-titrations were performed at room temperature.

Coulometric titration methods are dealt with in detail in the paper where titrations of hydrazines in acetic acid are described¹³.

The formal redox potential of the Mn(III)/Mn(II) system in propionic acid was determined by the same procedure as that used for the bromine — bromide system in acetic acid¹⁴

DISCUSSION AND RESULTS

Since the dielectric constant of propionic acid is small ($D=3.4$), the solubility of the chemicals used and of the substances to be analysed in propionic acid had to be checked prior to work. It was then found that 2 M potassium acetate solutions in propionic acid can also be easily prepared. The solubility of manganese(II) acetate is higher in propionic than in acetic acid. The viscosity of the supporting electrolyte is high (it increases by increasing the amount of dissolved potassium acetate) and a high percentage current efficiency is achieved only if the anolyte is vigorously stirred. Due to the high resistance in the systems investigated, the generation of the reagent was carried out with a current density of 1—2 mA/cm².

The current — potential curves at the anode, recorded in solutions of the supporting electrolyte and in solutions of the supporting electrolyte after their saturation with manganese(II) acetate, indicate the possibility of generating multivalent manganese in propionic acid. Figure 1 shows that manganese(II) is oxidized at a much more negative potential than the anion of the supporting electrolyte. Curves recorded after the substances analysed are added to the potassium acetate solution show that hydroquinone, 2-methylhydroquinone, thiomalic acid, and 2-aminophenol can be oxidized by the generated reagent.

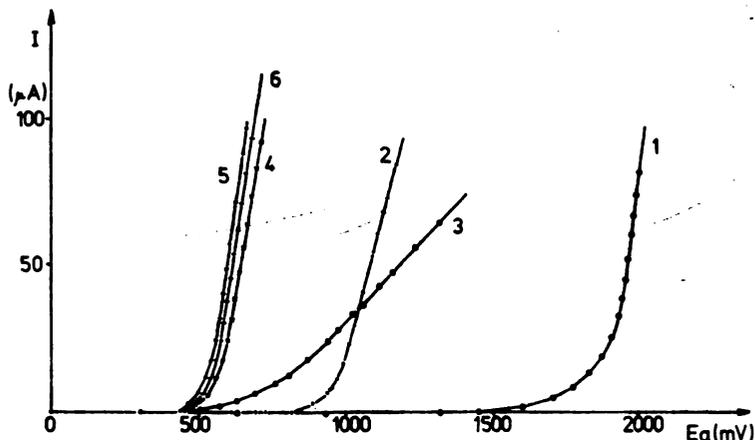


Fig. 1. Anode current-potential curves for 1.5 M potassium acetate in propionic acid (curve 1), and for saturated manganese(II) acetate (curve 2), 0.0075 M hydroquinone (curve 3), 0.0075 M 2-methylhydroquinone (curve 4), 0.0075 M thiomalic acid (curve 5) and 0.0075 M 2-aminophenol (curve 6) in the same electrolyte.

The nature of the products obtained by the electrochemical oxidation of manganese(II) was elucidated by recording the absorption spectra of the solution of potassium permanganate and manganese(II) acetate in propionic acid, as well as those of the anolyte after electro-oxidation (Fig. 2). By comparing the recorded absorption curves in the visible and u.v. regions with the spectra of manganese in different valency states recorded in water², it was established that the oxidation of manganese(II) proceeds to manganese(III) in this solvent too [$\text{Mn(II)} - e = \text{Mn(III)}$].

Coulometric titrations

On the basis of results obtained in the course of investigations using acetic acid^{12,14}, it was assumed that it would be possible to determine the effect of all factors on the generation of manganese(III) in propionic acid by developing coulometric titration methods for hydroquinone. Biamperometric end-point detection can be used for this purpose, but a potentiometric detection can also be applied in the case of discontinuous generation of the reagent near the end-point. In con-

trast to the case of acetic acid, the photometric method, using benzidine as an indicator, did not give any satisfactory results.

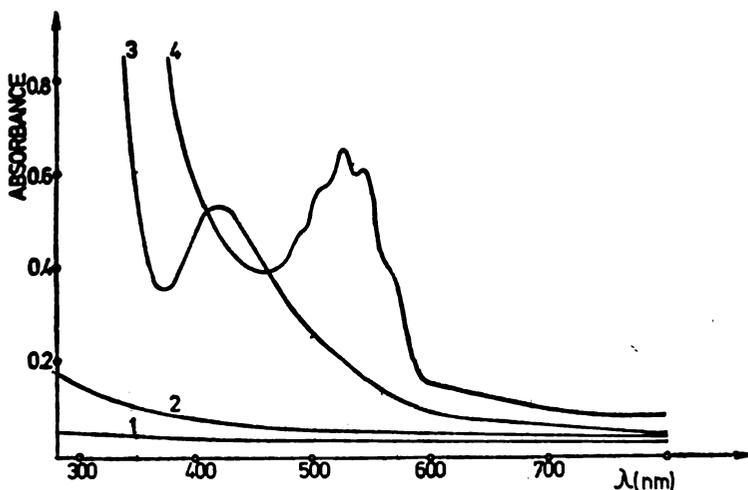


Fig. 2. Absorption spectra for 1.5 M potassium acetate in propionic acid (curve 1), and for saturated manganese(II) acetate (curve 2), saturated manganese(II) acetate after electro-oxidation at a platinum electrode (curve 3) and diluted potassium permanganate (curve 4) in the same electrolyte.

Using procedures (Ib) and (Ic) it was found that quantitative generation of the reagent, in 20 cm³ of the anolyte saturated with manganese(II), can be carried out by passing 1 C of electricity through it. A solution of manganese(III) in propionic acid obtained in this way is stable at room temperature and when heated to 50° for approximately 30 minutes.

The presence of up to 0.5% water does not affect the generation of the reagent. If the amount of water present is further increased, the current efficiency drops very rapidly. Thus, if 1% water is present, 98% of the theoretical amount of the reagent is generated, whereas with 2% water present, the current efficiency drops by approximately 7%.

The solubility of potassium acetate is affected by propionic anhydride. As the amount of propionic anhydride increases in the solvent used, the solubility of potassium acetate decreases. The same solvent also makes coulometric determination of the substances with which it reacts more difficult. Thus, in the titration of hydroquinone working by procedures (Ia) and (Ib) produced results lower by up to 16%, depending upon the amount of propionic anhydride present and on experimental conditions. Procedure (Ic) (pre-generation of 93—96% of the theoretically required amount of reagent) offers more suitable conditions thus producing satisfactory results.

Using procedures (Ia) and (Ic), good results were obtained in the coulometric titration of hydroquinone by the generated manganese(III) in propionic acid. The accuracy of the determination in procedure (Ib) is slightly lower. The titration of 2-methylhydroquinone confirms the possibility of generating the reagent with a high current efficiency. In the direct titration of thiomalic acid

TABLE I. Coulometric titrations of reducing substances in propionic acid with electrogenerated manganese(II) at a constant current of 1 mA

Substance titrated	Taken mg	Procedures				Supporting electrolyte
		Ia	Ib	Ic	II	
Hydroquinone	0.824	100.0±0.5*	101.5±0.4	100.4±0.4		1.5 M CH ₃ COOK
	0.550	99.1±0.1	99.3±0.1	99.6±0.1		1.5 M "
	0.274	98.9±0.5	101.7±0.6	99.7±0.9		1.5 M "
	0.550	99.9±0.5	101.3±0.3	100.4±0.5		1.0 M "
2-Methyl-hydroquinone	0.550	99.4±0.5	102.0±0.4	100.5±0.3		2.0 M "
	0.623	99.7±0.1	99.8±0.1	99.8±0.2		1.5 M "
Thiomalic acid	0.585	97.2±0.3	98.0±0.1	99.7±0.2	99.4±0.2	1.5 M "
	0.333				99.9±0.3	1.5 M "
2-Aminophenol	0.220				99.6±0.3	1.5 M "
	0.127				99.1±0.3	1.5 M "
0.090				99.3±0.3	1.5 M "	

Number of titrations: 5—9

* Average deviation

(procedure Ia) results obtained are lower by approximately 3%. The accuracy and reproducibility of the results obtained using procedure (Ic) were found to be high (Table I). Thiomalic acid and small amounts of 2-aminophenol were successfully determined by the back-titration method (Table I).

With the exception of thiomalic acid, which is oxidized with the consumption of one mole of manganese(III), the substances investigated react with 2 moles of the reagent.

The formal redox potential of the Mn(III)/Mn(II) system in a 1.5 M solution of potassium acetate in propionic acid is 900 ± 10 mV, which is slightly lower than in acetic acid¹⁶. The slope of the straight line, obtained by plotting the redox potential on the ordinate as a function of the logarithm of the ratio of the concentrations of the trivalent and bivalent manganese in solution, is 60 mV. This is one more confirmation that under these conditions the electrochemical oxidation of manganese(II) at a platinum electrode in propionic acid proceeds to manganese(III).

Acknowledgement. The authors are grateful to the Serbian Research Fund for financial support.

ИЗВОД

ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ГЕНЕРИСАЊЕ МАНГАНА(III) И КУЛОМЕТРИЈСКЕ ТИТРАЦИЈЕ РЕДУКЦИОНИХ СУПСТАНАЦИ У ПРОПИОНСКОЈ КИСЕЛИНИ

ТИБОР Ј. ПАСТОР, ВИЛИМ Ј. ВАЈГАНД, ЗОРИЦА КИЋОВИЋ и ИВАН ЂИРИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета, Београд

Описани су услови за квантитативно електрохемијско генерисање мангана(III) у пропионској киселини. Разрађене су кулометријске титрационе методе за одређивање хидрохинона, 2-метил-хидрохинона, тиојабучне киселине и 2-аминофенола. Завршна титрациона тачка детектује се биамперометријском методом, или потенциометријском методом при дисконтинуалном генерисању реагенса у близини завршне тачке. Испитан је утицај концентрације основног електролита, количине мангана(II), воде и анхидрида пропионске киселине у анолиту на проценат искоришћења струје и на тачност добивених резултата. Одређивањем формалног редокс потенцијала система Mn(III)/Mn(II) потврђено је да се анодна оксидација мангана(II) на платинској електроди у пропионској киселини врши до тровалентног стања.

(Примљено 21. марта 1980)

REFERENCES

1. P. S. Tutundžić, S. Mladenović, *Anal. Chim. Acta*, **12**, 382, 390 (1955)
2. R. G. Selim, J. J. Lingane, *Ibid.*, **21**, 536 (1959)
3. A. J. Fenton, Jr., N. H. Furman, *Anal. Chem.*, **32**, 748 (1960)
4. R. P. Buck, *Ibid.*, **35**, 692 (1963)
5. R. P. Buck, T. J. Crowe, *Ibid.*, **35**, 697 (1963)
6. G. F. Atkinson, G. A. Brydon, *Anal. Chim. Acta*, **46**, 309 (1969)
7. G. de Kainlis, J. P. Amstutz, *Chim. Anal.*, **51**, 549 (1969) (*Anal. Abstr.*, **19**, 4876 (1970))
8. G. de Kainlis, D. Merigot, C. Pourcel, *Ibid.*, **53**, 696 (1971); (*Anal. Abstr.*, **23**, 264 (1972))
9. M. Katoh, T. Yoshimori, *Talanta*, **19**, 407 (1972)
10. T. Yoshimori, T. Tanaka, *Ibid.*, **22**, 33 (1975)
11. E. Bishop, „*Coulometric Analysis*”, Elsevier, Amsterdam 1975
12. T. J. Pastor, V. J. Vajgand, Z. Kićović, *Mikrochim. Acta*, 525 (1976 II)
13. T. J. Pastor, V. J. Vajgand, V. V. Antonijević, *Ibid.*, 131 (1978 II)
14. T. J. Pastor, V. J. Vajgand, V. V. Antonijević, Z. Veličković, *Anal. Chim. Acta*, **108**, 347 (1979)
15. N. D. Cheronis, T. S. Ma, „*Organic Functional Group Analysis by Micro and Semimicro Methods*”, Interscience Publishers, New York 1964
16. T. J. Pastor, V. J. Vajgand, V. V. Antonijević, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **44**, 651 (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, 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 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, 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. GAAL, S. KONČAR-
ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ
M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ,
V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

Editeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnegie, B. p. 462, YU-11001 Belgrade

САДРЖАЈ

*М. Љ. Михаиловић, Ј. Бошњак и Ж. Чековић: Стварање цикличних етара из диастереоизомерних 2,7-диметил-3,6-октандиола	159
*В. Ковачевић, М. Бравар и Д. Хаце: Утјецај топлине, дуговалног и кратковалног ултравиолет зрачења на филм полистирена	167
*С. Д. Радосављевић, Ђ. Р. Стојаковић и И. С. Слачанин: Испитивање фазних равнотежа и електронске апсорпције у једном тернерном систему холестеричних течних кристала	179
*Б. Ж. Николић, Р. Р. Аџић и А. Р. Деспић: Механизам процеса на платини на високим анодним потенцијалима. II. Натријумхлорат	185
*Ј. Prashad: Хетерогено термално разлагање азот-субоксида	193
*Т. Михаилиди и Б. Павловић: Интензитет емисије позадинског зрачења из електричног лука који гори у обртном магнетском пољу	201
*Б. Д. Ђорђевић, Д. К. Грозданић, В. Ј. Валентић и Љ. Т. Петковић: Корелационе једначине за парове пара алкифатских алкохола	207
*Т. Ј. Пастор, В. Ј. Вајганд, З. Кићковић и И. Ћирић: Електрохемијско генерисање мангана(III) и кулометријске титрације редукционих супстанци у пропионској киселини	213

*На страном језику

CONTENTS

M. Lj. Mihailović, J. Bošnjak, and Ž. Čeković: Formation of cyclic ethers from the diastereomers of 2,7-dimethyloctane-3,6-diol	159
V. Kovačević, M. Bravar, and D. Hacc: Effects of heat, long-, and short-wave irradiation on polystyrene film	167
S. D. Radosavljević, Đ. R. Stojaković, and I. S. Slačanin: Phase equilibria and electronic absorption studies of a ternary system of cholesteric liquid crystals	179
B. Ž. Nikolić, A. R. Despić, and R. R. Adžić: Mechanism of processes on a platinum electrode at high anodic potentials. II. Sodium chlorate	185
J. Prashad: Heterogeneous thermal decomposition of nitrous oxide	193
T. Mihailidi and B. Pavlović: Intensity of background emission of an arc burning in the rotating magnetic field	201
B. D. Đorđević, D. K. Grozdanić, V. J. Valent, and Lj. T. Petkovića: Vapour pressure correlation equations of aliphatic alcohols	207
T. J. Pastor, V. J. Vajgand, Z. Kićović, and I. Ćirić: Electrochemical generation of manganese(III) and coulometric titrations of reducing substances in propionic acid	213

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

GHDBAX 45 (7-8) 221-311 (1980)
YU-ISSN 0017-9711

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA
ГЛАСНИК
ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА
BULLETIN **БЕОГРАД**
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
БЕОГРАД

КЊИГА 45 VOLUME

СВЕСКА 7-8 NO

PHYSICAL SCIENCE

DEC 11 1980

LIBRARY



БЕОГРАД
1980

Гласник Хемичког друштва Београд је гласило Српског хемичког друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крајевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део шрошкова штампања часописа покривен је 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 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: СТЈВАН 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, В. СТЕФАНОВИЋ,
М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРИПАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Ј. ЛОРЕНЦИ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦИ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАП и В. ШВЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемичко друштво, Карнегијева 4/III, п. бр. 462, 11001 Београд

ПРЕГЛЕД — REVUE

О НЕКИМ МОГУЋНОСТИМА КВАНТИТАТИВНИХ ИЗРАЧУНАВАЊА
ВИБРАЦИОНИХ И ЕЛЕКТРОНСКО-ВИБРАЦИОНИХ СПЕКТАРА
ВИШЕАТОМСКИХ МОЛЕКУЛА И ПОЛИМЕРА

ЛЕВ А. ГРИБОВ

Институт за геохемију и аналитичку хемију „В. И. Вернадски“, АН СССР, 11795 Москва, СССР

(Примљено 25. јуна 1980)

Област примене и улога теорије молекулских спектра
Развој и примена електронских рачунара и математичког апарата
Потпуно израчунавање вибрационих спектра малих и средњих молекула
Израчунавање анхармонијских вибрација вишеатомских молекула
Израчунавање вибрационих спектра полимера
Анализа облика контура електронско-вибрационих апсорпционих трака
и трака луминесценције
Закључак

Један од основних задатака савремене науке је задатак свестраног испитивања супстанција, посебно молекула, молекулских асоцијација, полимера, кристала и др. У ту сврху примењују се многе моћне методе, међу којима посебно место заузимају методе оптичке спектроскопије. Успех њихове примене у решавању конкретних задатака у знатној је мери одређен развитком одговарајуће теорије и њених могућности израчунавања.

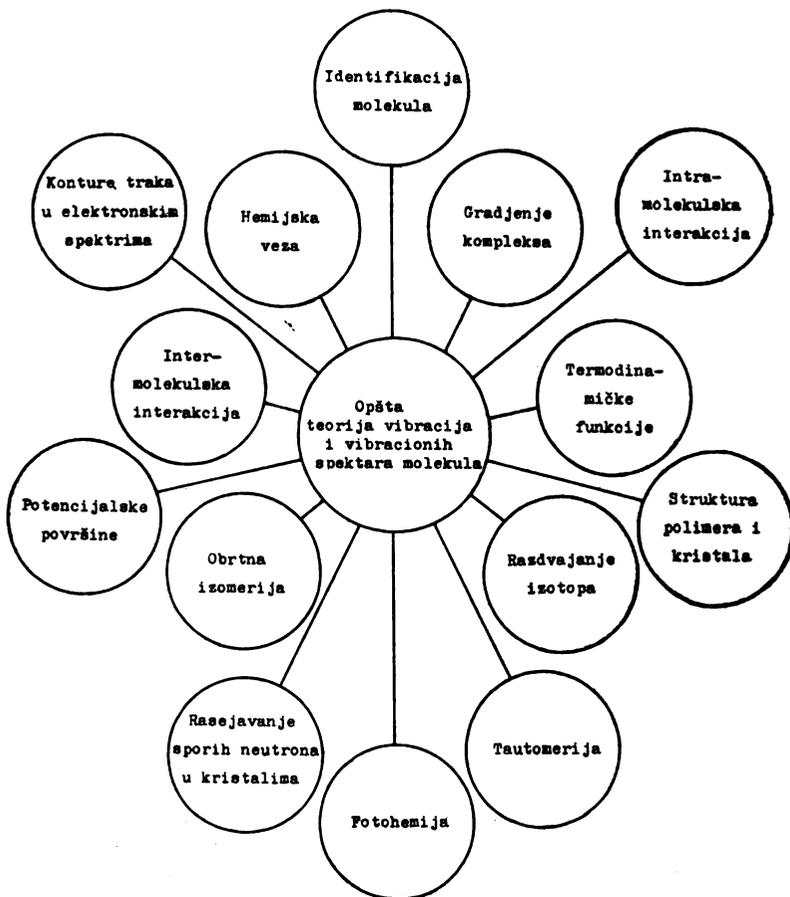
Овај рад посвећен је оцени савременог стања неких праваца развоја теорије оптичких вибрационих и електронско-вибрационих спектра вишеатомских молекула и анализи њених савремених могућности израчунавања. Чланак не даје преглед области у целини, а заснива се, у основи, на оригиналним испитивањима која су извршили аутор и његови сарадници. Радовима других аутора посвећена је пажња само у мањој мери. То је везано, наравно, не за потцењивање радова других аутора, а изражава само ту чињеницу да је наша група водила истраживања на довољно широком фронту, што је омогућило извођење низа уопштавања, ослањајући се само на сопствене резултате, од којих смо многе, колико је нама познато, ми први добили. Немајући могућност, да се у оквиру једног чланка, задржимо на свим оним проблемима који су данас од интереса за развитак опште теорије молекулских спектра, ограничили смо се само на четири довољно крупна: израчунавања спектра вишеатомских молекула у обичној хармонијској апроксимацији, али која доводи до конструкције целих спектралних кривих расподеле коефицијената апсорпције, анализе анхармоничних вибрација малих молекула, израчунавање спектра полимера и кристала и израчунавања вибрационих структура код електронских молекулских спектра апсорпције и луминесценције.

ОБЛАСТ ПРИМЕНЕ И УЛОГА ТЕОРИЈЕ МОЛЕКУЛСКИХ СПЕКТАРА

Молекул, ма како да је сложен, састављен је из две врсте честица: електрона и језгара. Разлике у масама те две врсте честица доводе до појаве две врсте кретања, једне везане за електроне и друге за језгра. Одговарајући енергетски нивои леже у различитим енергетским областима, што и дозвољава да се ова два вида кретања посматрају одвојено у доброј апроксимацији.

Вибрациона кретања језгара у молекулима, у њиховим асоцијатима и у чврстим телима су један од најважнијих облика кретања у микросвету уопште. Због тога је јасно да је цео низ појава, по свом пореклу, последица баш вибрационих кретања и због тога њихово проучавање даје најбољу основу за улажење у суштину микроструктуре супстанција. Сада је тешко набројати све области физике и хемије у којима се са успехом користи вибрациона спектроскопија и где је основни предмет истраживања баш вибрационо кретање. То су и анализа типа хемијске везе у молекулима, полимерима и кристалима; проучавање међумолекулских интеракција, посебно утицаја супституената; израчунавање термодинамичких особина сложених система; теоријска анализа изотопског фракционисања; анализа спектра распадања спорих неутрона на кристалима; добијање података о потенцијалским површинама малих и средњих вишеатомских молекула; анализа потенцијала међумолекулских интеракција; испитивање контура електронских апсорпционих трака; идентификација молекула у системима вештачког интелекта; испитивање таутомерних прелаза, образовање комплекса, обртне изомерије и читав низ других. Преглед различитих области примене идеја и метода молекулске спектроскопије приказан је на сл. 1. Одмах треба истаћи најважнију особину: методе молекулске спектроскопије су посредне. Само посматрање спектра, без обзира на начин на који се изводи, у принципу, у могућности је да нам да само информацију било о нивоима енергије, било о вероватноћама прелаза међу њима при неком од утицаја на њега. Добијање такве информације у знатној мери је некорисно ако није нађена физичка веза између модела предмета који се проучава и његовог спектра. Та веза се утврђује помоћу посебне теорије, о чијем ће степену развоја у овом прегледу и бити речи. Пре него што пређемо на даље излагање материјала, формулисаћемо нешто детаљније идеју о којој се управо говорило. Са довољно добром апроксимацијом може се сматрати да све особине датог вишеатомског молекула или молекулске асоцијације могу да се опишу одговарајућом Шредингеровом једначином. За сваки модел молекула (тј. за дати скуп атома, геометријских карактеристика и неких других величина) у принципу се може замислити решење одговарајуће Шредингерове једначине. Тражење таквих решења односи се на категорију директних спектралних задатака. Ми сада немамо могућности да тачно решимо Шредингерову једначину за вишеатомски молекул. Различите апроксимације које смо принуђени да чинимо у покушају да нађемо таква решења, доводе до појаве низа подела опште теорије молекулских спектра: теорије електронских спектра, вибрационих спектра, ротационих спектра. У суштини, теорија молекулских спектра управо се бави тражењем решења Шредингерове једначине и изучавањем различитих последица које произилазе из њих. Баш због тога што смо веома далеко од идеалног решења произвољне Шредингерове једначине за вишеатомски молекул, развој теорије молекулских спектра не само да не може изгубити ништа од свог значења и актуел-

ности, него се може храбро рећи да тај задатак постаје све значајнији са порастом могућности спектралног експеримента.



Слика 1. Неке области примене општих поставки и рачунских метода теорије вибрација и вибрационих спектра полиатомских молекула и кристала.

Типично за молекулску спектроскопију је решење такозваних обрнутих спектралних задатака, код којих је неопходно, на основу експериментално измерених нивоа енергије и вероватноћа прелаза међу њима, успоставити параметре проучаваног предмета, који су окарактерисани, по правилу, одређеним коефицијентима у хамилтонијану Шредингерове једначине. Такви задаци припадају броју такозваних некоректно постављених задатака и у општем случају нису једнозначни. Њихово практично решење лежи у минимизацији функционала који зависе од разлике параметара израчунатих и експерименталних спектра. Утичући на рачунски добивене спектре преко промене тражених особина модела, можемо добити довољно добру сагласност између рачунских и експериментално добивених спектра, што при одређеним допунским условима постаје потврда тога да изабрани модел одговара реалној

структури. Одатле је јасно да спектрална испитивања структуре супстанција, као неопходну етапу морају обухватити детаљно израчунавање спектра проучаваног молекула или молекулског асоцијата. Немогућност да у низу случајева обавимо такав рачун са тачношћу која одговара експерименту, је принципијелно ограничавајућа околност код испитивања структуре супстанција спектралним методама. То се, наравно, не односи на аналитичке проблеме, на пример одређивање концентрационог састава смеше на основу спектра, што може да буде учињено на чисто емпиријском нивоу. Све што је речено довољно је да би се могло закључити да су стање теорије молекулских спектра и њене рачунске могућности кључни фактор у развоју спектралних метода за испитивање супстанција, из свих њених разноликих аспеката, и никакво побољшање експеримента не може компензовати заостајање одговарајуће теорије.

Одлучујући напредак у теорији вибрационих спектра вишеатомских молекула десио се пошто су 1940. год. М. А. Ељашевич у СССР¹ и Е. Б. Вилсон у САД² предложили посебан метод, заснован на увођењу такозваних унутрашњих вибрационих координата. У западној литератури тај метод се обично назива метод Вилсонових *FG*-матрица. Историјски било би правичније тај метод назвати методом Ељашевича-Вилсона, тим пре што је руска школа спектроскопичара-теоретичара, развијајући се самостално, дала знатан допринос постављању теорије молекулских спектра. Од тог времена теорију молекулских спектра развијао је читав низ аутора из разних земаља, па је достигла довољно висок степен савршенства, да би могла да прерасте у радни апарат при решавању многих, за праксу важних питања у хемији, физици и молекуларној биологији. Са савременим стањем теорије вибрационих спектра вишеатомских молекула може се упознати, на пример, преко монографија 3—5.

РАЗВОЈ И ПРИМЕНА ЕЛЕКТРОНСКИХ РАЧУНАРА И МАТЕМАТИЧКОГ АПАРАТА

Израчунавање вибрационих спектра вишеатомских молекула везано је за веома гломазно израчунавање. Њих је практично немогуће урадити ручно. Због тога је јасно да су масовна израчунавања вибрационих спектра сложених система започела тада када су се појавиле довољно усавршене електронске рачунске машине и специјализовани комплекси програма за њих. Значајне успехе у области специјалног програмирања постигли су Шахтшнајдер, Шиманучи, Папоушек и Шлива, Фримен и читав низ других аутора⁶⁻¹¹. Већ дуго времена на састављању специјалних комплекса програма ради група истраживача под руководством аутора овог прегледа¹²⁻¹⁶. Док су први програми за рачунаре решавали релативно мали број задатака, док је на пример постављање коефицијената у Шредингеровој једначини за вибрације вршено ручно и захтевало много времена и крајње пожртвован рад истраживача, то је у последњим комплексима програма део ручног рада сведен на минимум. Могућност да се запамте резултати претходних израчунавања и да се сачувају у меморији рачунара, дозвољава аутоматско добијање неопходних података из библиотеке приликом израчунавања параметара следећих молекула. Тиме се убрзава процес припреме полазних података за рачунар много пута и своди ту операцију на скуп једноставних командних информација непосредно на терминалу рачунара. То је учинило да су оваква израчунавања широко доступ-

на не само специјалистима-теоретичарима у тој области, него и научницима најразличитијих специјалности: физичарима, хемичарима, биолозима и другима. Од њих се захтева знање само основа теорије, које нису сложене и довољно се лако савлађују, као и познавање инструкција за увођење материјала у рачунар. Рад се може спроводити у систему режима дијалога „човек-машина“. Довољно високо савршенство низа области савремене теорије молекулских спектра и алгоритама специјалног математичког апарата истиче у први план задатак изградње специјалних лабораторијских рачунара, предвиђених за брзо израчунавање параметара спектра вишеатомских молекула и њихових спектра, уз графичко представљање израчунате информације. Очигледно, у скороје време такве машине ће се појавити. Савремени комплекс програма, на пример комплекс који је разрађен под руководством аутора овог прегледа, дозвољава да се за органске молекуле, практично неограничене величине, израчунају фреквенције и облик вибрација, померање атома из положаја равнотеже, вероватноће прелаза између вибрационих нивоа, процена параметара потенцијалских површина, израчунавање контуре електронско-вибрационих трака, решавање, истина не за сувише велике молекуле, анхармоничних задатака, анализа вибрација полимера и кристала. Сви програми датог комплекса представљају, сваки за себе, скуп посебних блокова који су међусобно повезани. Представљање полазних података је унифицирано и сведено је на скуп сасвим једноставних операција. У зависности од типа рачунара и карактера самог задатка, време неопходно за решавање проблема варира у веома широким границама од неколико часова до делова минута. Важно је приметити да су ова времена реална и да се за већину проблема који се данас решавају рачунско време приближава до на неколико минута. Због тога, питање преласка ка масовном израчунавању спектра вишеатомских молекула, посебно при решавању великог броја спектрохемијских проблема, није више принципијелно питање већ само организационо. Такође се може рећи да је проблем и психолошки, везан за савлађивање посебног страха од сложености математичког апарата, који се јавља код оних који нису специјалисти у области теоријске физике при сусрету са специјалним монографијама испуњеним формулама. Сва та математика налази се у посебним програмима, а њено познавање у пракси није неопходно за извођење примењених израчунавања уз коришћење савремених рачунара који су снабдевени неопходним комплексима програма.

ПОТПУНО ИЗРАЧУНАВАЊЕ ВИБРАЦИОНИХ СПЕКТРА МАЛИХ И СРЕДЊИХ МОЛЕКУЛА

Шредингерова једначина за вибрације језгара код вишеатомских молекула у систему такозваних унутрашњих вибрационих координата, у својству којих се узимају промене дужине везе, валентних углова, торзионих углова и неки други геометријски параметри, има следећи облик:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} t^{1/4} \frac{\partial}{\partial q_i} \tau_{ij}(q) t^{-1/2} \frac{\partial}{\partial q_j} t^{1/4} + U(q) \right\} \psi = E \psi$$

Овде су симболима q_i означене вибрационе координате, $\tau_{ij}(q)$ су такозвани кинематички коефицијенти, а t је детерминанта симетричне матрице, коју чине ти коефицијенти.

Ова једначина се на неки начин може решити, ако пође за руком да се израчунају коефицијенти у кинетичком делу хамилтонијана и ако се окараактеришу оператори потенцијалне енергије. Тај оператор одређен је обликом потенцијалске површине, која може да буде различита. Вибрациони дискретни нивои енергије јављају се онда када потенцијалска површина има минимум, бар један, уз то довољно дубок. Ако потенцијалска површина нема минимум у целокупном простору измене криволинијских координата или ако тај минимум није довољно дубок, добива се континуалан спектар енергетских стања за кретање језгара. Типично за основна стања молекула је појава потенцијалске површине са једним довољно дубоким минимумом. Сусрећу се такође и потенцијалске површине са два минимума по неким пресецима, са више минимума и превоја. У таквим случајевима јављају се инверзна стања молекула (њима се са довољно добром апроксимацијом могу приписати и таутомерна стања), обртна изометрија и такозвани меки молекули. На тај начин, знајући облик потенцијалске површине и решавајући одговарајућу Шредингерову једначину, могуће је проучити цео низ најважнијих особина вишеатомских молекула, што је напоменуто у првом одељку овог прегледа. Одређивање потенцијалске површине, тј. функције $U(q)$, је један од задатака и такозване квантне хемије. У принципу, располажемо методама које омогућавају да се нађу параметри таквих површина чак и у веома сложеним случајевима помоћу директног квантног израчунавања (погледати на пример 17—24). Ипак, та могућност у пракси је везана за израчунавања великог обима, па се за сада може реализовати само за релативно мали број случајева. Управо због тога претходних година, а вероватно још дуго времена у будућности, користи се и користиће се полуемпиријски прилаз, заснован на одређеном приближном представљању потенцијалске површине помоћу различитих функција, које зависе од скупа параметара, који морају да буду одређени на основу решења обрнутог спектралног задатка. У тим случајевима, када се сусрећемо са површинама са једним или два минимума који су довољно дубоки, погодан облик представљања потенцијалске површине је њено представљање у близини минимума у облику степеног реда по вибрационим координатама, допуњеног гаусовским потенцијалом за координате инверзије. Тај потенцијал представљен је изразом:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} U_{ijk} q_i q_j q_k + \dots + a \exp(-b q_n^2),$$

$n \in i.$

Коефицијенти у том потенцијалу, као што је већ речено, морају бити одређени било директним квантохемијским израчунавањем, било решавањем одговарајућег обрнутог спектралног задатка. Принципијелно важним чини се та околност, која се јавља због тога што су хемијске силе у молекулу кратког домета, да се параметри који одређују потенцијалску површину за посебне унутрашње координате, које описују деформацију структурних елемената молекула, мало мењају при преносу тих структурних елемената, без промене, од једног молекула до другог. Због тога, ако располажемо скупом молекула чија структура постепено постаје сложенија, могуће је одредити параметре потенцијала за појединачне структурне елементе помоћу решења која се добију из обрнутог задатка за мале молекуле, а затим искористити вредности тих параметара за израчунавање све сложенијих молекула све до веома великих,

предвиђајући на тај начин спектре сложених молекула, користећи првобитну информацију о спектрима једноставних молекула. Тај пут изградње методике израчунавања је полумемпиријски и најчешће се користи данас за израчунавање спектра сложених молекула.

Решавајући Шредингерову једначину, добивамо податке о нивоима енергије, тј. о вибрационим фреквенцијама вишеатомских молекула. Да би се добили детаљни подаци о карактеристикама спектра, неопходно је да се израчунају вероватноће прелаза између нивоа. Вероватноће диполних прелаза, које су најважније у спектрима, одређене су скупом извода диполних момената молекула по унутрашњима координатама, тј. величинама облика:

$$(\partial \bar{\mu} / \partial q_i)_0; (\partial^2 \bar{\mu} / \partial q_i \partial q_j)_0 \text{ итд.}$$

Ови се изводи такође, у принципу, могу наћи путем директног квантног рачуна на основу одговарајућих метода квантне хемије. Ипак, покушаји сличног израчунавања за сад не могу бити признати погодним због недовољне тачности квантохемијских израчунавања. Због тога се практично рачунање вероватноћа прелаза такође гради на полумемпиријским основама, по идеологији сличној полумемпиријском прилазу при израчунавању вибрационих фреквенција, а заснива се на полумемпиријским параметрима, као што су дидиполни моменти везе и њихови изводи по унутрашњим вибрационим координатама. Такав прилаз искоришћен је код такозване валентно-оптичке схеме која се данас најшире примењује²⁵. Постоје и друге варијанте полумемпиријске теорије интензитета у вибрационим спектрима, међутим, битних физичких предности у односу на валентно-оптички модел оне немају. Уопште, како се може показати, различите варијанте полумемпиријских модела могу се свести једна на другу.

Добра апроксимација у решавању многих практичних проблема је такозвана хармонијска апроксимација, у којој се коефицијенти τ_{ij} у кинетичком делу вибрационог хамилтонијана узимају да су константе (они у том случају могу да буду израчунати ако је позната равнотежна геометрија молекула), а у потенцијалном делу задржавају се само квадратни чланови укупног потенцијала. То знатно поједностављује једначину која поприма облик:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \tau_{ij} \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij} q_i q_j \right] \psi = E \psi.$$

Напорима великог броја истраживача нађене су вредности параметара квадратног дела потенцијалне функције (такозване константе силе) за велики број структурних елемената органских молекула и молекула органометала, што и дозвољава да се, у границама већ познатих методика, врше израчунавања нивоа енергије и фреквенција прелаза за вибрације органских молекула и молекула органометала произвољне структуре и сложености у односу на број атома. Ако се узме у обзир и могућност одређивања параметара потенцијалске површине за појединачне атомске групе методама квантне хемије, може се рећи да данас нема никаквих ограничења у израчунавању вибрационих фреквенција у хармонијској апроксимацији за органске молекуле и молекуле органометала ма ког типа. На жалост, при одређивању скупа константи сила разни аутори користе различите системе координата и различите приближне потенцијалске функције, па чак и у различитим сразмерама, што је довело до тога да је многе потенцијалске константе, чак за исте молекуле, тешко

упоређивати. Овде се безусловно намеће потреба за унификацијом која на жалост још није учињена. Треба приметити ипак, да то питање није принципно, а више је организационо.

Знатно лошије стоји ствар са одређивањем параметара, неопходних за израчунавање вероватноћа прелаза између вибрационих нивоа. Због читавог

ТАБЛИЦА I. Скуп електро-оптичких параметара са средњеквадратним грешкама

Параметар	Величина	Грешка	Параметар	Величина	Грешка
<i>(а) Параметри алкана</i>					
Групе C—CH ₃			Групе C—CH ₂ —		
μ	0,28	0,02	μ	0,25	0,02
$\partial\mu/\partial q$	0,79	0,01	$\partial\mu/\partial q$	0,92	0,01
$\partial\mu/\partial q'$	0,28	0,008	$\partial\mu/\partial q'$	0,05	0,007
$\partial\mu/\partial\alpha$	-0,266	0,018	$\partial\mu/\partial\alpha$	-0,37	0,01
$\partial\mu/\partial\alpha'$	-0,437	0,03	$\partial\mu/\partial\beta$	-0,378	0,015
$\partial\mu/\partial\beta$	-0,372	0,028	$\partial\mu/\partial\beta'$	-0,475	0,015
$\partial\mu/\partial\beta'$	-0,531	0,018	$\partial\mu/\partial\gamma$	-0,884	0,091
$\partial\mu_{q_1}/\partial Q_1$	-0,424	0,096			
$\partial\mu_{q_1}/\partial\alpha_{CH_3}$ (најближи сусед)	0,083	0,096	Групе $\begin{matrix} C \\ \diagup \\ C \end{matrix} \text{—CH—C}$		
$\partial\mu_{q_1}/\partial\beta'_{CH_3}$	-0,271	0,02	μ	0,25	
$\partial\mu_{q_1}/\partial\gamma$	-0,633	0,17	$\partial\mu/\partial q$	0,95	
Групе $\begin{matrix} C \\ \\ C \\ \\ C \end{matrix}$			$\partial\mu/\partial\gamma$	-0,271	
$\partial\mu_{q_1}/\partial Q_1$	-0,424		$\partial\mu/\partial\beta$	-0,378	
$\partial\mu_{q_1}/\partial\beta_{CH_3}$	0,1		$\partial\mu_{q_1}/\partial Q_1$	-0,424	
$\partial\mu_{q_1}/\partial\gamma$	-0,633		$\partial\mu_{q_1}/\partial\beta'$	-0,271	
$\partial\mu_{q_1}/\partial\gamma'$	0,05		$\partial\mu_{q_1}/\partial\beta$	0,05	
			$\partial\mu_{q_1}/\partial\gamma$	-0,633	
<i>(б) Параметри алкена</i>					
1. Етилен			3. Транс-бутен-2		
μ	0,66	0,007	$\partial\mu_q/\partial Q$	0	
$\partial\mu/\partial q$	0,49	0,02	$\partial\mu_{q_1}/\partial Q_1$	0	
$\partial\mu/\partial q'$	0,04	0,02	Остатак од молекула 2		
$\partial\mu/\partial\alpha$	0,55	0,06	4. Пропилен		
$\partial\mu/\partial\beta$	0,48	0,11	(а) За групу =CH ₂		
2. Цис-бутен-2			$\partial\mu/\partial q$	0,56	0,08
(а) за CH ₃			$\partial\mu/\partial q'$	-0,04	0,01
$\partial\mu/\partial q$	0,83	0,13	Остатак од молекула 1 и 2		
$\partial\mu/\partial\beta$	-0,30	0,08	5. Изобутилен		
$\partial\mu/\partial\alpha'$	-0,34	0,05	$\partial\mu_{q_1}/\partial Q_1'$	0,55	0,07
(б) За групу C=CH—C			$\partial\mu_{q_1}/\partial\psi$	0,90	0,15
μ	0,56	0,06	Остатак од молекула 4		
$\partial\mu/\partial q$	0,40	0,07	6. Триметилетилен		
$\partial\mu/\partial Q_1$	-0,04	0,01	Сви параметри од молекула 2 и 5		
$\partial\mu/\partial\psi$	0,60	0,12	7. Тетраметилетилен		
$\partial\mu/\partial\beta$	0,48	0,09	Сви параметри од молекула 3 и 5		
$\partial\mu/\partial Q$	0,60	0,15			
$\partial\mu_{q_1}/\partial Q_1$	-0,30	0,08			
$\partial\mu_{q_1}/\partial Q$	0,50	0,11			
$\partial\mu_{q_1}/\partial q$	0,20	0,04			
$\partial\mu_{q_1}/\partial\theta$	0,05	0,02			
$\partial\mu_{q_1}/\partial\psi$	0,50	0,10			
$\partial\mu_{q_1}/\partial\beta$	0,015	0,01			
Остатак од параметра алкана					

низа узрока, а пре свега због недостатка експерименталних података о такозваним апсолутним интензитетима апсорпционих трака, тај рад је у знатном заостатку и тек недавно се појавио скуп параметара за неке класе једињења. Прилично исцрпан списак тих параметара дат је у раду 26 и наводи се у табл. I.

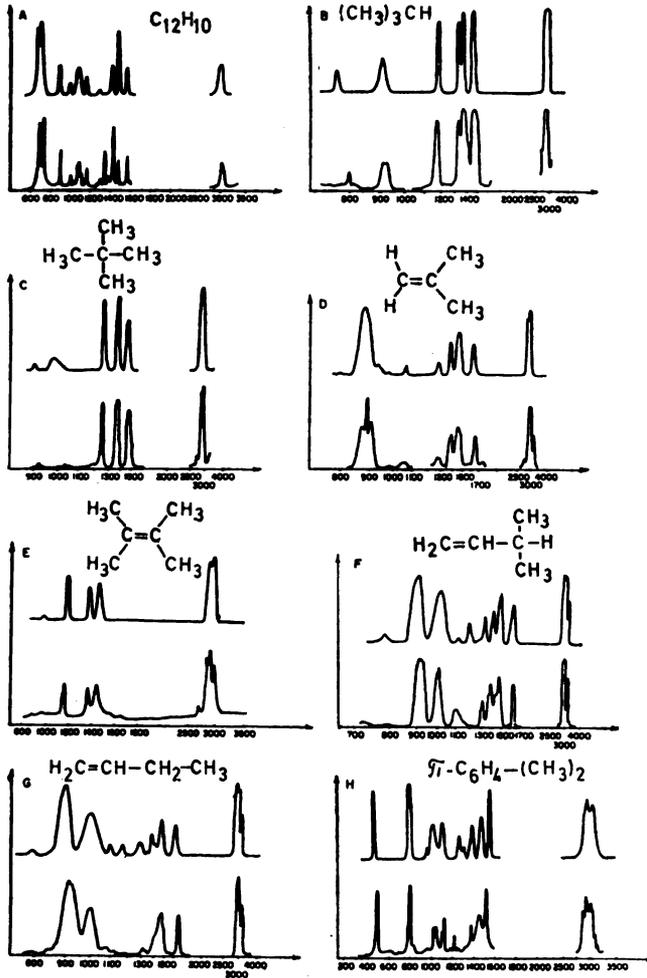
Ако се претпостави да су параметри потенцијалске површине, диполни моменти везе и њихови изводи по унутрашњим координатама познати, онда се могу израчунати не само положаји апсорпционих трака у спектру, него и њихови интегрални интензитети. Ако је даље, на основу неких других података могуће проценити полуширине (друге моменте) апсорпционих трака и приписати свакој од појединачних апсорпционих трака неки стандардни облик контуре, на пример гаусовски или лоренцовски, тада постоји могућност да се конструише цела спектрална крива расподеле апсорпционих коефицијената као обвојница свих појединачних апсорпционих трака у спектру молекула. Данас још немамо никакву поуздану теорију која би дозвољавала да се процене полуширине или моменти а priori, али је било запажено да полуширине и моменти у појединим спектралним областима у класама органских једињења имају константне вредности (погледати табл. II). То даје могућност да се полуширине искористе као групе допунских емпиријских параметара, који омогућавају да се приђе конструкцији целокупне спектралне криве расподеле коефицијената апсорпције, које имају исти облик као и експерименталне спектралне криве, па се исте могу непосредно упоредити са експерименталним. Читав низ таквих резултата приказан је у раду 26 и репродукован је у овом прегледу (погледати сл. 2 и 3). До данас сакупљено искуство у таквим израчунавањима показује да су рутинска израчунавања те врсте, која би непосредно пратила експериментална испитивања молекула најразноврснијих класа, у принципу сасвим могућа на савременом нивоу развитка теорије, а проблем се налази само у прикупљању неопходних параметара. Треба приметити да полуемпиријски карактер схеме битно смањује сложеност математичког поступка и доводи до тога да се слични рачуни могу извршити на савременим моћним рачунарима за неколико минута. У принципу, они могу штавише претећи експеримент. Јасно је да конструкција таквог детаљног спектра омогућава да се учини његова потпуна интерпретација, тј. да се детаљно испитају сви основни фактори који непосредно утичу на образовање посматраних спектралних кривих. Добро слагање израчунатих и експериментално добивених спектра дозвољава да се теорија и израчунавања инфрацрвених спектра сложених молекула искористе при идентификацији вишеатомских молекула на основу њихових спектра, заснованих на принципу вештачког интелекта (погледати рад 27). Та, унеколико неочекивана примена теоријских метода израчунавања постала је јасна тек у последње време и наравно обећава велику перспективу.

Прелази између вибрационих нивоа енергије могу се дешавати не само при апсорпцији светлости, него и при расејавању (рамански спектри). Вероватноће прелаза у тим случајевима одређене су тензорима расејавања. У овом раду нећемо наводити неопходне формуле (погледати радове 28 и 29), али ћемо указати да, у принципу, параметри тих тензора такође могу бити одређени директним квантним рачуном или на основу решења одговарајућих обрнутих спектралних задатака при постављању полуемпиријских теорија. Ипак, овде треба приметити један изузетно важан моменат. Тачне квантно-хемијске формуле за компоненте тензора, које одређују вероватноће прелаза

ТАБЛИЦА II. Полуцирине абсорбционных шрака алкана и алкена (у см⁻¹)

Једињење	Спектрални интервал															
	600—730	731—830	831—915	916—975	976—1074	1075—1120	1121—1195	1196—1250	1251—1300	1301—1400	1401—1500	1501—2500	2500—3500			
<i>Алкани :</i>																
Пропан	8	—	7	4	10	—	5	—	—	—	8	10	30			
Бутан	8	—	—	4	—	—	—	—	—	10	8	10	30			
Пентан	9	—	7	3	10	—	5	40	10	8	10	30	30			
Хептан	8	3	7	3	15	40	5	40	10	8	10	30	30			
Октан	9	3	7	—	12	35	—	40	—	8	10	30	30			
Хексадекан	8	3	7	4	10	35	—	40	10	7	10	30	30			
Изобутан	—	4	12	4	—	—	8	—	—	8	10	30	30			
Неоптан	9	—	7	—	15	—	—	—	8	8	10	30	30			
	400—830	831—999	1000—1060	1061—1100	1101—1197	1198—1300	1301—1400	1401—1500	1501—1700	1700—2800	2800—3500					
<i>Алкени :</i>																
Пропилен	8	15	28	—	8	20	12	14	15	28	28					
Изобутилен	8	14	20	6	—	12	10	18	20	28	28					
Тетраметилетилен	8	14	—	—	8	—	10	15	—	28	28					
Триметилен	8	8	20	4	—	12	11	18	25	28	28					
цис-Бутен-2	8	14	20	—	8	20	10	15	20	28	28					
транс-Бутен-2	—	16	28	—	—	20	12	14	—	28	28					
Бут-1-ен	8	14	28	6	8	20	10	14	22	28	28					
3-Метил-бут-1-ен	8	14	20	—	9	20	10	14	25	28	28					

и интензитете линија у раманским спектрима, толико су гломазне, да је на основу њих, у овом моменту, практично израчунавање немогуће. Појединачни

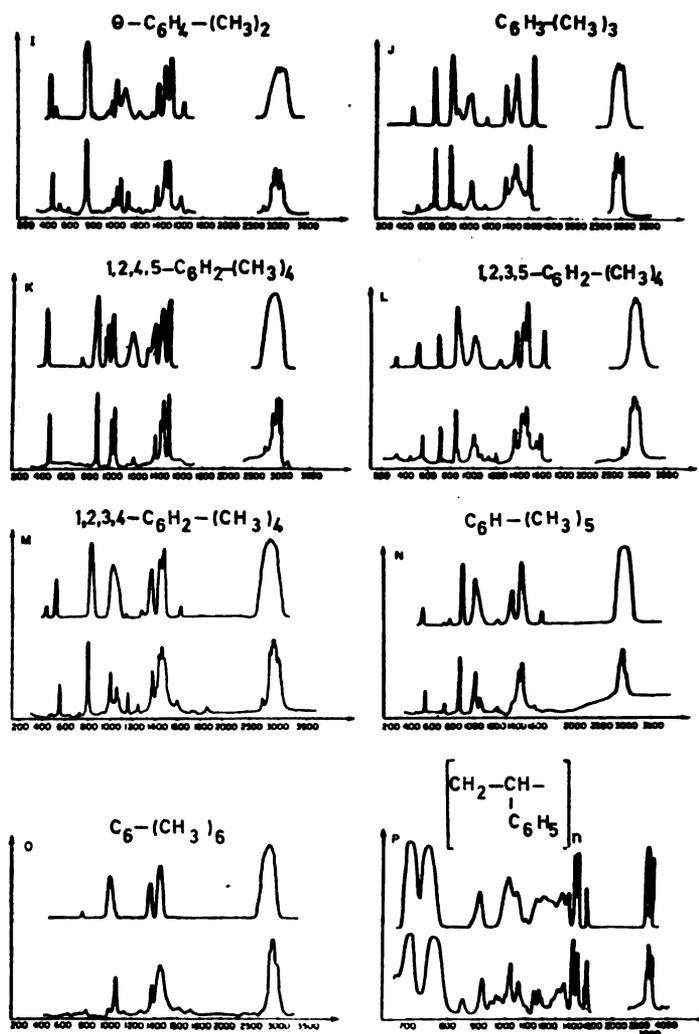


Слика 2. Примери израчунавања инфрацрвених спектра молекула. Ниже криве се односе на експерименталне а више на теоријске спектре. Формуле једињења приказане су на цртежима.

покушаји квантних израчунавања заснивају се на апроксимацији о независности интензитета раманских линија од таласне дужине ексцитирајуће светлости.

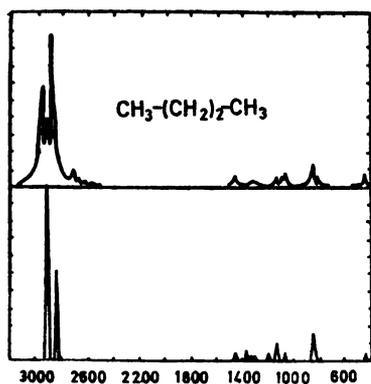
То се не сме прихватити као задовољавајуће, посебно не данас, када се за побуђивање раманских спектра користе ласери који раде у разним спек-

тралним дијапазонима. Полуемпиријски пут такође није посебно сигуран, пошто је број емпиријских параметара у полуемпиријској теорији раманских спектра, најмање двоструко већи у поређењу са полуемпиријском теоријом

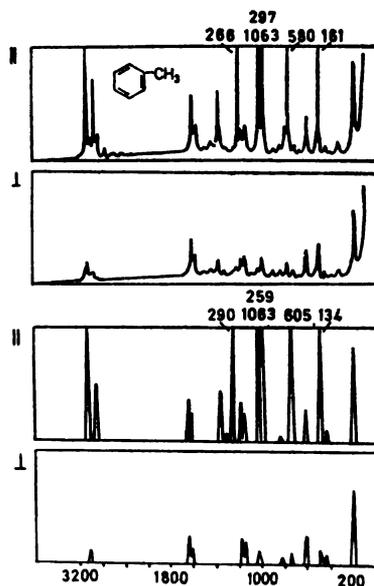


Слика 3. Примери израчунавања инфрацрвених спектра молекула. Ниже криве се односе на експерименталне а више на теоријске спектре. Формуле једињења приказане су на цртежима.

код инфрацрвених спектра. Ипак, у појединачним случајевима, те параметре можемо наћи и на основу тога израчунати раманске спектре читавог низа органиских вишеатомских молекула. Такав пример дат је на сл. 4 и 5.



Слика 4. Експериментални (горња крива) и теоријски рамански спектри молекула бутана.



Слика 5. Експериментални (две горње криве) и теоријски (две ниже криве) рамански спектри толуола за два услова поларизације.

ИЗРАЧУНАВАЊЕ АНХАРМОНИЈСКИХ ВИБРАЦИЈА ВИШЕАТОМСКИХ МОЛЕКУЛА

У претходном поглављу говорили смо о израчунавању вибрационих спектра у хармонијској апроксимацији. Мада и то доводи до добрих резултата, нарочито у случају вишеатомских молекула, ипак, у низу случајева показало се сасвим недовољним. Утицај нехармоничности запажа се не само на фреквенцијама и интензитетима апсорпционих трака основних вибрација (то доводи до одређених мада не и значајнијих поправки), него и на спектрима виших тонова и тракама збирова, где је тај утицај значајан и не може се занемарити. Испитивање анхармонијских вибрација представља принципијелни интерес и због тога што у том случају успевају да се нађу не само квадратни чланови потенцијалске функције вишеатомских молекула, него и чланови виших редова, што омогућава да се облик потенцијалске површине знатно потпуније представи. Познавање потенцијалске површине је од принципијелног значења у проучавању многих питања, везаних посебно за ток хемијске

реакције. То је неопходно код испитивања фотохемијских реакција иницираних лазерским зрачењем. Решење анхармонијског задатка почиње да привлачи пажњу истраживача почетком 30-их година. Овом питању посвећена је обимна литература (погледати на пример 30—40). Ипак, без обзира на дугогодишњу историју, до скоро није практично постојао универзални метод израчунавања анхармонијских стања вишеатомских молекула, погодан за програмирање на електронским рачунарима, а који не би био осетљив на присуство такозване резонанције између вибрационих нивоа у хармонијској апроксимацији. Традиционална методика заснована је на решавању задатака средствима теорије пертурбације у облику Шредингерових редова. Ови редови постају дивергентни у присуству дегенерисаних или квазидегенерисаних енергетских нивоа у нултој апроксимацији, што је и типично за вишеатомске молекуле. Излаз из тог положаја означен је последњих година радовима 41 и 42 у којима је било предложено решавање анхармонијског задатка директним варијационим методом (погледај такође преглед 43). Показало се да је погодан облик вибрационог хамилтонијана при решавању анхармонијских задатака следећи:

$$\hat{H} = \frac{\hbar}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{1}{4} \text{Sp} \left(T^{-1} \frac{\partial T}{\partial q_i} \right) \tau_{ij}(q) \left[\frac{\partial}{\partial q_j} + \frac{1}{4} \text{Sp} \left(T^{-1} \frac{\partial T}{\partial q_j} \right) + U(q) \right]. \quad (*)$$

Задатак се решава Рицовим варијационим методом са пробном функцијом у облику линеарне комбинације хармонијских вибрационих функција са променљивим коефицијентима C базисних функција. Израчунавање енергетских нивоа своди се на тражење својствених вредности симетричне матрице H са елементима

$$H_{kn} = \langle k | \hat{H} | n \rangle$$

и својствених вектора те матрице, чији елементи и образују коефицијенте C . Величина матрице H одговара величини базиса и може да буде веома велика при разматрању задатака вибрација вишеатомских молекула. За такве вибрације, при којима се дужине везе мењају у границама од 0,1—0,2 Å, а углови у границама од 10°, може се послужити разлагањем кинетичког дела хамилтонијана у ред по унутрашњим координатама закључно до квадратног члана. У потенцијалном делу може се ограничити на чланове четвртог реда. Представљање анхармоничног вибрационог хамилтонијума у облику редова даје могућност да се проблем сведе на израчунавање неке линеарне комбинације табличних матричних елемената хармонијског осцилатора. То знатно олакшава проблем и чини га погодним за програмирање на електронским рачунарима. Како смо указали, у том случају, када постоји инверзија, на пример код молекула амонијака, потенцијалској функцији у облику реда целисходно је дати допунску функцију гаусовског типа, која одговара координати инверзије. Појава таквог допунског члана не доводи до знатнијег усложњавања при израчунавању матричних елемената, због чега је такав начин сасвим погодан. У лабораторији аутора овог прегледа извршена је серија израчунавања анхармонијских нивоа енергије и параметара потенцијалске површине вишеатомских молекула⁴⁴⁻⁴⁸. Неки резултати таквог типа приказани су у таблицама III—V. Та израчунавања омогућила су да се изведу следећи закључци: прво — предложена методика показала се довољно једноставна и универзална; друго — ако не захтевамо нарочиту тачност израчунавања

ТАБЛИЦА III. Анхармонични коефицијенти у ишеницијалској функцији молекула воде

Индекс коефицијента и димензије		Величина	Индекс коефицијента и димензије		Величина
f_{rrr}	mdin \AA^{-2}	$-46,55 \pm 0,78$	f_{rrrr}	mdin \AA^{-3}	$126,29 \pm 9,25$
f_{rrr}'	mdin \AA^{-2}	$0,11 \pm 0,13$	$f_{rrr}'r'$	mdin \AA^{-3}	$-2,91 \pm 1,55$
f_{rra}	mdin \AA^{-1}	$0,40 \pm 0,31$	f_{rraa}	mdin \AA^{-1}	$-2,23 \pm 0,88$
f_{raa}	mdin	$-0,06 \pm 0,11$	f_{raaa}	mdin \AA	$-1,18 \pm 0,34$
f_{aaa}	mdin \AA	$-0,59 \pm 0,11$			

ТАБЛИЦА IV. Израчунајте и експерименталне фреквенције молекула H_2O (y cm^{-1})

Индекс нивоа	Експеримент	Рачун	Индекс нивоа	Експеримент	Рачун
0 1 0	1594,59	1595,30	2 1 0	8761,50	8783,76
0 2 0	3151,93	3150,85	1 1 1	8807,05	8829,20
1 0 0	3657,05	3656,85	0 1 2	9000,14	9009,44
0 0 1	3755,97	3755,77	1 4 0	—	9885,97
0 3 0	4666,70	4666,73	0 4 1	9833,50	9944,08
1 1 0	5235,00	5235,35	2 2 0	—	10389,88
0 1 1	5331,20	5331,47	1 2 1	10328,90	10430,11
0 4 0	6136,40	6161,10	0 2 2	10523,00	10572,20
1 2 0	6775,00	6775,55	3 0 0	10599,70	10701,77
0 2 1	6871,37	6871,52	2 0 1	10613,12	10716,33
2 0 0	7201,40	7201,09	1 0 2	10868,80	10906,62
1 0 1	7249,80	7249,86	0 0 3	11032,36	11050,22
0 0 2	7445,00	7444,79	2 3 0	—	12049,72
1 3 0	8273,98	8305,25	1 3 1	11813,44	12069,61
0 3 1	8373,90	8393,64	0 3 2	12012,00	12164,49

ТАБЛИЦА V. Израчунајте и експерименталне фреквенције молекула NO_2 (y cm^{-1})

Индекс нивоа	Експеримент	Рачун	Индекс нивоа	Експеримент	Рачун
0 1 0	749,65	750,95	1 1 1	—	3648,41
1 0 0	1320,00	1319,31	0 3 1	—	3845,37
0 2 0	1498,34	1499,31	3 0 0	—	3934,50
0 0 1	1616,85	1613,16	0 1 2	—	3943,23
1 1 0	2063,20	2063,48	2 2 0	—	4120,96
0 3 0	2246,04	2244,98	2 0 1	4179,90	4203,47
0 1 1	2355,15	2357,41	1 4 0	—	4310,56
2 0 0	2627,28	2628,51	1 2 1	—	4407,11
1 2 0	2805,60	2805,16	1 0 2	—	4496,09
1 0 1	2906,07	2905,23	0 4 1	—	4608,62
0 4 0	2993,00	2990,13	0 2 2	—	4625,53
0 2 1	—	3099,14	0 0 3	4754,21	4782,13
0 0 2	3201,44	3202,13	2 3 0	—	4885,56
2 1 0	—	3368,83	1 3 1	—	5181,78
1 3 0	3547,10	3552,18	0 3 2	—	5464,83

анхармоничних нивоа енергије, могуће је поједноставити вибрациони хамилтонијан, израчунавајући, на пример, извод $\text{Sp} \left(T^{-1} \frac{\partial T}{\partial q_i} \right)$ у близини равнотежног

положаја молекула; треће, анхармонијске поправке, како то и мора да буде, показале су се веома битним и реда величине су до 100 cm^{-1} за вибрације лакших атома (атом водоника) и знатно су мање у оним случајевима када се ради о вибрацијама тешких атома (азот, кисеоник итд.). Серија испитивања таквог типа дозвољава да се изрекну и неке претпоставке о решавању извесног парадокса, који се може назвати парадоксом Фермијеве резонанције. Тај парадокс огледа се у следећем: према општој теорији Фермијеве резонанције¹⁹, да би се она јавила довољно је постојање блиских нивоа енергије (дегенерисаних или квазидегенерисаних) са таласним функцијама исте симетрије. Код вишеатомских молекула сличан услов мора се сретати стално. То би морало хармонијску апроксимацију да учини практично непримењивом. Међутим, данас имамо врло велики број израчунавања не само фреквенција, него и интензитета апсорпционих трака и целих спектралних кривих за вишеатомске молекуле, при чему ни у једном од тих случајева није добивено тако значајно неслагање са експерименталним спектром, које би стимулисало увођење поправки због Фермијеве резонанције. То указује на то да морају постојати неки допунски фактори који нису узети у обзир у класичној формулацији проблема резонанције. По нашем мишљењу, таква допунска ограничења огледају се у следећем: резонантне појаве, као појаве по природи анхармонијске, могу се запазити у оним случајевима када су поправке код анхармоничних нивоа енергије знатне. Ако се разматрају вибрације скелетних атома молекула, а они су увек тешки, то се показује да су они сасвим блиски хармонијским, посебно у оним случајевима када се код дате нормалне вибрације једновремено креће неколико атома скелета, пошто се показало да је ефективна маса нормалног осцилатора врло велика. Анхармоничност у том случају не мора да буде знатна, а резонантне појаве у том случају морају бити мале. Знатну анхармоничност треба очекивати за вибрације периферних атома. Ипак, такве вибрације, по правилу, карактеристичне су и локализоване унутар ограничених атомских групација. Та локализација вибрације на различите просторе молекула, јавља се као допунски фактор, који не дозвољава да се јави резонанција вибрација чак ни за осцилаторе који располажу блиским енергијама.

Предстоје још даља испитивања у тој области, али горе предложено објашњење парадокса Фермијеве резонанције изгледа нам сасвим прихватљиво.

При израчунавању анхармонијских нивоа енергије, када се они знатно разликују од хармонијских и кад се дешава знатно и бројно „мешање“ базисних хармонијских таласних функција, јавља се принципијелно питање интерпретације тих нивоа, пошто се обична интерпретација, заснована на приписивању квантних бројева хармонијског нивоа најближем анхармонијском, показала некоректном. У сагласности са тим, да су ма који спектрални прелази одређени фреквенцијама и интензитетима, при чему се ти фактори не повезују једни са другима, ми предлажемо да се за анхармонијске нивое и одговарајуће вероватноће прелаза врши интерпретација по енергијама и интерпретација по вероватноћи прелаза (интензитету). Прву интерпретацију треба извести на основу анализе парцијалног доприноса енергије хармонијског нивоа енергији анхармонијског и одређена је скупом бездимензионалних бројева, који имају облик:

$$a_{kt} = C^2_{kt} E_{tt}/E_k.$$

Овде су C_{kt} коефицијенти линеарне комбинације базисних хармонијских функција, који одговарају датом анхармонијском нивоу енергије, E_k је енергија датог анхармонијског нивоа а E_{it} је енергија хармонијских нивоа, који одговарају i -тим хармонијским својственим функцијама, које улазе у састав анхармонијске својствене функције одабраног нивоа. Таква је интерпретација по свом карактеру слична са интерпретацијом дате нормалне вибрације расподелом енергије по степенима слободе, што се веома често користи у теорији хармонијских вибрација вишеатомских молекула. Они су сасвим очигледни и тачно одражавају структуру образовања датог анхармонијског нивоа из хармонијских.

Ако се сматра да је основни енергетски ниво хармонијски, тада ће вероватноћа прелаза на дати анхармонијски ниво енергије бити одређена следећим изразом:

$$A_{ok} \sim (\sum_i C_{ki} \langle i | \vec{\mu} | 0 \rangle)^2.$$

Целисходно је издвојити доприносе посебних хармонијских матричних елемената, тачније, њихових квадрата, у потпуном изразу за интензитете датог хармонијског прелаза. Тај допринос може бити одређен бездимензионалним коефицијентима који имају облик:

$$\beta_{ki} = C_{ki}^2 \langle i | \vec{\mu} | 0 \rangle^2 / A_{ok} = C_{ki}^2 \cdot J_{oi} / A_{ok},$$

где су J_{oi} вероватноће одговарајућих хармонијских прелаза.

У закључку приметимо, да је при решавању обрнутих спектралних задатака за одређивање параметара потенцијалских површина у анхармонијској апроксимацији, сврсисходно послужити се експериментом који је изведен за чврсте или течне нискотемпературске матрице. То дозвољава, према самој поставци проблема, да се искључи утицај ротације и доводи до тога да једначина (*) постаје апсолутно адекватна експерименту. Приметимо такође, да сложеност математичког поступка расте веома брзо са порастом базиса, иако се као потпуно реалан јавља рад са базисом реда величине 1000 функција, што омогућава да се достигне варијациона граница од 200—300 нижих енергетских нивоа. То је потпуно довољно за интерпретацију већине до сада изведених експеримената. Очигледно је да ће се у том правцу развијати израчунавања анхармонијских вибрација вишеатомских молекула у најближој будућности.

Горе описану методу применили смо за израчунавање фреквенција вибрација ОН и НХ-веза у јон-молекулским и молекулским комплексима са водоничном везом. Претходно, помоћу обичних квантохемијских рачуна били су израчунати елементи потенцијалске површине за координате истењања ОН и НХ-веза. За остале координате у јон-молекулским и молекулским комплексима узето је да је потенцијалска површина параболична и одговарајуће константе силе биле су нађене обичним методама решавања обрнутих спектралних задатака за мале вибрације вишеатомских молекула.

На тај начин је потенцијалска функција садржала анхармонијски део само по две променљиве из целог њеног простора. То је дало могућност да се знатно упрости задатак, не губећи много од основних физичких карактеристика. Потенцијалске криве за пресеке који одговарају истењању ОН и Н-везе, апроксимиране су одговарајућим полиномом 4. степена и Морзеевом

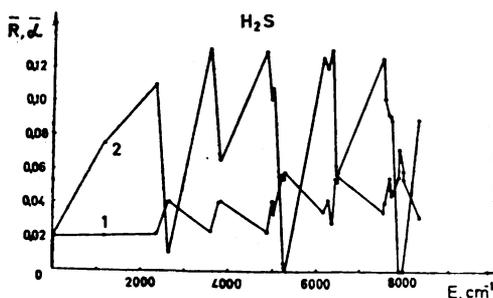
функцијом. Резултати израчунавања дати су у табл. VI. Као што се види, коришћење анхармонијске апроксимације доводи до знатно бољих резултата, који се боље слажу са експерименталним од хармонијских. Задатак је решаван

ТАБЛИЦА VI. Експерименталне и израчунаје фреквенције вибрација везе O—H метил-алкохола, етилалкохола и изопропилалкохола и њихових Н-комплекса са халоген-анионима Cl⁻, Br⁻ и J⁻ и молекулама CH₃CN и (CH₃)₂CO (у cm⁻¹)

Посматрани модел	Експеримент		Рачун			
	ν_{OH}	$2\nu_{OH}$	ν_{OH}^{anh}	$2\nu_{OH}^{anh}$	ν_{OH}^{harm}	$2\nu_{OH}^{harm}$
CO—H	3640	7121	3649	7190	3754	7509
CO—H . . . Cl ⁻	3272	—	3268	6439	3385	6770
CO—H . . . Br ⁻	3330	—	3339	6602	3422	6844
CO—H . . . J ⁻	3385	—	3382	6684	3468	6936
CO—H . . . N≡C—C	3553	7000	3547	7007	3669	7338
CO—H . . . O=C $\begin{matrix} \diagup C \\ \diagdown C \end{matrix}$	3534	—	3539	7006	3626	7252
CCO—H	3636	7096	3628	7134	3750	7500
CCO—H . . . N≡C—C	3545	6992	3554	7034	3653	7306
CCCO—H	3626	7085	3614	7078	3764	7528
CCCO—H . . . Cl ⁻	3282	—	3291	6503	3399	6798
CCCO—H . . . Br ⁻	3338	—	3341	6556	3508	7016
CCCO—H . . . J ⁻	3390	—	3402	6723	3499	6998
CCCO—H . . . N≡C—C	3555	6982	3533	6920	3709	7418

за базис од 85 до 120 функција, што је омогућило постизање постојане вариационе границе за 15—20 нижих енергетских нивоа. Интересантно је приметити да се задовољавајући резултати постижу не само за основне вибрације OH-везе, него и за више тонове. Колико нам је познато, горе изнети резултати израчунавања, добивени без озбиљнијих претпоставки и за довољно сложене вишеатомске системе, први су у литератури.

Велики интерес представља испитивање понашања молекула при довољно великом вибрационом побуђивању. На сл. 6 датн су графици зависности



Слика 6. Зависност средњих вредности дужине веза (крива 1) и угла (крива 2) у молекулу H₂S од енергије побуђивања. Рачуна се од нултог нивоа.

средњих дужина везе и валентног угла за молекула H₂S као функција енергије. Сличних графика имамо неколико и сви они имају исту структуру. Интересантно је приметити да се при вибрационом побуђивању запажају велике промене у геометријским параметрима, уз то и нерегуларног понашања. У посебним случајевима довољна је мала промена енергије да се знатније промени

геометрија система. Ствара се утисак да молекула у побуђеном стању постаје, ако је тако могуће рећи, квазитечан, тј. у извесном степену губи свој тачан геометријски облик. Довољан је мали енергетски утицај да би се тај облик променио. Ако би тај закључак био потврђен касније, при испитивању других сложених молекула, онда то мора имати фундаментално значење за ласерску хемију.

ИЗРАЧУНАВАЊЕ ВИБРАЦИОНИХ СПЕКТАРА ПОЛИМЕРА

Полимери представљају једну од најзначајнијих предмета у физици и хемији. Огромна разноликост њихових особина чини их необично важним, а познавање њихових различитих карактеристика често доводи до решења принципијелних задатака. Полимери су интересантни и због тога што паралелно са синтетичким узорцима постоји и велики број природних структура које су биолошки активне. Њихово проучавање даје могућност да се реше многи проблеми молекуларне биологије. За испитивање полимера користи се практично цео арсенал физичкохемијских метода. Међу њима, свакако не последњу улогу, играју методе вибрационе, посебно инфрацрвене спектроскопије. Ипак, због сложености објекта њихово испитивање се све до скоро изводило у основи на чисто емпиријском нивоу и због тога је имало сасвим ограничен карактер. Тек у последње време јавила се могућност детаљног израчунавања инфрацрвених спектра полимера, па према томе и потпуна њихова интерпретација, што и омогућава познавање неке од физичких веза између спектра и модела једињења, о чему је било говора у првом делу овог прегледа. Аутор овог прегледа и његови сарадници развили су сасвим ефикасан метод израчунавања вибрационих спектра полимера, погодан како за полимере са великим бројем карика (бесконечно дуге структуре) тако и за полимере са малим бројем карика и олигомере⁵⁰. Објаснићемо те методе на најједноставнијем примеру једнодимензионалног полимерног ланца. Правилност израдање полимерног ланца изражена је у правилности изградње матрице кинематичких константи и константи сила, које добивају следећу структуру:

$$T_p = \begin{bmatrix} T & \Theta & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \tilde{\Theta} & T & \Theta & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \tilde{\Theta} & T & \Theta & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & . & . & . & \tilde{\Theta} & T \end{bmatrix}_N$$

Овде је T_p симетрична матрица кинематичких интеракција (или интеракција сила) између координата, које одговарају датој ћелији ланца која се понавља: Θ је квадратна симетрична матрица интеракција између координата две суседне карике ланца. При великом броју карика и великом броју степени слободе, унутар сваке ћелије напред наведене матрице кинематичких константи (и константи сила) добивају још веће сразмере, тако да се њихова директна дијагонализација показала нерационалном. Задатак се због тога састоји у томе да се цео процес решавања подели на низ етапа, где се у свакој од њих ради са матрицама мањих димензија. То може да се учини, ако се

пређе на симболе кронекеровских извода и ако препишемо матрицу за кинематичке константе (и константе сила) у облику:

$$T_p = I_N \times T + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}_N \times (\Theta + \tilde{\Theta}) + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_N \times (\Theta - \tilde{\Theta}).$$

Овде су симболима I_N , $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}_N$ $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_N$ означене респективно јединична матрица и Јакобијеве симетричне и несиметричне матрице реда N , где је N — број карики у полимерном ланцу. Јакобијеве матрице на другим дијагоналама садрже $+1$ и -1 .

При оваквом писању може се одвојити део који садржи две прве матрице које се лако доводе у квазидијагонални облик, ако ортогоналном трансформацијом са симетричном матрицом L са елементима $l_{sr} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \cdot \sin \frac{S r \pi}{N+1}$ доведемо матрицу $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}_N$ у дијагоналан облик са елементима $2 \cos \frac{S \pi}{N+1}$

$$(S=1, 2, 3, \dots N).$$

Тада је у такзваној нултој апроксимацији задатак налажења својствених бројева матрице кинематичких константи и константи сила могуће свести на проблем дијагонализације пара матрица реда n , где је n — број степени слободе у једној карики ланца, који одговарају интеракцији сила и кинематичким интеракцијама облика:

$$T_S = T + (\Theta + \tilde{\Theta}) \cos \frac{S \pi}{N+1}; \quad U_S = U + (W + \tilde{W}) \cos \frac{S \pi}{N+1}.$$

Са оваквим матрицама вибрациони задатак решава се уобичајеним начином теорије вибрација малих молекула. Одбачени у првој етапи, чланови облика

$$\frac{1}{2} L \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} L \times (\Theta - \tilde{\Theta}) = \Gamma \times (\Theta - \tilde{\Theta})$$

могу даље бити узети у обзир по методи теорије пертурбација за случајеве дегенерације или квазидегенерације, тј. путем састављања одговарајуће допунске секуларне једначине. Принципијелна је та околност да матрица Γ има сасвим једноставну структуру, а њени елементи се лако израчунавају на основу аналитичких израза:

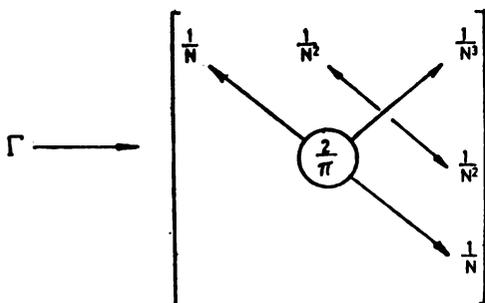
$$\gamma_{sr} = \begin{cases} \frac{1}{N+1} \frac{\sin \frac{r \pi}{N+1} \cdot \sin \frac{S \pi}{N+1}}{\sin \frac{(S+r) \pi}{2(N+1)} \cdot \sin \frac{(S-r) \pi}{2(N+1)}} & S \text{ и } r \text{ су различите парности} \\ 0 & S \text{ и } r \text{ су исте парности.} \end{cases}$$

Пример такве матрице дат је у табл. VII. Види се прво да су многи елементи те матрице једнаки нули, а друго да се ти елементи смањују од центра матрице ка њеној периферији како је показано на сл. 7. Као резултат, број вибрација које међусобно интерагују, у нултој апроксимацији (нормалних таласа) постају

ТАБЛИЦА VII. Матрица Γ (зорња четвртина) за $N=20$

0,125	0	0,049	0	0,03	0	0,021	0	0,015	0	0,011	0	0,008	0	0,006	0	0,003	0	0,001
0,223	0	0,086	0	0,053	0	0,037	0	0,027	0	0,020	0	0,014	0	0,009	0	0,004		
	0,311	0	0,116	0	0,072	0	0,050	0	0,036	0	0,026	0	0,017	0	0,009			
		0,391	0	0,142	0	0,087	0	0,059	0	0,042	0	0,029	0	0,018				
			0,462	0	0,163	0	0,098	0	0,066	0	0,045	0	0,030					
				0,522	0	0,181	0	0,106	0	0,07	0	0,047						
					0,570	0	0,193	0	0,11	0	0,071							
						0,605	0	0,2	0	0,112								
							0,626	0	0,203									
										0,633								

за многе вредности индекса S сасвим мале и у неким посебним случајевима, при довољној дужини ланца, сасвим занемарљиво мале. То даје могућност да се добије довољно добра сагласност са експериментом већ при коришћењу



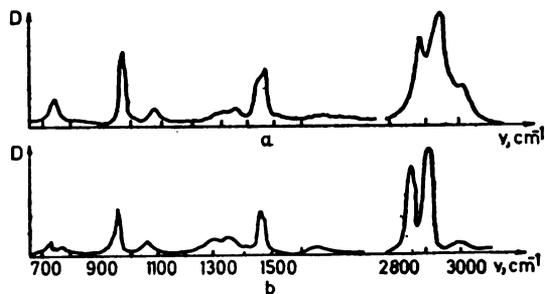
Слика 7. Схематски приказ понашања елементарне матрице као функције дужине полимерног ланца.

само нулте апроксимације. Аналогна техника може се применити не само за једнодимензионалне задатке него и за тродимензионалне структуре. Наравно, одговарајући изрази постају знатно гломазнији, али су ипак потпуно прегледни. За нулту апроксимацију, за случај тродимензионалне структуре (кристали), која се састоји из K слојева са M ланаца у слоју и са N елемената у ланцу, у нултој апроксимацији задатак се своди на дијагонализацију NMK матрица кинематичких константи (и константи сила), од којих свака зависи од три индекса $S^{(K)}$, $S^{(M)}$, $S^{(N)}$, који имају вредности 1, 2, 3, ..., и имају облик

$$\begin{aligned}
 T_{S^{(N)}, S^{(M)}, S^{(K)}} = & T + (\Theta_{n+1, m, k} + \tilde{\Theta}_{n+1, m, k}) \cos \frac{S^{(N)} \pi}{N+1} + (\Theta_{n, m+1, k} + \\
 & + \Theta_{n, m+1, k}) \frac{\cos S^{(M)} \pi}{M+1} + (\Theta_{n, m, k+1} + \tilde{\Theta}_{n, m, k+1}) \cos \frac{S^{(K)} \pi}{K+1} + \\
 & + (\Theta_{n+1, m+1, k} + \tilde{\Theta}_{n+1, m+1, k} + \Theta_{n-1, m+1, k} + \tilde{\Theta}_{n-1, m+1, k}) \cos \frac{S^{(M)} \pi}{N+1} \cot \frac{S^{(N)} \pi}{N+1} + \dots \\
 & + (\Theta_{n+1, m+1, k+1} + \tilde{\Theta}_{n+1, m+1, k+1} + \Theta_{n-1, m+1, k+1} + \tilde{\Theta}_{n-1, m-1, k+1} + \\
 & + \Theta_{n+1, m-1, k+1} + \tilde{\Theta}_{n+1, m-1, k+1} + \Theta_{n-1, m-1, k+1} + \tilde{\Theta}_{n-1, m-1, k+1}) \cos \frac{S^{(K)} \pi}{N+1} \times \\
 & \cos \frac{S^{(M)} \pi}{N+1} \cos \frac{S^{(N)} \pi}{N+1} .
 \end{aligned}$$

Није посебно тешко испитати све неопходне формуле и за елементе пертурбације, који описују интеракцију нормалних запреминских таласа нулте апроксимације, у кристалу. У границама истог прилаза могу се предложити методе израчунавања спектра не само правилних полимера довољно дуге структуре, него и кополимера, полимера који имају дефекте и терминалне групе, испитивања утицаја површинских дефеката на кристал, израчунавање спектра адсорбованих молекула на кристалима, као и код решавања читавог

низа других задатака. Све те методе уопштене су у монографији 50 (погледати такође и 51). Пошто се хемијске везе у полимерима ни по чему, у принципу, не разликују од хемијских веза код малих молекула и такође, као и код малих молекула постоји деловање на близину, то особине хемијских веза и расподела електронског омотача око појединачних атома мало зависе од тога да ли дати структурни елементи улазе у састав молекула са мањим бројем атома или у полимер. Ово дозвољава да се одреде вредности константи сила и електрооптички параметри за појединачне структурне елементе, проучавајући спектре малих молекула, а такође мономера, димера и тримера, а затим да се без промене трансаторно преведу у полимерни задатак попуњавајући одговарајуће елементе у матрицама кинематичких константи константи сила полимера и кристала. То даје могућност да се изврше израчунавања спектра полимера и то не само вибрационих фреквенција, него и интензитета. Од принципијелног значаја је та околност, да су, како се показало, и полуширине апсорпционих трака појединачних нормалних вибрација такође блиске полуширинама апсорпционих трака, које се срећу код малих молекула. То даје могућност да се изврше израчунавања спектралних кривих за полимере по истим схемама које су биле описане напред за случајеве малих и средњих молекула. Као резултат успели су се добити теоријски инфрацрвени спектри прилично сложених структура који се слажу са експериментом, а садрже довољно финих детаља структуре одговарајућих узорака полимера. До сада је извршена цела серија таквих израчунавања, како за синтетичке полимере (полиетиленгликол, полиетиленгликол-адипат, полиметакрилонитрил и др.), тако и за низ, што је од посебног интереса, биополимера (полиглицине, полиаланине) Примери таквих израчунавања дати су на сл. 8—10.

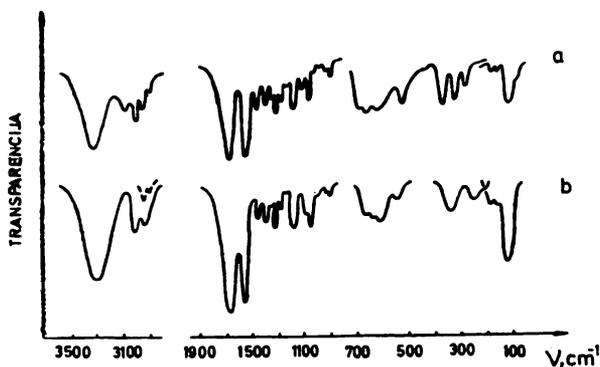


Слика 8. Експериментални (а) и теоријски (б) инфрацрвени спектри полиоктеномера.

Подвлачећи резултате већ прикупљеног искуства у датом правцу и оцењујући значај теорије, може се рећи да се данас има потпуна могућност извршавања довољно тачних квантитативних израчунавања инфрацрвених спектра полимера, која се заснивају на параметрима сабраних у теорији вибрација малих и средњих молекула. Данас развијени специјални математички апарат дозвољава да се овакви рачуни изводе за реално рачунарско време, а да се при томе добију важне информације о динамици вибрација таквих сложених система, њихових хемијских веза, конформација итд.

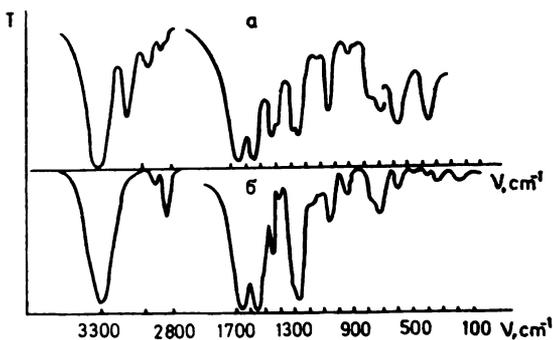
Испитивање тродимензионалних структура (кристала) дозвољава да се искористе рачунски подаци не само за потребе оптичке спектроскопије него и за интерпретацију спектра расејавања спорих неутрона. Нема сумње

да ће слична израчунавања постати радни инструмент истраживања у скорој будућности.



Слика 9. Теоријски (а) и експериментални (б) инфрацрвени спектри поли-L-аланина.

Напред је било речи о регуларним полимерима. Треба приметити да коришћење технике кронекеровских извода даје могућност да се тај задатак, како је већ речено, прошири и на системе нерегуларне структуре, укључујући и дефекте. Ако се ради о потпуно нерегуларном полимеру, тада је могуће искористити идеје које су дате у радовима 52—55.



Слика 10. Експериментални (а) и теоријски (б) инфрацрвени спектри полиглицина II.

Нама ипак изгледа целисходније да се ослонимо на следећу врло важну особину вибрација система са великим бројем степени слободе: код таквих система многе вибрације се затварају унутар тог система, тако да гранични атоми практично не учествују у вибрацијама или ако захватају цео систем атома, онда они врше вибрације врло малих амплитуда. То доводи до тога да, ако се потпуно нерегуларан полимер подели на веће наизменичне делове са довољно великим бројем степени слободе, реда величине стотине, то се онда целокупан спектар за нерегуларан полимер може добити путем адитивног слагања спектра сваког од делова. Самим тим ствара се могућност теоријске анализе спектра потпуно нерегуларних полимера.

На крају овог поглавља треба још једном подвући да у овом тренутку не постоје никаква принципијелна ограничења за израчунавање инфрацрвених спектра било каквих полимерних структура. Увођење ових метода у масовну

праксу може се сматрати питањем развоја математичког апарата и савлађивањем извесне инерције истраживача.

АНАЛИЗА ОБЛИКА КОНТУРА ЕЛЕКТРОНСКО-ВИБРАЦИОНИХ АПСОРПЦИОНИХ ТРАКА И ТРАКА ЛУМИНЕСЦЕНЦИЈЕ

Вибрационо кретање вишеатомских молекула манифестује се не само чисто вибрационим спектрима, него и у појави, како често бива, прилично сложене контуре апсорпционих трака у електронским спектрима. У ствари, целокупан систем енергетских нивоа молекула укључује скуп електронских и вибрационих нивоа, тако да у области сваког електронског нивоа постоји серија релативно блиских вибрационих нивоа.

Прелази из почетног електронско-вибрационог стања у крајње електронско-вибрационо стање дешава се са фреквенцијама које су блиске и налазе се у одређеном интервалу. Вероватноће тих прелаза су такође различите и пошто се појединачни прелази виде само за неке специјалне услове, то се у реалном спектру јавља обвојница за све појединачне апсорпционе траке или траке луминесценције, која одговара скупу свих могућих електронско-вибрационих прелаза. Ово доводи до појаве одређене контуре електронско-вибрационе траке. Теријска интерпретација тих контура представља знатну тешкоћу и због тога се у свакодневној спектрохемијској пракси информација, која се може добити из облика тих контура, фактички не користи. То безусловно смањује домен примене електронске спектроскопије. Због тога се као принципијелни задатак јавља развој теоријских метода, погодних за анализу расподеле интензитета унутар електронско-вибрационих трака. Тај задатак своди се на израчунавање матричних елемената за вероватноће електронско-вибрационих прелаза који се могу изразити формулом:

$$\vec{P}_0^n = \vec{\mu}_0^n \langle v^n | v^0 \rangle + \sum_i \left(\frac{\partial \vec{\mu}_0^n}{\partial Q_i} \right)_0 \langle v^n | Q_i | v^0 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}_0^n}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 \langle v^n | Q_i Q_j | v^0 \rangle + \dots$$

Овде је $\vec{\mu}_0^n = \langle n | \vec{\mu} | 0 \rangle$ матрични елемент чистог електронског диполног прелаза. Он је функција вибрационих (нормалних) координата. Обично се узима да се прелази врше између основног електронског стања и једног од побуђених стања молекула, при чему таласна функција основног стања не зависи од вибрационих координата, а таласна функција побуђеног електронског стања зависи од вибрационих координата, при чему се та зависност може представити у облику реда.

У пракси израчунавање вероватноћа прелаза своди се, према томе, прво на решавање чистог електронског задатка, друго, на одређивање коефицијената у сумама и на крају, треће, на израчунавање интеграла облика:

$$\langle v^n | v^0 \rangle, \quad \langle v^n | Q_i | v^0 \rangle, \quad \langle v^n | Q_i Q_j | v^0 \rangle \text{ и др.}$$

Ови интегрални називају се интегрални Франк-Кондона и Херцберг-Телера. Тешкоће при израчунавању тих интеграла везане су са чињеницом да се потенцијалске површине електронских стања која се комбинују у општем случају, разликују једна од друге, а то доводи до тога да вибрационе својствене функције вишег и нижег стања зависе од система својих нормалних координата.

ната. У општем случају односи између нормалних координата представља се такозваном формулом Душинског⁵⁶:

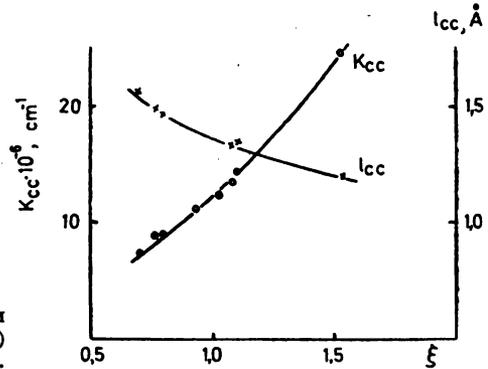
$$Q^n = A Q^0 + B.$$

Овде је матрица A — матрица инверзије и измене метрике нормалних координата, а B — матрица померања нормалних координата.

Чињеница да матрица A није јединична доводи до тога да се јавља ефекат „преклапања“ нормалних координата. Последица тога је појава немогућности раздвајања променљивих у интегралима Франк-Кондона и Херцберг-Телера, што и представља главну потешкоћу приликом израчунавања тих интеграла, пошто су они вишеструки: њихова вишеструкост одговара броју вибрационих степени слободе и може да достигне ред величине од неколико десетина. Проблему израчунавања сличних интеграла посвећен је низ радова⁵⁷⁻⁶¹ који ипак нису довели до потпуног решења проблема. Тек у последње време пошло је за руком да се нађе општи метод израчунавања сличних интеграла уз узимање у обзир померања и прекривања нормалних координата⁶². Идеја те методе заснована је на коришћењу неког прелазног система координата, таквих код којих су експоненцијални делови под интегралом, а њихови експоненти су квадратни у односу на координате горњих и доњег стања, што доводи до раздвајања променљивих. На одговарајући начин замењују се полиномски делови. Као резултат израчунавања вишеструког интеграла замењено је налажењем суме низа табличних једноструких интеграла. У општем случају изрази под интегралом су гломазни, па се овде и не наводе, иако су погодни за програмирање на електронским рачунарима.

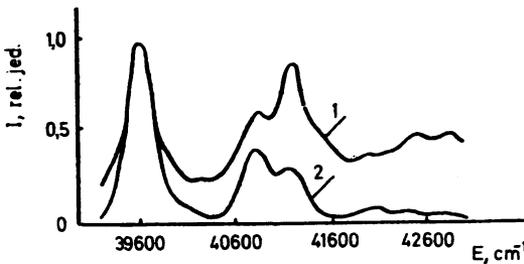
Паралелно са том тачном методом, ефикасним се показао и други метод израчунавања интеграла Франк-Кондона и Херцберг-Телера⁶³, који мада је приближан, омогућава за рутински рад задовољавајућу тачност и карактерише га једноставна логика, што га чини сасвим погодним за програмирање на електронским рачунарима. Тај метод заснива се на апроксимацији таласних функција хармонијског осцилатора линеарном комбинацијом гаусовских експонената. Познато је да таласна функција основног стања једноставно представља гаусовску функцију, таласна функција са квантним бројем $v=1$ може се представити сумом две гаусовске функције које се подударују са два полуталаса тачне хармонијске својствене функције. Таласна функција хармонијског осцилатора са квантним бројем једнаким два, може се представити са три или две гаусовске функције. Такав прилаз дозвољава да се израчунавање интеграла Франк-Кондона и Херцберг-Телера, за било коју комбинацију квантних бројева вибрационих нивоа, који се комбинују, у одговарајућим електронским стањима, може свести на израчунавање вероватноће прелаза између основних вибрационих квантних нивоа са квантним бројевима нула. Напредак у области квантне хемије и развој специјалних метода израчунавања интеграла Франк—Кондона и Херцберг—Телера омогућиле су да се остваре директна израчунавања контура апсорпционих трака код низа сложених вишеатомских молекула. Овде треба приметити да принципијелну тешкоћу представља тешкоћа одређивања параметара потенцијалске површине побуђеног стања. У принципу, тај се задатак може такође решити средствима савремене квантне хемије, мада је изузетно гломазан. У тим случајевима, када је несумњиво јасно да се побуђена површина не разликује много од нижег стања, могу се искористити различити корелациони односи,

у овом случају односи између промена у матрици густине или наелектрисању везе и дужина и константи сила веза. Пример такве корелације дат је на сл. 11.



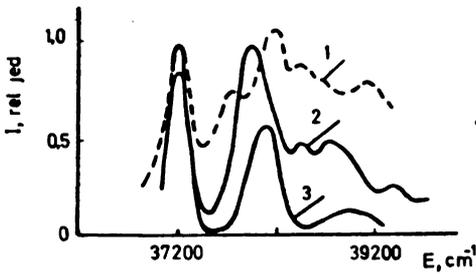
Слика 11. Полуемпиријске зависности међу константама силе (k) дужинама (l) ■ наелектрисањем (ξ) веза C—C.

Ми смо искористили тај прилаз да бисмо извели серију израчунавања контура спектралних трака за различите вишеатомске молекуле⁶⁴⁻⁶⁷. Као и у случају израчунавања чисто вибрационих спектра, као допунски емпиријски параметар увођена је полуширина појединачних компоненти. Врло је важно, да је она за све компоненте узимана иста. Показало се да се таквим прилазом успева, довољно правилно, репродуковати распоред интензитета унутар контуре електронско-вибрационе траке, при чему се, што је посебно битно, добивају бољи резултати када се од Франк—Кондонове пређе на Херцберг—Телерову апроксимацију, тј. при узимању у обзир зависности таласне функције побуђеног стања од вибрационих координата. Примери се могу наћи на сл. 12—15. Такође је важно, као што се види, да је у највећем броју

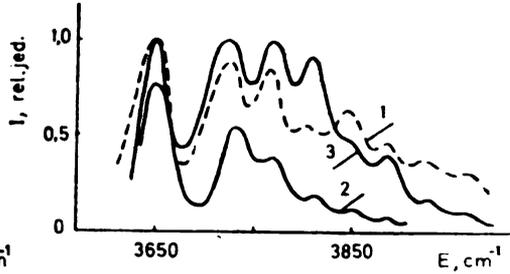


Слика 12. Експериментална (крива 1) и теоријска (крива 2) контура електронско-вибрационе траке молекула хексатриена (апроксимација Франк—Кондона).

случајева довољно ограничити се само на линеарну зависност. Искуство у израчунавању показало је да решавање проблема Франк—Кондоновом апроксимацијом није сувише гломазано и сасвим се може препоручити за рутинску примену. Узимање у обзир Херцберг—Телерове апроксимације, више него за ред величине повећава рачунарско време, али, говорећи уопштено, не толико да би то било сувише тешко за савремене рачунаре високе класе. Нема сумње да напредак у развоју специјалних математичких поступака и напредак хемије отварају могућност да се у скорој будућности омогући рутинско

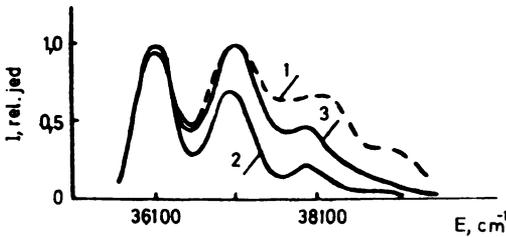


Слика 13. Експериментална (крива 1) и теоријске (криве 2 и 3) контуре електронско-вибрационе траке молекула толуола (крива 2 — апроксимација Франк-Кондона, крива 3 — апроксимација Херцберг-Телера).



Слика 14. Експериментална (крива 1) и теоријске (криве 2 и 3) контуре електронско-вибрационе траке молекула пара-ксилола (крива 2 — апроксимација Франк-Кондона, крива 3 — апроксимација Херцберг-Телера).

коришћење израчунавања сличног типа. На тај начин отвара се перспектива увођења тачног рачунског базиса у спектрохемијска испитивања, која се заснивају на проучавању електронских спектра вишеатомских молекула.



Слика 15. Експериментална (крива 1) и теоријске (криве 2 и 3) контуре електронско-вибрационе траке молекула бензонитрила (крива 2 — апроксимација Франк-Кондона, крива 3 — апроксимација Херцберг-Телера).

ЗАКЉУЧАК

Разматрали смо низ питања, везаних за савремено стање теорије и метода израчунавања у молекулској спектроскопији. Овде наведени примери показују да су до данашњег дана, у тој области науке добивени врло интересантни и важни резултати, који обезбеђују тачну квантитативну основу при решавању најразноврснијих проблема о структури и особинама вишеатомских молекула методом оптичке молекулске спектроскопије. Ипак, без обзира на све те довољно упечатљиве успехе, морамо на жалост констатовати да развој теорије молекулских спектра не иде довољно брзим кораком и знатно заостаје иза могућности савременог експеримента. Може се рећи да тачност свих тих израчунавања данас одговара експерименталним могућностима од пре 10—15 година. Истина, очигледно, за испитивање многих важних питања структуре молекулских система то задовољава. У основи, није јасно коју нову информацију може добити хемичар ако би знао особине потенцијалске површине неколико молекула у области равнотежних стања са тачношћу која није рецимо 0,1 него 0,001%. При свему томе немогућност да се на савременом нивоу теорије квантитативно опишу многи новодобивени експериментални резултати, изазивају осећање незадовољства. На жалост, мора се

констатовати, да је број теоретичара који проучавају ту област науке, занемарљиво мали у односу на број експериментатора, што се без сумње одражава и на темпо развоја у тој области. Ипак, надамо се да ће се ситуација убудуће изменити и да ће могућности савремених теоријских метода и математичког апарата знатно порастати и да ће развој њихових прилаза постати масован, те да ће се свакодневно користити у спектроскопској пракси.

(Превела с руског др У. Миоч)

S U M M A R Y

POSSIBILITIES OF QUANTITATIVE CALCULATIONS OF VIBRATIONAL AND ELECTRONIC-VIBRATIONAL SPECTRA OF POLYATOMIC MOLECULES AND POLYMERS

LEV A. GRIBOV

The V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, 117975 Moscow, USSR

A review is given of possibilities of the use of the theory of molecular vibrations for the calculation and prediction of vibrational and electronic spectra of polyatomic molecules, polymers, and crystals. Both harmonic and anharmonic approximations are applied. The present-day status of theory and the developed computer programs are fully capable of calculating infrared and UV-VIS absorption spectra, but to a limited extent only the Raman spectra. Prospects of future developments and needs are discussed.

(Received 25 June 1980)

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Ељашевич, *Compt. Rend. Acad. Sci. USSR*, **28**, 605 (1940)
2. Е. В. Вилсон Јр., *J. Chem. Phys.*, **9**, 76 (1941)
3. М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ељашевич, Б. И. Степанов, „*Колібаниа молекул*“, изд. 2, „Наука“, Главна ред. физ.-мат. литературе, Москва 1972
4. S. Califano, „*Vibrational States*“, J. Wiley and Sons, New York 1976
5. „*Vibrational Spectroscopy — Modern Trends*“, Ed. A. J. Barnes, W. J. Orville-Thomas. Elsevier Sci. Publ. Comp., Amsterdam 1977
6. J. H. Schachtschneider, „*Vibrational Analysis of Polyatomic Molecules*“, Techn. Rep. N. 231—64, 257—65. Shell Devel. Comp., 1964
7. T. Shimanouchi, *Computer Program for Normal Coordinates Treatments of Polyatomic Molecules*, Departm. of Chem. Faculty of Sci., Univ. of Tokyo, 1968
8. D. Papoušek, J. Pliva, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **28**, 755 (1963)
9. J. H. Carter, J. M. Freeman, T. Haushell, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 1463 (1967)
10. D. A. Long, R. B. Gravinor, *Ibid.*, **19**, 937 (1963)
11. *Computer Programs for IR Spectrometry*, Nat. Res. Couns. Canada, Bull. N 15, 1976
12. Л. А. Грибов, В. В. Жогина, С. Ф. Архипова. *Ж. прикл. спектр.*, **5**, 403 (1966)
13. В. А. Деметџа, О. И. Кондратов, Л. А. Грибов, Л. И. Косинов, *Изв. Тимирязев. Сельскохоз. Акад.*, № 2, 203 (1970)

14. Л. А. Грибов, В. А. Дементьев, В. И. Смирнов, „Программы для расчетов колебательных спектров молекул, Депонент ВИНИТИ, № 1055—74, *Реф. ж. хим.*, 1974, № 20, реф. 20B180
15. В. А. Дементьев, В. И. Смирнов, Л. А. Грибов, „ФОРТРАН — программы для расчета колебаний молекул“, Депонент ВИНИТИ, № 1018-76, *Реф. ж. хим.*, 1977, № 5, реф. 5B59
16. В. И. Баранов Л. А. Грибов, „Алгоритмы и программы вычисления колебательной структуры в электронно-колебательных спектрах“, Депонент ВИНИТИ, № 2521-78. Библ. указатель ВИНИТИ „Депонированные рукописи“, 1978, № 12, б/о 336
17. P. Pulay, *Mol. Phys.*, **17**, 197 (1969)
18. P. Pulay, *Ibid.*, **18**, 473 (1970)
19. D. M. Bishop, A. Macias, *J. Chem. Phys.*, **53**, 3515 (1970)
20. P. Pulay, F. Török, *J. Molec. Struct.*, **29**, 239 (1975)
21. P. Pulay, W. Meyer, J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.*, **68**, 5077 (1978)
22. E. V. Marmar, C. Pouchan, A. Dargelos, M. Chaillet, *J. Mol. Struct.*, **57**, 189 (1979)
23. L. A. Curtiss, *Ibid.*, **54**, 239 (1979)
24. A. Grofcsaik, F. Billes, G. Fogarasi, *Ibid.*, **56**, 277 (1979)
25. L. A. Gribov, „Intensity Theory for Infrared Spectra of Polyatomic Molecules“, Consult. Bureau, New York 1964
26. L. A. Gribov, V. A. Dementiev, A. T. Todorovsky, *J. Mol. Struct.*, **50**, 389 (1978)
27. L. A. Gribov, M. E. Elyashberg, *CRC Rev. Anal. Chem.*, **8** (2), 111 (1979)
28. Ф. А. Савин, И. И. Собельман, *Опт. и спектр.*, **7**, 733, 741 (1959)
29. A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1476 (1961)
30. H. H. Nielsen, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 90 (1951)
31. A. R. Hoy, I. M. Mills, G. Strey, *Mol. Phys.*, **24**, 1265 (1972)
32. K. Kuchitsu, Y. Morimo, *Spectrochim. Acta*, **22**, 33 (1966)
33. M. A. Pariseau, I. Suzuki, J. Overend, *J. Chem. Phys.*, **42**, 233 (1965)
34. A. J. Dorney, A. R. Hoy, I. M. Mills, *J. Mol. Spectr.*, **45**, 253 (1973)
35. D. F. Smith Jr., J. Overend, *Spectrochim. Acta*, **28A**, 2387 (1972)
36. G. Strey, I. M. Mills, *Mol. Phys.*, **26**, 129 (1973)
37. D. R. Lide Jr., *J. Mol. Spectr.*, **33**, 448 (1970)
38. I. Suzuki, M. A. Pariscan, J. Overend, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3561 (1966)
39. D. F. Smith, J. Overend, *Ibid.*, **54**, 3632 (1971)
40. Y. Morino, S. Saito, *J. Mol. Spectr.*, **19**, 435 (1966)
41. Л. А. Грибов, *Опт. и спектр.*, **31**, 842 (1971)
42. J. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 3277 (1971)
43. G. D. Carney, L. L. Sprandel, C. W. Kern, *Advan. Chem. Phys.*, **37**, 305 (1978)
44. Л. А. Грибов, Г. В. Ховрин, *Докл. Акад. наук СССР*, **217**, 307 (1974)
45. Л. А. Грибов, Г. В. Ховрин, *Опт. и спектр.*, **36**, 475 (1974)
46. Л. А. Грибов, Г. В. Ховрин, *Ibid.*, **36**, 1098 (1974)
47. Л. А. Грибов, Г. В. Ховрин, *Опт. и спектр.*, **37**, 453 (1974)
48. А. Т. Павлючко, Г. В. Ховрин, Л. А. Грибов, *Ibid.*,
49. E. Fermi, *Z. Physik.*, **71**, 251 (1931)
50. Л. А. Грибов, „Теория инфракрасных спектров полимеров“, „Наука“, Главная редакция физ.-мат. литературы, Москва 1977
51. Л. А. Грибов, С. Д. Демухамедова, *Ж. прикл. спектр.*, **30**, 503 (1979)
52. P. Dean, *Rev. Mod. Phys.*, **44**, 1881 (1972)
53. A. Rubsic, G. Zerbi, *Macromolecules*, **7**, 754, 759 (1974)
54. A. Rubsic, G. Zerbi, *Chem. Phys. Letters*, **34**, 343 (1975)
55. G. Masetti, F. Cabassi, G. Morelli, G. Zerbi, *Macromolecules*, **6**, 700 (1973)
56. Ф. Душинский, *Acta Phys. Chim., URSS*, **7**, 551 (1937)
57. F. Ausbacher, *Z. Naturforsch.*, **14a**, 889 (1959)
58. M. Wagner, *Ibid.*, **14a**, 81 (1959)
59. T. E. Sharp, H. N. Rosenstock, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3453 (1964)
60. E. V. Doktorov, I. A. Malkin, V. I. Man'ko, *J. Mol. Spectr.*, **56**, 1 (1975)
61. L. S. Cederbaum, W. Domske, *J. Chem. Phys.*, **64**, 63 (1976)
62. В. И. Баранов, Л. А. Грибов, *Опт. и спектр.*, **49**, 198 (1980)
63. В. И. Баранов, Л. А. Грибов, *Ж. прикл. спектр.*, **28** 117 (1978)
64. В. И. Баранов, Л. А. Грибов, *Опт. и спектр.*, **45**, 463 (1978)
65. В. И. Баранов, Л. А. Грибов, *Ibid.*, **47**, 91 (1979)
66. В. И. Баранов, Л. А. Грибов, *Ibid.*, **47**, 255 (1979)
67. В. И. Баранов, Л. А. Грибов, *Ж. прикл. спектр.*, **31**, 476 (1979).

4-METHYLSTEROLS AND ALIPHATIC ALCOHOLS IN SOME VEGETABLE OILS

MILAN BASTIĆ*, LJUBICA BASTIĆ, and JOVAN A. JOVANOVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, and Yugoslav Institute
of Meat Technology, Belgrade*

(Received 20 May 1980)

The 4-methylsterol and aliphatic alcohol fractions separated by thin-layer chromatography from the unsaponifiables of sunflower, rapeseed, pumpkin seed, olive, and soybean oils have been analysed by gas-liquid chromatography and combined gas-liquid chromatography — mass spectrometry. Among the known 4-methylsterols three compounds have been found which were hitherto unidentified in alcohol fractions of vegetable oils: 4 α -methyl-8,24(28)-ergostadiene-3 β -ol (in rapeseed oil), 4 α -methyl-8-ergosten-3 β -ol (in sunflower oil), 4 α -methyl-24-ethyl-cholesta-5,22-diene-3 β -ol (in sunflower and pumpkin seed oils). The homologous series of saturated primary *n*-aliphatic alcohols were found in all the investigated oils. A homologous series of unsaturated primary *n*-aliphatic alcohols was found in olive oil. Diterpene alcohols, phytol, and „Geranyl-geraniol” were present in all the investigated oils except pumpkin seed oil which contained only phytol. Numerous compounds also found in other fractions of vegetable oils¹⁻⁵, have been identified and many still remained unidentified.

The structure of some 4-methylsterols has recently been determined in various vegetable oils⁶⁻¹². Obtusifoliol, gramisterol (occasionally accompanied with cycloeucaenol) and citrostadienol were found to be the major components of investigated vegetable oils. Analysing the 4-methylsterol and aliphatic alcohol fractions of some Yugoslav vegetable oils by gas liquid chromatography on a glass capillary column, we concluded, however, that numerous components of these fractions still remained unidentified. In the present study the 4-methylsterol and aliphatic alcohol fractions of unsaponifiables of sunflower, rapeseed, pumpkin seed, olive, and soybean oils have been investigated by glass capillary column gas liquid chromatography combined with a mass spectrometer and computer.

Primary aliphatic alcohols and the following 4-methylsterols: obtusifoliol, cycloeucaenol, gramisterol, and citrostadienol have been identified by comparison with authentic samples and GC and GC-MS-C-evidences. The identification of the following compounds have been described in our previous papers: hexahydrofarnesylacetone², 16-hydroxydihydrokaurene, β -amyrine, α -amyrine, cycloartenol and lupeol⁵ and β -sitosterol⁴.

The following trivial names are used in this paper: Obtusifoliol = 4 α ,14 α -dimethyl-24-methylene-5 α -cholest-8-en-3 β -ol, Cycloeucaenol = 4 α -, 14 α -dimethyl-9,19-cyclo-24-methylene-5 α -cholestan-3 β -ol, Gramisterol = 4 α -methyl-24-ethylidene-5 α -cholest-7-en-3 β -ol, and Citrostadienol = 4 α -methyl-24-ethylidene-5 α -cholest-7-en-3 β -ol.

* Address for correspondence: Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

EXPERIMENTAL

The material and experimental procedures (saponification, thin-layer chromatography, gas-liquid chromatography and combined gas chromatography — mass spectrometry — computer) were identical to those described in the previous papers³⁻⁵.

In the gas-liquid chromatography investigations the separation of 4-methylsterols and aliphatic alcohols was done in a glass capillary column of 40 m × 0.3 mm ID, coated with SE-30, programmed at 2°/min from 150° to 300°. Analyses on the gas chromatography — mass spectrometry — computer combination were performed by means of a LKB 2091 gas chromatograph — mass spectrometer combination on a 20 m × 0.4 mm ID glass capillary column coated with SE-30, programmed at 4°/min from 150° to 300°.*

In sunflower, rapeseed, olive, and pumpkin seed oils the 4-methylsterol and aliphatic alcohol fraction was mostly separated from the fraction of triterpene alcohols. It was not the case with soybean oil, where all the alcohols were analysed together. Aliphatic alcohols lower than C₂₈-alcohols were eluted from the glass capillary column up to 300°. C₂₈-alcohols were eluted about six minutes after the temperature of 300° was reached at which isothermal conditions had begun. 4-Methylsterols were eluted about 10 minutes after the C₂₈-alcohols. Consequently, aliphatic alcohols and 4-methylsterols could be easily separated by gas-liquid chromatography which was not possible by thin-layer chromatography. In the case of olive oil the parts of the gas chromatogram which represent the aliphatic alcohols (fig. 6) and 4-methylsterols (fig. 5) are given separately.

RESULTS

4-Methylsterol and aliphatic alcohol fraction of rapeseed oil

Figure 1 shows the gas chromatogram of the TLC fraction obtained on the capillary column SE 30 (20 m).

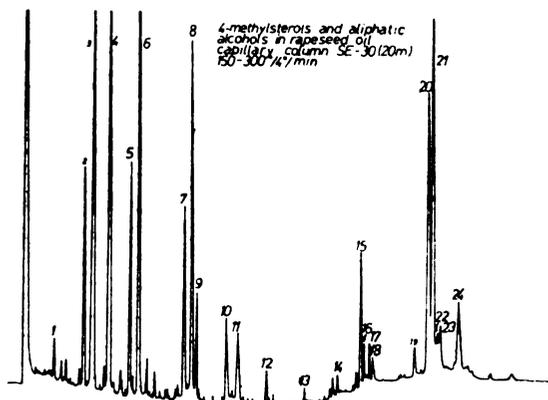


Fig. 1. Gas chromatogram of 4-methylsterols and aliphatic alcohols in rapeseed oil: 1. prim.-*n*-C₁₂H₂₅OH; 2. sec.-C₁₄H₂₉OH?; 3. prim.-*n*-C₁₄H₂₉OH; 4. prim.-*n*-C₁₅H₃₁OH; 5. Hexahydrofarnesylacetone; 6. prim.-*n*-C₁₈H₃₅OH; 7. prim.-*n*-C₁₈H₃₇OH; 8. Phytol; 9. Unidentified; 10. prim.-*n*-C₂₀H₄₁OH; 11. Unidentified lactone; 12. prim.-*n*-C₂₂H₄₅OH; 13. prim.-*n*-C₂₄H₄₉OH; 14. prim.-*n*-C₂₆H₅₃OH; 15. Unidentified; 16. Unidentified; 17. Unidentified; 18. Unidentified; 19. 4 α -methyl-8,24(28)-ergostadiene-3 β -ol; 20. Gramisterol; 21. Obtusifoliol; 22. Unidentified; 23. 3 β -hydroxy-4,4'-dimethylcholest-5-en-3 β -ol; 24. Citrostadienol.

* We performed GC and GC-MS-C analyses in the Laboratories of Prof. G. Spiteller, University of Bayreuth, F. R. Germany.

Peak 2 is a compound with the following mass spectrum (above m/e 100 all fragments present in the spectrum are given; in the range between 40 and 100 only fragments with relative intensities greater than 20% are given) m/e (%): 214 (1, M^+), 196 (1), 168 (4), 154 (2), 140 (6), 125 (6), 111 (17), 97 (25), 83 (46), 69 (72), 57 (57), 56 (100), 55 (59), 43 (90), 41 (63). The mass fragmentation of component 2 is very similar to that of a normal aliphatic alcohol with 14 C-atoms (component 3). Likewise, the molecular ion is at M^+214 , but the base peak is m/e 56. The mass fragmentation picture indicates that a normal chain is in question. The shorter retention time, the occurrence of $M - 15$, as well as the base peak m/e 56 point out that it is a secondary alcohol with 14 C-atoms, in which the hydroxyl group is placed on the second C-atom.

Peak 8 was identified as phytol (see the discussion of the composition of 4-methylsterol and alcohol fraction of sunflower oil).

Peak 11 has the mass spectrum with the base peak m/e 99 and intense fragments m/e 70, 71, and 42. The fragment m/e 99 (100%) is typical for six-member lactones (δ -lactone)¹³. On the basis of the fragmentation pattern, component 11 is a δ -lactone with unidentified structure. This compound is present in the fractions of sunflower oil (peak 7), olive oil (peak 6), pumpkin seed oil (peak 12), and soybean oil (peak 11).

Peak 19 is a compound with the following mass spectrum considering m/e values above 200. (The base peak in the entire spectrum was the molecular ion m/e 412 together with fragments 55 and 69): 412 (100 M^+), 397 (42), 379 (7), 313 (6), 287 (4), 286 (6), 285 (15), 271 (8), 269 (12), 245 (14), 243 (12), 241 (14), 227 (16).

Basically, the same mass spectrum was given for 4α -methyl-8,24(28)-ergostadiene-3 β -ol found in a kind of fungi¹⁴. This compound has not been found in the 4-methylsterol fraction of rapeseed oil until now.

Peak 23 is a compound with the following mass spectrum considering m/e values above 100 (above 200 all fragments with relative intensities greater than 5% are given; in the range between 100 and 200 only fragments with relative intensities greater than 15% are given; the base peak in the entire spectrum was the molecular ion m/e 396): 396 (100, M^+), 381 (28), 354 (5), 289 (22), 275 (23), 255 (22), 229 (10), 218 (9), 213 (22), 173 (18), 160 (24), 147 (63), 145 (44), 135 (24), 133 (22), 131 (21), 129 (18), 121 (25), 120 (34), 119 (23), 109 (26), 107 (38), 105 (44).

The identical mass spectrum was given for 4,4'-dimethyl-cholesta-5-en-3 β -ol¹⁵. Compound 23 had been undiscovered in vegetable oils before. We missed to find this compound in the triterpene alcohol fraction of rapeseed oil⁵.

4-Methylsterol and aliphatic alcohol fraction of sunflower oil

Figure 2 shows the gas chromatogram of the TLC fraction obtained on the capillary column SE 30 (40 m).

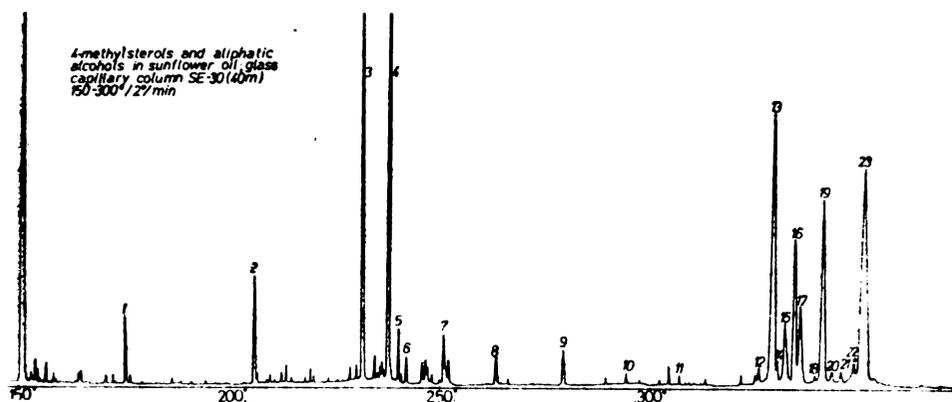


Fig. 2. Gas chromatogram of 4-methylsterols and aliphatic alcohols in sunflower oil; 1. Jonol; 2. Hexahydrofarnesylacetone; 3. Phytol; 4. „Geranyl-geraniol”; 5. Unidentified; 6. 16-hydroxy-dihydroksaurene; 7. Unidentified laktone; 8. prim.- n - $C_{28}H_{58}OH$; 9. prim.- n - $C_{28}H_{56}OH$; 10. prim.- n - $C_{28}H_{54}OH$; 11. prim.- n - $C_{28}H_{52}OH$; 12. Unidentified; 13. Obtusifoliol; 14. Unidentified; 15. β -sitosterol; 16. Gramisterol; 17. 4α -methyl-8-ergosten-3 β -ol; 18. Unidentified; 19. β -amyrine; 20. Unidentified; 21. 4α -methyl-24-ethyl-cholesta-5,22-diene-3 β -ol; 22. Unidentified; 23. Citrostadienol.

Peak 1 is a compound with the molecular ion M^+220 , the base peak m/e 205 and intense fragments m/e 189, 177, 145 and 57. The identical mass spectrum was given for Jonol¹⁶.

Peak 3 is a compound with the following mass spectrum: 278 (2, M^+-18), 210 (1), 194 (1), 179 (1), 151 (2), 137 (5), 123 (21), 111 (11), 109 (9), 99 (5), 97 (18), 95 (22), 85 (11), 83 (17), 81 (36), 71 (100), 69 (42), 68 (30), 67 (17), 57 (36).

On the basis of the mass spectrum of the TMS-derivative it was shown that the molecular ion was M^+296 . Its absence, the fragment $M-18$ (m/e 278), the base peak m/e 71 and a series of fragments differing in 14 mass units point to an open chain compound with one double bond and one hydroxyl group. The fragmentation pattern fits unambiguously with the structure of phytol, a diterpene alcohol widespread in plants^{17,18}. This compound is present in all investigated oils.

Peak 4 is a compound with the following mass spectrum (above m/e 200 all fragments present in the spectrum are given; in the range between 40 and 200 only fragments with relative intensities greater than 5% are given): 272 (1, M^+-18), 257 (1), 221 (2), 203 (3), 135 (6), 123 (6), 121 (10), 109 (7), 107 (11), 95 (12), 93 (20), 81 (39), 69 (100), 55 (17), 41 (51).

On the basis of the mass spectrum of the TMS-derivative it was shown that the molecular ion was M^+290 . The fragmentation pattern fits unambiguously with the structure of „Geranyl-geraniol”. This compound has been found in numerous plants mostly together with phytol and is considered as an intermediary in the biosynthesis of tricyclic terpenes^{19,20}. „Geranyl-geraniol” was identified in all the investigated oils except rapeseed oil.

Peak 7 — see peak 11 in the fraction of rapeseed oil.

Peak 17 is a compound with the mass spectrum shown in Fig. 3. Basically the same mass spectrum was given for 4α -methyl-8-ergosten-3 β -ol found in a kind of fungus¹⁴. This compound has not been found hitherto in vegetable oils.

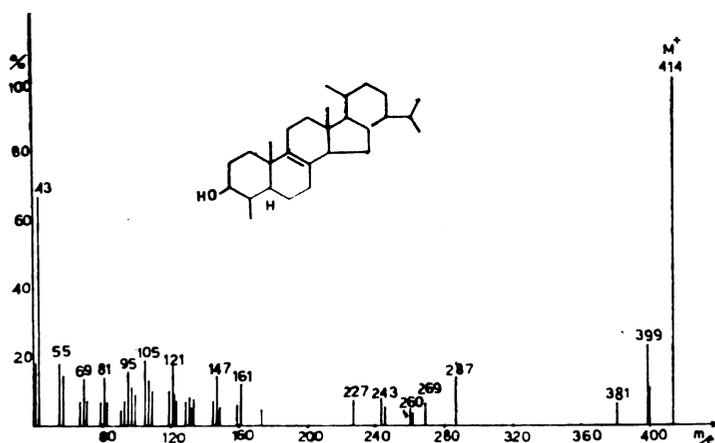


Fig. 3. Mass spectrum of 4α -methyl-8-ergostene-3 β -ol.

Peak 21 is a compound with the mass spectrum shown in Fig. 4.

The identical mass spectrum was given for 4α -methyl-24-ethylcholesta-5,22-diene-3 β -ol²¹. This compound was found in vegetable oils for the first time. It is also present in pumpkin seed oil.

4-Methylsterol and aliphatic alcohol fraction of olive oil

The TLC fraction was analysed on the capillary column (40 m) gas chromatograph. Fig. 5 shows the isothermal part of the gas chromatogram with 4-methylsterols and Fig. 6 the programmed part in which the aliphatic alcohols were dominating.

In Fig. 5 peaks 3, 6, 7, and 12 have been identified as obtusifolliol, gramisterol, cycloeu-calanol, and citrostadienol on the basis of identical mass spectra and GC-indices with authentic samples.

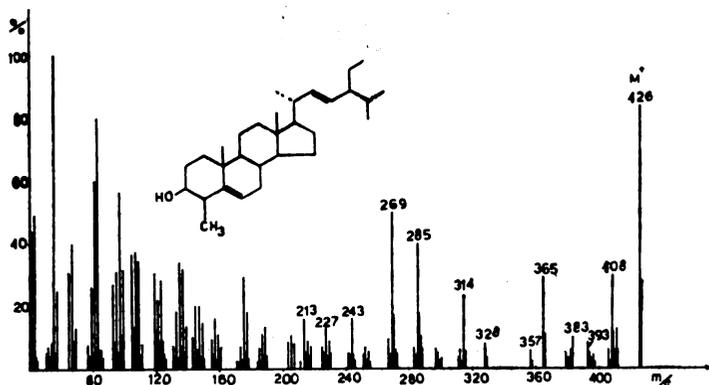


Fig. 4. Mass spectrum of 4 α -methyl-24-ethylcholesta-5,22-diene-3 β -ol.

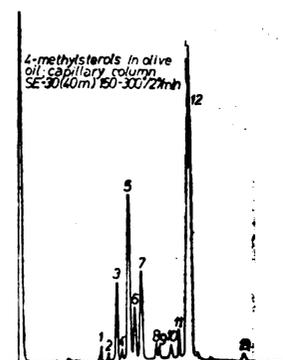


Fig. 5. Gas chromatogram of 4-methylsterols in olive oil; 1. Unidentified; 2. Unidentified; 3. Obtusifoliosol; 4. Unidentified; 5. β -sitosterol; 6. Gramisterol; 7. Cycloeucaenol; 8. Unidentified; 9. Unidentified; 10. Unidentified; 11. Citrostadienol; 13. Unidentified.

In Fig. 6 peak 3 showed a mass spectrum very similar, but not identical, with the mass spectrum of phytol. The base peak occurs at m/e 85 and together with other intensive peaks at

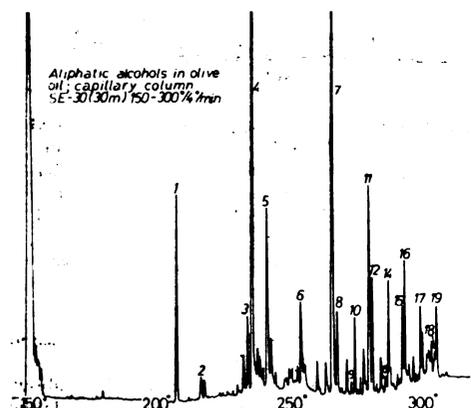


Fig. 6. Gas Chromatogram of aliphatic alcohols in olive oil: 1. Hexahydrofarnesylacetone; 2. prim.- n -C₁₆H₃₃OH; 3. C₂₀H₄₀O (isomer of phytol)? 4. Phytol; 5. „Geranyl-geraniol“; 6. Unidentified lactone; 7. prim.- n -C₂₂H₄₅OH; 8. C₂₃H₄₅OH (unsaturated); 9. prim.- n -C₂₃H₄₇OH; 10. C₂₃H₄₅OH(unsaturated); 11. prim.- n -C₂₄H₄₉OH; 12. C₂₄H₄₇OH (unsaturated); 13. prim.- n -C₂₅H₅₁OH; 14. C₂₅H₄₉OH(unsaturated); 15. prim.- n -C₂₆H₅₃OH; 16. C₂₆H₅₁OH (unsaturated); 17. C₂₇H₅₃OH(unsaturated); 18. prim.- n -C₂₈H₅₇OH; 19. C₂₈H₅₅OH (unsaturated).

m/e : 43, 57, 71, 105, 109, 123, and 137 suggests the following structure of peak 3 (Fig. 7):

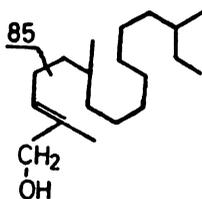


Fig. 7

Peaks 4 and 5 were identified as phytol and „Geranyl-geraniol” (see the discussion of the composition of the 4-methylsterol and alcohol fraction of sunflower oil).

Peak 6 — see peak 11 in the fraction of rapeseed oil.

Peaks 8, 10, 12, 14, 16, 17, and 19 show up to m/e 150 an identical fragmentation pattern typical for normal paraffin chains: m/e 43 (63), 57 (100), 71 (62), 85 (38), 99 (18), 113 (10), 127 (9), 141 (8). Their molecular weights are, however, by two mass units lower than the corresponding saturated alcohols, which indicates a double bond, probably on the first or second C-atom. This explains why they have longer retention times than the corresponding saturated alcohols.

4-Methylsterol and aliphatic alcohol fraction of pumpkin seed oil

There are no published data on the composition of the alcohol fraction of pumpkin seed unsaponifiables. Fig. 8 shows the gas chromatogram of the TLC fraction obtained on the capillary column SE-30 (40 m).

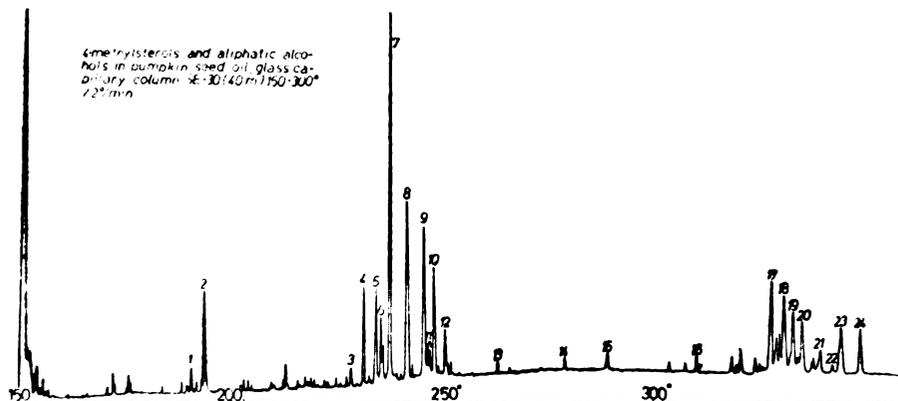


Fig. 8. Gas chromatogram of 4-methylsterols and aliphatic alcohols in pumpkin seed oil: 1. prim.- n - $C_{14}H_{29}OH$; 2. Unidentified; 3. prim.- n - $C_{18}H_{37}OH$; 4. Phytol; 5. Unidentified; 6. Alcohol? 7. „Geranyl-geraniol”; 8. Manoyloxide; 9. Manol; 10. prim.- n - $C_{28}H_{41}OH$; 11. Unidentified; 12. Unidentified laktone; 13. prim.- n - $C_{22}H_{45}OH$; 14. prim.- n - $C_{24}H_{49}OH$; 15. prim.- n - $C_{25}H_{51}OH$; 16. prim.- n - $C_{25}H_{57}OH$; 17. Obtusifoliol; 18. Unidentified; 19. Unidentified; 20. Unidentified; 21. Unidentified; 22. 24-methyl-8(14), 24(28)-lanostadiene-3 β -ol; 23. 4 α -ethyl-24-ethylcholesta-5,22-diene-3 β -ol; 24. Citrosta-dienol.

Peaks 4 and 7 have been identified as phytol and „Geranyl-geraniol” (see the discussion of the composition of the 4-methylsterol and alcohol fraction of sunflower oil).

Peak 8 is a compound with the following mass spectrum considering m/e values above 80 (above 200 all fragments are given; in the range between 80 and 200 only fragments with relative intensities greater than 20% are given): 290 (2, M^+), 275 (100), 257 (75), 244 (11), 220 (5), 205 (4), 192 (45), 177 (38), 137 (40), 123 (28), 109 (30), 85 (38), 81 (50).

Basically the same fragmentation was given for manoyloxide²¹.

Peak 9 is a compound with the following mass spectrum (above m/e 200 all fragments are given; in the range between 50 and 200 only fragments with relative intensities greater than 10% are given): 290 (3, M^+), 275 (2), 257 (5), 215 (2), 207 (2), 204 (5), 189 (40), 175 (10), 161 (10), 159 (10), 147 (14), 137 (13), 122 (21), 120 (40), 107 (61), 95 (83), 81 (53), 69 (100), 55 (58).

The fragmentation pattern is identical with the fragmentation given for manol²².

Peak 12 — see peak 11 in the fraction of rapeseed oil.

Peak 22 is a compound with the following mass spectrum considering m/e values above 200 (above 300 all fragments are given; in the range between 200 and 300 only fragments with relative intensities greater than 5% are given): 440 (62, M^+), 425 (100), 407 (41), 397 (8), 383 (4), 341 (13), 323 (12), 301 (4), 297 (6), 283 (8), 273 (9), 259 (22), 241 (17), 229 (18), 215 (15), 201 (10).

The identical mass spectrum was obtained for 24-methyl-8,24(28)-lanostadiene-3 β -ol discovered in a kind of fungus¹⁴ and in mustard-seed oil²⁴. This is a triterpenoid alcohol but we missed to find it in the triterpene alcohol fraction of pumpkin seed oil⁵.

Peak 23 showed the identical mass spectrum as peak 21 in the gas chromatogram of sunflower oil (Fig. 2) which was identified as 4 α -methyl-24-ethylcholesta-5,22-diene-3 β -ol.

Alcohol fraction of soybean oil

In the case of soybean oil the alcohol fraction was analysed as a whole (4-methylsterol, triterpene alcohol and aliphatic alcohol).

Fig. 9 shows the gas chromatogram of the TLC fraction obtained on the capillary column SE-30 (40 m).

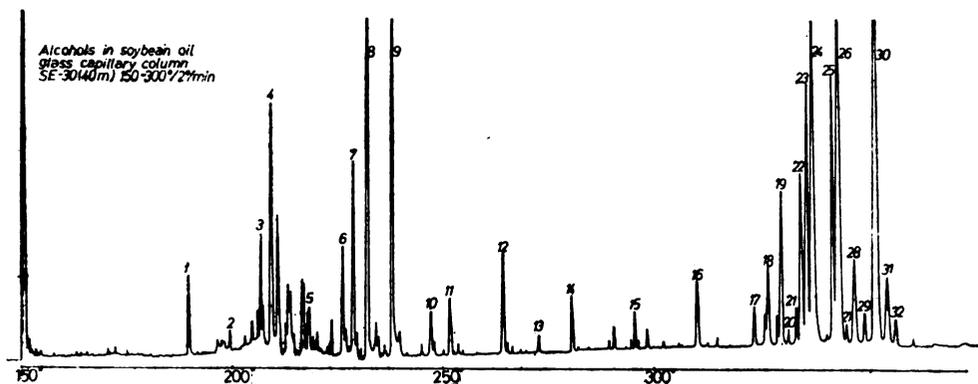


Fig. 9. Gas chromatogram of alcohols in soybean oil: 1. prim.- n - $C_{14}H_{29}OH$; 2. prim.- n - $C_{15}H_{31}OH$; 3. Hexahydrofarnesylacetone; 4. prim.- n - $C_{16}H_{33}OH$; 5. prim.- n - $C_{17}H_{35}OH$; 6. Unidentified; 7. prim.- n - $C_{18}H_{37}OH$; 8. Phytol; 9. „Geranyl-geraniol”; 10. prim.- n - $C_{20}H_{41}OH$; 11. Unidentified laktone; 12. prim.- n - $C_{22}H_{45}OH$; 13. prim.- n - $C_{23}H_{47}OH$; 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. Unidentified; 19. Obtusifoliol; 21. Unidentified; 22. Unidentified; 23. Gramisterol; 24. β -amyrine; 25. α -amyrine; 26. Cycloartenol; 27. Unidentified; 28. Unidentified; 29. Unidentified; 30. Citrostadienole; 31. Lupeol; 32. Unidentified.

Peak 6 could not be identified on the basis of its mass spectra and GC-indicies.

Peaks 8 and 9 have been identified as phytol and „Geranyl-geraniol” (see the discussion on the composition of the 4-methylsterol and aliphatic alcohol fraction of sunflower oil).

Peak 11 — see peak 11 in the fraction of rapeseed oil.

DISCUSSION

All the investigated oils contained obtusifoliol and citrostadienol in large quantities. Gramisterol was also present in considerable amounts except in the case of pumpkin seed oil, where it has not been identified. 4 α -methyl-24-ethyl-cholesta-5,22-diene-3 β -ol was present in large amounts only in pumpkin seed oil. It occurred also in sunflower oil but in a very small amount. Cycloeucaleanol was identified only in olive oil, 4 α -methyl-8-ergosten-3 β -ol only in sunflower oil, and 4 α -methyl-8,24(28)-ergostadiene-3 β -ol only in rapeseed oil. The homologous series of saturated primary *n*-aliphatic alcohols was found in all the investigated oils. In rapeseed oil, there occurred a homologous series of normal aliphatic alcohols from C₁₂, to C₃₀, mostly with an even number of C-atoms. The presence of some secondary alcohols was also noticed. In sunflower oil, the present alcohols are from C₁₄ to C₂₈ (predominantly with an even number of C-atoms). In olive oil, there are normal aliphatic alcohols from C₁₆ to C₂₈, as well as a series of normal unsaturated alcohols from C₂₂, to C₂₈. In pumpkin seed oil, aliphatic alcohols are very scarce and the identified series from C₁₈ to C₂₈ mostly has an even number of C-atoms. In soybean oil, there are normal aliphatic alcohols from C₁₄ to C₂₈, also with an even number of C-atoms. Hexahydrofarnesylacetone, discovered in the alcohol fraction (a component of the unsaponifiable matter of vegetable oils not mentioned before) was identified in all the investigated oils (except pumpkin seed oil).

Two diterpene alcohols, i.e. phytol and „Geranyl-geraniol“, were found in sunflower, olive, pumpkin seed, and soybean oils. In the olive oil alcohol fraction, an isomer of phytol was identified in which the hydroxyl group and the double bond were at the other end of the isoprenoidal series. In pumpkin seed oil, a diterpenoid alcohol was identified — manol and its oxide — manoyloxide.

Acknowledgement. The authors acknowledge the financial support of the Research Fund of the Socialist Republic of Serbia, Belgrade.

ИЗВОД

4-МЕТИЛСТЕРОЛИ И АЛИФАТИЧНИ АЛКОХОЛИ НЕКИХ БИЉНИХ УЉА

МИЛАН БАСТИЋ, ЉУБИЦА БАСТИЋ и ЈОВАН А. ЈОВАНОВИЋ

Технолошко-мехалурички факултет Универзитета у Београду и Југословенски институт за технологију меса, Београд

Фракције 4-метилстерола и алифатичних алкохола издвојене хроматографијом на танком слоју из неосапуњивог дела уља сунцокрета, уљане репице, маслине, бундевске коштице и соје анализирани су гасном хроматографијом и комбинацијом гасна хроматографија — масена спектрометрија. Поред већ познатих 4-метилстерола нађене су 3 компоненте које до сада нису биле идентификоване у алкохолним фракцијама биљних уља: 4 α -метил-8,24(28)-ергостодиен-3 β -ол (у уљу репице), 4 α -метил-8-ергостен-3 β -ол (у уљу сунцокрета), 4 α -метил-24-етилхолеста-5,22-диен-3 β -ол (у уљима сунцокрета и бундевске коштице). Хомологна серија засићених примарних *n*-алифатичних алкохола нађена је у свим испитиваним уљима. Хомологна серија незасићених примарних *n*-алифатичних алкохола нађена је у уљу маслине. Дитерпенски алкохоли фитол и „геранил-гераниол“ присутни су у свим испитиваним уљима изузев код уља бундевске коштице које садржи само фитол. Идентификоване су многе компоненте нађене и у другим фракцијама биљних уља¹⁻⁵, а многе од њих су остале и неидентификоване.

(Примљено 20. маја 1980)

REFERENCES

1. M. Bastić, Lj. Bastić, J. A. Jovanović, G. Spiteller, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **54**, 525 (1977)
2. M. Bastić, Lj. Bastić, J. A. Jovanović, G. Spiteller, *Ibid.*, **55**, 886 (1978)
3. M. Bastić, J. A. Jovanović, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **44**, 257 (1979)
4. J. A. Jovanović, M. Bastić, *Ibid.*, **44**, 313 (1979)
5. M. Bastić, Lj. Bastić, J. A. Jovanović, *Ibid.*, **44**, 619 (1979)
6. T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **50**, 300 (1973)
7. T. Tamura, T. Itoh, T. Matsumoto, *Yukugaku*, **11**, 415 (1962)
8. M. Novotny, M. L. Lee, C. E. Low, M. P. Maskarinec, *Steroids*, **27**, 665 (1976)
9. D. Boskou, I. D. Morton, *J. Sci. Food Agr.*, **26**, 1149 (1975)
10. J. Sawicki, *Rev. Franc. Corps Gras*, **46**, 658 (1970)
11. G. Jacini, E. Fedeli, *Fette Seifen Anstrichmittel*, **77**, 1 (1975)
12. T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **50**, 122 (1973)
13. H. Budzikiewicz, C. Dievassi, D. H. Williams, „*Mass Spectrometry of Organic Compounds*”, Holden-Day Inc., San Francisco 1967, p. 206
14. F. J. Hammerschmidt, *Ph. D. Thesis*, Göttingen 1974
15. *Eight peak index of Mass Spectra*, 1st Edition published by Mass Spectrometry Centre AWRE, Aldermaston 1970, p. 1463
16. J. Pfordt, *Diploma Thesis*, Göttingen, 1977
17. C. Djerassi, C. W. Karower, A. J. Lemin, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6284 (1958)
18. Y. Mazur, A. Wlitzmann, G. Sondheimer, *Ibid.*, **80**, 6293 (1958)
19. E. Fedeli, *Rev. Franc. Corps Gras*, **15**, 281 (1968)
20. F. Mordret, *Ph. D. Thesis*, Paris 1971
21. F. F. Knapp, G. J. Schraepfer, *Steroids*, **26**, 339 (1975)
22. G. Waller, „*Biochemical Applications of Mass Spectrometry*”, John Wiley and Sons. Inc., New York 1972, p. 365
23. C. Enzell, R. Ryhage, *Arkiv Kemi*, **23**, 367 (1965)
24. T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Phytochemistry*, **15**, 1781 (1976).

REACTIVITY OF DIAZOLE CARBOXYLIC ACIDS. KINETICS AND MECHANISM OF THE REACTION OF DIAZODIPHENYLMETHANE WITH DIAZOLE CARBOXYLIC ACIDS IN DIMETHYLFORMAMIDE AND ETHANOL

MIRJANA RADOJKOVIĆ-VELIČKOVIĆ, MILICA MIŠIĆ-VUKOVIĆ, and
(the late) ĐORĐE M. DIMITRIJEVIĆ

Department of Organic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University
P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade

(Received 29 February 1980)

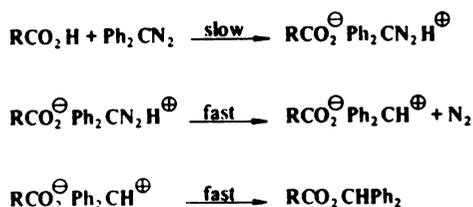
The reactivity of pyrazole carboxylic acids [pyrazole-3(or 5)-carboxylic acid, pyrazole-4-carboxylic acid, pyrazole-3,5-dicarboxylic acid, pyrazole-3,4-dicarboxylic acid] and imidazole carboxylic acids [imidazole-4-(or 5)-carboxylic acid and 2-phenyl-imidazole-4(or 5)-carboxylic acid] in reaction with diazodiphenylmethane was investigated in the solvents dimethylformamide and ethanol (pyrazole carboxylic acids only). The obtained rate constants were used to study the effect of the corresponding heteroaromatic nuclei on the carboxylic group reactivity and also the influence of the solvent. „Specific” σ constants for the pyrazole and imidazole nuclei were calculated from the rate constants and the Hammett σ and ρ values for substituted benzoic acids, in the solvents ethanol and dimethylformamide. The determined σ_p constants were different for the two investigated solvents, but it was established that their ratio is very close to the inverse ratio of the corresponding dielectric constants.

The reaction of carboxylic acids with diazodiphenylmethane (DDM) has been used by numerous authors for quantitative structure — reactivity studies¹⁻⁵. The mechanism of this reaction suggested by Roberts⁶ was later proved^{1,7-10} to involve a slow proton transfer from the molecular acids to DDM in the rate determining step. Therefore, in the transition state, there is a partial breaking of the O—H bond, and the structural factors involved are closely related to those that govern the pK_a values of the acids¹¹.

The same reaction has been conveniently used as a measure of the effect of substituents on the reactivity of heterocyclic carboxylic acids¹²⁻¹⁴. In our previous investigations¹⁴⁻¹⁷ it was applied to study structure — reactivity relationships in pyridine and N-oxypyridine carboxylic acids. Well documented kinetic and mechanistic studies^{1,11} showed that subsequent reaction steps, where the partitioning of the reactive intermediate leads to the formation of an ester and also benzhydryl ethyl ether, do not affect the overall reaction rate.

As a logical consequence of our previous study of the reactivity of heterocyclic carboxylic acids with DDM, it was considered interesting to study diazole and diazine carboxylic acids, because the corresponding heteroaromatic nuclei are related to important natural products. In this attempt we encountered the difficulty of the low solubility of these acids in absolute ethanol, which had been used previously, and also in other convenient solvents suggested for this reaction^{1,2}

It appears, however, that the investigated acids are very well soluble in DMF, a solvent not previously used for the reaction of carboxylic acids with DDM. A preliminary investigation of the reactivity of substituted benzoic and pyridine carboxylic acids was performed¹⁸, and it was shown that the reaction did occur, although the rate was much slower than in ethanol. Products analysis and the kinetic study showed that the only reaction product in DMF both for the reaction of benzoic and pyridine carboxylic acids is the corresponding benzhydryl ester and that the reaction is strictly first order in respect to the acids investigated¹⁸. It was concluded therefore that the mechanism of the reaction and structure of the transition state are essentially the same as proposed for the reaction in ethanol (Scheme 1)^{2,19}, except that the collapse of the reactive intermediate leads to the ester only.



Scheme 1 Mechanism of the reaction of carboxylic acids with DDM in DMF

The transmission of electronic effects in the five-membered heterocyclic nuclei has been investigated very little and this is particularly true for a system with more than one heteroatom. Nevertheless, there were several attempts to apply the empirical Hammett treatment to the study of substituent effects in five membered rings²⁰. Although the steric effects are small because of the specific geometry of these molecules, the field effects might cause uncertainty of the Hammett σ values for heteroatoms. The best correlations were obtained for thiophene, while for pyrrole they were less satisfactory. This was attributed to differences in the polarizability of the corresponding molecules.

In the investigation performed in the present work, the rate constants for the reaction of pyrazole carboxylic acids and imidazole carboxylic acids in both dimethylformamide and ethanol were determined as previously reported⁶ (spectroscopic method, optical density measurements at 525 nm, temperature 30°). The obtained rate constants for the reaction of pyrazole and imidazole carboxylic acids are given in Table I, together with the previously determined rate constant for the pyrrole carboxylic acids in ethanol²¹.

The rate constant for pyrazole monocarboxylic and pyrazole dicarboxylic acids are relatively high, which could have been expected in these systems, and are in a good mutual agreement. It was possible to determine the rate constants for those acids in both solvents, and considerable lowering of the rate in ethanol has been observed. The same effect was established in the study of pyridine carboxylic acids. It was not possible at all to determine the rate constants for imidazole carboxylic acids in ethanol and the rate constants determined in DMF were relatively high in comparison with the rates for pyrazole carboxylic acids.

TABLE I. Rate constants for the reaction of DDM for pyrazoleimidazole and pyrrole carboxylic acids

Acid	k_2 EtOH	k_2 DMF	σ_s EtOH	σ_s DMF
Pyrazole-3-carboxylic	4.66	0.23	0.67	0.41
Pyrazole-4-carboxylic	2.83	0.15	0.43	0.26
Pyrazole-3,5-dicarboxylic	9.33	0.53	—	—
Pyrazole-3,4-dicarboxylic	7.66	0.42	—	—
Imidazole-4-carboxylic	—	1.20	—	1.01
2-phenyl-imidazole-4-carboxylic	—	6.66	—	1.63
Pyrrole-2-carboxylic	0.69	—	-0.22	—

Rate constants ($k_2/l \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

Although difficulties were encountered in synthesizing a sufficient number of model compounds, and the low solubility of those available, certain quantitative conclusions concerning the applicability of the linear free energy relationship to the pyrazole and imidazole rings were obtained. It should be pointed out that in the correlations published so far²², both the effect of substituents on heteroatoms, and the joint effect of heteroatoms on the reactivity of various positions in pyrazole and imidazole were studied. We applied a similar approach and observed the effect of the heteroaromatic nuclei as a whole, on the reactivity of the carboxylic group.

For pyrazole carboxylic acids which were studied in both solvents, a satisfactory correlation was obtained when the log rate constants determined in ethanol were plotted versus the corresponding rate constants in DMF (Figure 1).

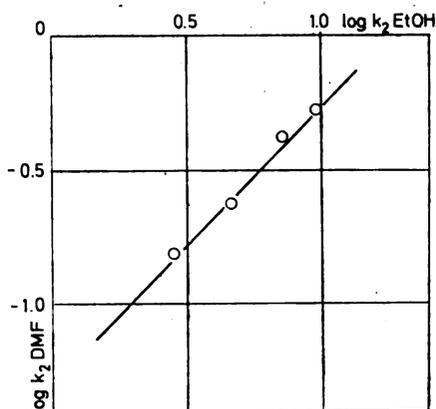


Fig. 1. Relation between $\log k_2$ of DDM with pyrazole carboxylic acids in ethanol and corresponding values in DMF

The linearity of this plot proves that the linear free energy relationships could be applied for pyrazole carboxylic acids. It is also evident that the same reaction mechanism is operative in both solvents, and that the effect of the energy of solvation of the reactive intermediate is most probably proportional.

We were therefore encouraged to calculate „specific“ constants for the pyrazole nucleus, from the rate constants of the corresponding carboxylic acids, and Hammett σ and $\log k_0$ values for substituted benzoic acids in ethanol⁶. The obtained „specific“ constants are also given in Table I, and are not the substituent constants

in the strict sense, but should be regarded as a sum of electronic effects operating in the corresponding heterocyclic nucleus. As it could be expected, the electron-acceptor effect of the pyrazole nucleus is indicated. The higher σ values for 3-pyrazole carboxylic acid as compared with 4-pyrazole carboxylic acid, point to the relatively high inductive effect of the vicinal heteroaromatic nitrogen, also noted in other investigations^{22,23}. The σ_{PYR} values obtained for 3- and 4-pyrazole carboxylic acids and from the ρ and $\log k_0$ for the reaction of substituted benzoic acids in DMF¹⁸ are different from the corresponding σ values obtained in ethanol (Table I), but their ratio is the same, i.e.

$$\text{for pyrazole 3-carboxylic acid } \sigma_{\text{PYR}}^{(3)}(\text{EtOH})/\sigma_{\text{PYR}}^{(3)}(\text{DMF}) = 1.63$$

$$\text{for pyrazole 4-carboxylic acid } \sigma_{\text{PYR}}^{(4)}(\text{EtOH})/\sigma_{\text{PYR}}^{(4)}(\text{DMF}) = 1.65$$

and nearly equal to the inverse ratio of dielectric constants of DMF and ethanol $\epsilon(\text{DMF})/\epsilon(\text{EtOH}) = 1.51$. This indicates that the polarizability of the pyrazole nucleus is affected by the medium and inversely proportional to the dielectric constant. Essentially the same result was obtained for the reaction of substituted acetic and propionic acids with DDM in a series of solvents²⁴.

The values for „specific“ σ constants calculated in the same manner form the rate constants for investigated imidazole carboxylic acids with DDM in DMF are considerably higher, indicating the higher basic strength of the imidazole nucleus, which is also evident from the ionization constants of the corresponding nuclei²⁵.

The calculated „substituent“ σ_{NH}^2 value for the =NH group in pyrrole, from the rate constant for the reaction of 2-pyrrole carboxylic acid with DDM in ethanol, is in very good agreement with the corresponding σ value calculated from the dissociation constant of the same acid²⁶. This confirms that the reaction of DDM with five membered heterocyclic acids could be used for structure — reactivity studies.

EXPERIMENTAL

Rate measurements. Second order rate constants k_2 for the reaction of pyrazine and imidazole carboxylic acids with DDM were determined by the spectroscopic method proposed by Roberts *et al.*⁶, using a Unicam SP 600 spectrophotometer. Optical density measurements were performed at 525 nm with 1 cm cells in absolute ethanol at 30°, for the calculation of the rate constants.

Materials. DDM was prepared by the standard method²⁷ and was recrystallized from absolute methanol. Stock solutions (*ca.* 0.06 M) were stored in a refrigerator and diluted for use. Absolute ethanol was prepared by known procedures.

Pyrazole-3,5-dicarboxylic acid was a commercial sample from Fluka and after recrystallization from a suitable solvent had a correct melting point (287°).

Pyrazole-3-carboxylic acid, m.p.²⁸ 208—210°, pyrazole-4-carboxylic acid, m.p.²⁹ 275°, pyrazole-3,4-(or 4,5)-dicarboxylic acid, m.p.³⁰ 259—260°, imidazole-4(or 5)-carboxylic acid, m.p.³¹ 270°, 2-phenyl-imidazole-4(or 5)-carboxylic acid, m.p.³¹ 210°, and pyrrole-2-carboxylic acid, m.p.³² 192°, were prepared by known methods and had m.p., s in agreement with those in the literature.

Acknowledgement. The authors acknowledge the financial support of the Research Fund of SR Serbia, Belgrade.

ИЗВОД

РЕАКТИВНОСТ ДИАЗОЛКАРБОНСКИХ КИСЕЛИНА, КИНЕТИКА И МЕХАНИЗАМ РЕАКЦИЈЕ ДИАЗОДИФЕНИЛМЕТАНА СА ДИАЗОЛКАРБОНСКИМ КИСЕЛИНАМА У ДИМЕТИЛФОРМАМИДУ И ЕТАНОЛУ

МИРЈАНА РАДОЈКОВИЋ-ВЕЛИЧКОВИЋ, МИЛИЦА МИШИЋ-ВУКОВИЋ
и ЂОРЂЕ М. ДИМИТРИЈЕВИЋ

Завод за органску хемију, Технолошко-металушки факултет Универзитета у Београду

Испитивана је реактивност пиразолкарбонских киселина [пиразол-3 (или 5)-карбонске киселине, пиразол-3,4-дикарбонске киселине] и имидазолкарбонских киселина [имидазол-4- (или 5)-карбонске киселине и 2-фенил-имидазол-4 (или 5)-карбонске киселине] у реакцији са диазодифенилметаном у растварачима диметилформамиду и етанолу, при чему су имидазолкарбонске киселине испитиване само у диметилформамиду, због веома мале растворљивости у етанолу. Одређене константе брзине реакције коришћене су за испитивање утицаја одговарајућих хетероароматичних језгара на реактивност карбоксилне групе, а такође је испитивана и улога растварача у овој реакцији. „Специфичне“ σ константе за пиразолово и имидазолово језгро израчунаване су из константи брзине реакције и Hammett-ових ρ и σ вредности за супституисане бензоеве киселине у растварачима етанолу и диметилформамиду. σ_p константе су различите за два испитивана растварача, али је утврђено да је њихов однос близак обрнутом односу одговарајућих диелектричних константи.

(Примљено 29. фебруара 1980)

REFERENCES

1. R. A. More O'Ferrall, W. K. Kwok, S. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5553 (1964)
2. K. Bowden, *Can. J. Chem.*, **44**, 661 (1966); K. Bowden, M. Hardy, D. C. Parkin, *Ibid.*, **46**, 2929 (1968); K. Bowden, D. C. Parkin, *Ibid.*, **46**, 3909 (1968); **47**, 177, 185 (1969)
3. Z. Lasocki, S. Piechucki, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chem.*, **15** (10), 461 (1967)
4. A. Buckley, N. B. Chapman, J. Short, *J. Chem. Soc. (B)*, 195 (1969); N. B. Chapman, J. R. Lee, J. Shorter, *Ibid.*, 769 (1969); N. B. Chapman, M. R. J. Dack, J. Shorter, *Ibid.*, 834 (1971)
5. E. J. Grubbs, R. Fitzgerald, R. E. Phillips, R. Petty, *Tetrahedron*, **27**, 935 (1971)
6. J. D. Roberts, W. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4868 (1950); J. D. Roberts, W. Watanabe, R. E. McMahon, *Ibid.*, **73**, 760, 2521 (1951)
7. K. Bowden, A. Buckley, N. B. Chapman, J. Shorter, *J. Chem. Soc.*, 3580 (1964)
8. A. F. Diaz, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1318 (1966)
9. D. Bethell, R. D. Howard, *Chem. Comm.*, 96 (1966)
10. A. Buckley, N. B. Chapman, M. R. J. Dack, J. Shorter, H. M. Wall, *J. Chem. Soc. (B)*, 631 (1968)
11. R. A. More O'Ferrall, S. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2940 (1963); **86**, 4016 (1964)
12. Dj. M. Dimitrijević, Ž. D. Tadić, M. D. Muškatirović, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **27**, 397 (1962); **28**, 83 (1963); Ž. D. Tadić, M. M. Mišić, Dj. M. Dimitrijević, *Ibid.*, **27**, 407 (1962)
13. W. K. Kwok, R. A. More O'Ferrall, S. I. Miller, *Tetrahedron*, **20**, 1913 (1964)
14. K. Bowden, D. C. Parkin, *Can. J. Chem.*, **44**, 1493 (1966)
15. Dj. M. Dimitrijević, Ž. D. Tadić, M. Mišić-Vuković, M. D. Muškatirović, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1051 (1974)
16. M. Mišić-Vuković, Dj. M. Dimitrijević, M. D. Muškatirović, M. Radojković-Veličković, Ž. D. Tadić, *Ibid.*, 34 (1978)
17. M. Mišić-Vuković, M. Radojković-Veličković, Dj. M. Dimitrijević, *Ibid.*, 1160 (1979)
18. M. Radojković-Veličković, M. Mišić-Vuković, *1st Europ. Symp. on Org. Chem., Cologne (Ger.)* 1979
19. M. Radojković-Veličković, M. Mišić-Vuković, Dj. M. Dimitrijević, *1st Yugoslav Symp. of Organic Chem., Beograd*, 1977

20. H. H. Jaffe, H. Lloyd Jones, „*Advances in Heterocyclic Chemistry*”, Vol. 3, Acad. Press, New York, 1964, p. 238
21. P. Ivanović, *M. Sc. Thesis*, Univ. of Belgrade, 1972
22. D. D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, 5590 (1965)
23. P. Tomasik, C. D. Johnson, *Adv. Heterocyclic Chemistry*, **20**, 24 (1976)
24. K. Bowden, M. Hardy, D. C. Parkin, *Can. J. Chem.*, **46**, 2929 (1968)
25. A. Albert, in A. R. Katritzky, „*Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*”, Vol. I, Academic Press, New York — London, 1963, p. 1
26. G. B. Berlin, D. D. Perrin, *Quart. Rev.*, **20**, 75 (1966)
27. L. I. Smith, K. L. Howard, *Org. Synth. Coll. Vol. III*, 1955, p. 351
28. L. Knorr, J. Macdonald, *Ann. Chem.*, **279**, 231 (1894)
29. W. Behaghel, E. Buchner, *Ber.*, **35**, 34 (1902)
30. H. v. Pechmann, *Ber.*, **33**, 627 (1900)
31. R. G. Farger, Z. L. Pyman, *J. Chem. Soc.*, **115**, 217 (1919)
32. R. Hodge, *Ibid.*, 2443 (1963).

SYNTHESES OF 7-HYDROXY-3-ALKYLBENZPYRANO[3,4-d]-ISOXAZOL-4-ONE AND 3-(2-AMINO-5-ALKYLTHIAZOL-4-YL)-4,7-DIHYDROXY-COUMARIN

MARIJAN LAČAN

Faculty of Technology, Zagreb University, YU-41000 Zagreb

MILAN ČAČIĆ, LJUBICA VEKIĆ, and ČEDO KOKIĆ

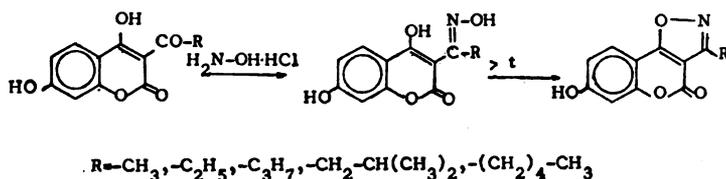
Faculty of Food Technology, Osijek University, YU-54000 Osijek

(Received 29 April 1980)

Synthesized 3-acyl-4,7-dihydroxycoumarins with hydroxylamine-hydrochloride gave oximes which cyclized to 7-hydroxy-3-alkylbenzpyrano[3,4-d]-isoxazol-4-one on a higher temperature. Bromination of 3-acyl-4,7-dihydroxycoumarin was carried out in glacial acetic acid in the presence of potassium persulphate as a catalyst. The obtained 3- α -bromoacyl-4,7-dihydroxycoumarins gave 3-(2-amino-5-alkylthiazol-4-yl)-4,7-dihydroxycoumarins with thiourea.

The high degree of anticoagulant activity¹ of coumarin derivatives with heterocyclic systems in 3,4 positions^{2,3} impelled us to synthesize 7-hydroxy-3-alkylbenzpyrano[3,4-d]-isoxazol-4-one from 4,7-dihydroxycoumarin. From the published papers^{3,4} it could be concluded that it is possible to synthesize benzpyrano[3,4-d]-isoxazol-4-one from 3-formyl as well as from 3-acylcoumarins.

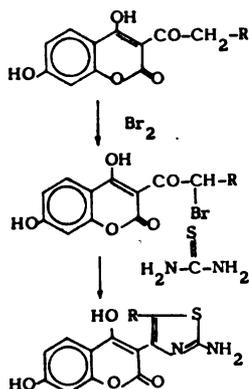
Acyl derivatives⁴⁻⁶ of 4-hydroxy and 4,7-dihydroxycoumarin and the halides^{4,5,7,8}, and amino derivatives⁹ of 4-hydroxycoumarin are active as insecticides, bactericides, and fungicides. It is well known that the activity of these compounds is increased when a halide or hydroxy group is introduced in positions 6 or 7¹⁰. 3-Acyl-4,7-dihydroxycoumarins with hydroxylamine hydrochloride in ethanol give 4,7-dihydroxy-3-acyloxime in the presence of sodium acetate at room temperature. Reactions are shown in Scheme 1.



Scheme 1

The bromination of 3-acyl-4,7-dihydroxycoumarin in glacial acetic acid is carried out at 100° in presence of potassium persulphate as catalyst. Within 10 minutes 3- α -bromoacyl-4,7-dihydroxycoumarin is obtained in 90% yield.

3-(2-Amino-5-alkylthiazol-4-yl)-4,7-dihydroxycoumarin is obtained in the reflux reaction between 3- α -bromoacyl-4,7-dihydroxycoumarin and thiourea in ethanol. Reactions are shown in Scheme 2.



Scheme 2

EXPERIMENTAL

The melting points are uncorrected. I.r. spectra (KBr pellets) were recorded on a Perkin-Elmer M-283; u.v. spectra on a Perkin-Elmer „Coleman” 572 in absolute ethanol, conc. 10^{-4} mol/l. R_f values were detected on silicagel HF 254. Mobile phase: benzene/acetic acid/acetone 8:1:1. Spots were detected under 254 and 360 nm radiation of a u.v. lamp.

Synthesis of 4,7-dihydroxycoumarin-3-acyloxime. 1.2 g or 14.6 mmol of molten sodium acetate and an equivalent amount of hydroxylamine hydrochloride are added to the ethanol solution of 3-acyl-4,7-dihydroxycoumarin (1 g or 4.5 mmol in 20 ml). It is mixed vigorously at room temperature for about 20 min; the obtained oxime is separated and recrystallized from acetic acid. Yields, R_f values, mps, and % N for particular compounds are given in Table I. Characteristic absorption bands in i.r. spectra for 4,7-dihydroxycoumarin-3-acyloxime are: 3250 (wide, OH); 1710 (CO-lactonic); 1600–1610 benzene (C=C, C=N); 1495, 1493 cm^{-1} oxime. U.v. absorption bands appear at λ max (nm) 209, 240, 300, 340; log A : 4.40, 4.06, 4.00, 4.16.

TABLE I

R	%N	calcd.	found	m.p., °C	R_f	Yield(%)
—CH ₃	5.95	5.82	5.82	274—275	0.452	55
—C ₂ H ₅	5.62	5.45	5.45	262—263	0.444	40
—(CH ₂) ₂ —CH ₃	5.32	5.40	5.40	235	0.450	47
—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂	5.05	4.92	4.92	187	0.464	58
—(CH ₂) ₄ —CH ₃	4.81	4.70	4.70	144—145	0.451	38

Synthesis of 7-hydroxy-3-alkylbenzopyrano[3,4-d]-isoxazol-4-one. The synthesis is carried out under conditions very similar to the above one. The refluxing time is 2 hours. From the reaction mixture the solid product was obtained, then filtered and recrystallized from ethanol. R_f values, yields, mps, and N-microanalyses for the different compounds are given in Table II.

TABLE II

R	%N	calcd.	found	m.p., °C	R _f	Yield(%)
—CH ₃		6.45	6.48	230—231	0.474	60
—C ₆ H ₅		6.06	5.59	212—214	0.454	51
—(CH ₃) ₂ —CH ₂		5.71	5.70	178—180	0.487	52
—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂		5.40	5.32	163—165	0.487	58
—(CH ₃) ₃ —CH ₂		5.13	5.00	118—120	0.493	42

Absorption bands for 7-hydroxy-3-alkyl-benzopyrano[3,4-d]-isoxazol-4-one in the i.r. are: 3250 (OH, wide); 1740 (CO-lactonic); 1600 (benzene) characteristic absorption bands of the isoxazolone ring are: 1200, 1100, 1000, 890, 840, 760, cm⁻¹. U.v. absorption bands appear at λ max (nm) 209, 270, 330; log A: 4.23, 3.90, 4.13.

Synthesis of 3-α-bromoacyl-4,7-dihydroxycoumarin. To the solution of 9.8 mmol of 3-acyl-4,7-dihydroxycoumarin in 20 ml of acetic acid 0.05 g of potassium persulphate are added. This mixture is heated in a water bath to 100°. Bromine solution (0.61 ml or 1.9 g in 5 ml of acetic acid) is added in small portions, while constant mixing is maintained. Within 10 min the bromine colouration of the reaction mixture disappears. After that reaction the mixture is left overnight. The crystals are removed under reduced pressure and recrystallized from 96% ethanol or acetic acid. Yields, R_f values, and mps are given in Table III.

TABLE III

R	m.p., °C	Yield(%)	R _f
—H	250—251	91	0.82
—CH ₃	199—200	90	0.84
—CH ₂ —CH ₃	184—185	94	0.85
—CH(CH ₃) ₂	154—155	86	0.85
—(CH ₃) ₃ —CH ₂	134—135	88	0.87

Synthesis of 3-(2-amino-5-alkylthiazol-4-yl)-4,7-dihydroxycoumarin. 12.36 mmol of 3-α-bromoacyl-4,7-dihydroxycoumarin are dissolved in 55 ml of ethanol and a solution of 1.003 g (13.2 mmol) of thiourea in 3 ml of water is added. The mixture is refluxed in a hot water bath for 45 minutes. After the reaction time is finished, the mixture is allowed to cool. The precipitated product of orange-yellowish crystals is recrystallized from 96% ethanol. R_f values, yields, and mps for particular compounds are given in Table IV.

TABLE IV

R	m.p., °C	Yield (%)	R _f
—H	271—272	78	0.197
—CH ₃	269—270	89	0.209
—CH ₂ —CH ₃	207—208	65	0.296
—CH(CH ₃) ₂	253—254	60	0.323
—(CH ₃) ₃ —CH ₂	254	72	0.370

Elemental microanalysis and characteristic absorption bands for 3-(2-amino-5-alkyl-thiazol-4-yl)-4,7-dihydroxycoumarin in the i.r. are given in Table V.

TABLE V

R	Frequency (cm ⁻¹)	%C	%H	%N	%S
—H	3300(OH), 2940(NH ₂), 1710(CO)	51.79	3.59	10.07	11.51 calcd.
		51.42	3.67	10.33	11.22 found
—CH ₃	3310(OH), 2960(NH), 1710(CO)	53.42	4.10	9.58	10.95 calcd.
		53.00	3.98	9.10	11.20 found
—C ₆ H ₅	3150(OH), 2960(NH), 1712(CO)	54.90	4.57	9.15	10.45 calcd.
		55.30	4.32	8.90	10.73 found
—C ₆ H ₇	3170(OH), 3000(NH), 1715(CO)	56.25	5.00	8.75	10.00 calcd.
		56.39	5.06	8.40	9.38 found
—C ₄ H ₉	3250(OH), 2980(NH), 1711(CO)	57.48	5.38	8.38	9.58 calcd.
		57.99	4.96	8.67	9.23 found

Characteristic absorption bands for 3-(2-amino-5-alkylthiazol-4-yl)-4,7-dihydroxycoumarin in the u.v. are given in Table VI.

TABLE VI

R	Wavelength (nm)				log A			
—H	208	224	244	337	4.28	4.30	4.21	4.29
—CH ₃	208	220	244	339	4.27	4.19	4.068	4.19
—CH ₂ —CH ₃	208	225	245	338	4.35	4.14	4.41	4.46
—CH(CH ₃) ₂	208	222	247	340	4.32	4.20	4.31	4.18
—(CH ₂) ₃ —CH ₃	208	223	246	338	4.432	4.37	4.125	4.18

ИЗВОД

СИНТЕЗА 7-ГИДРОКСИ-3-АЛКИЛБЕНЗПИРАНО(3,4-d)-ИЗООКСАЗОЛ-4-ОНА И 3-(2-АМИНО-5-АЛКИЛТИАЗОЛ-4-ИЛ)-4,7-ДИГИДРОКСИКУМАРИНА

МАРИЈАН ЛАЧАН

Технолошки факултет Свеучилишта у Загребу, 41000 Загреб

МИЛАН ЧАЧИЋ, ЉУБИЦА ВЕКИЋ и ЧЕДО КОКИЋ

Прехрамбено-технолошки факултет Свеучилишта у Осиеку, 54000 Осиек

Синтетизирани 3-ацил-4,7-дихидроксикумарини са хидроксиламинном-хидроксиоридом дали су оксиде, који на повишеној температури циклизирају у 7-хидрокси-3-алкилбензпирано-[3,4-d]-изооксазол-4-оне. Бромирање 3-ацил-4,7-дихидроксикумарина вршили смо у леденој оцтеној киселини уз катализатор калијум-персулфат. Тако добивени 3-α-бромацел-4,7-дихидроксикумарини са тиуреом дају 3-(2-амино-5-алкилтиазол-4-ил)-4,7-дихидроксикумарине.

(Примљено 29. априла 1980)

REFERENCES

1. M. A. Stahman, M. Ikawa, K. P. Link, U.S. Pat. 2, 427, 579, 16 Sept. 1947 [*Chem. Abstr.* **42**, 604 (1948)]
2. S. R. Moorthy, V. Sundaramurthy, N. V. S. Rao, *Indian J. Chem.*, **11B**, 856 (1973)
3. M. K. Desai, R. N. Usgaonkov, *Ibid.*, **15B**, 379 (1977)
4. J. S. McIntyre, (Dow Chemical Co.) U.S. Pat. 3, 462, 458 [*Chem. Abstr.* **71**, 112904 (1969)]
5. K. V. W. Rao, V. Sundaramurthy, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **81A**, 118 (1975)
6. S. Iguchi, *J. Pharm. Soc. Japan*, **72**, 122 (1952)
7. V. Sundaramurthy, N. Rao, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **43A**, 149 (1956)
8. V. Sundaramurthy, N. Rao, *Ibid.*, **54A**, 105 (1961)
9. V. Sundaramurthy, N. Rao, *Ibid.*, **42A**, 249 (1955)
10. M. Deželić, M. Trkovnik, *J. Med. Chem.*, **7**, 284 (1964).

КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ЕПОКСИ-СМОЛА РЕОЛОШКИМ МЕРЕЊИМА

ЗОРАН ПЕТРОВИЋ

*Институт за петрохемију, гас, нафту и хемијско инжењерство, Технолошки факултет,
Универзитет у Новом Саду, 21000 Нови Сад*

и

ЦЕМАЛ МЕШИЋ

Енергоинжењер — ИРЦЕ, 71000 Сарајево

(Примљено 31. марта 1980)

Синтетизован је низ од пет смола бисфенолног типа са молекулским масама \bar{M}_w од 316 — 2840 и извршена карактеризација осмометријом напона пара (тонометријом), гел хроматографијом и и.д. спектроскопијом. Приказани су резултати испитивања реолошког понашања растопа смола у подручју 90—140°. Утврђено је да се епокси-смоле понашају као њутновске течности у испитиваном подручју брзина смицања (0—1200 s⁻¹) и да се вискозитет мења са $\approx \bar{M}_w^3$. Калибрационе криве на 100, 120 и 130° омогућују одређивање средње тежинске молекулске масе из мерења вискозитета. Дате зависности нису сасвим независне од расподеле молекулских маса али се могу са доста добром апроксимацијом применити на смоле „природне“ расподеле. Енергије активације процеса течења су се кретале од 60 до 100 kJ/mol и расле су са порастом \bar{M}_w приближавајући се асимптотској вредности на $\bar{M}_w \approx 3000$. Одатле је изведен закључак да је основна кинетичка јединица течења — сегмент молекулске масе око 3000.

Течење полимера је једна од најважнијих појава везаних за прераду полимера и тесно је везана са структуром материјала. Реолошко понашање епокси-смола, полимера релативно малих молекулских маса, интересантно је не само због одређивања температурних интервала у којима вискозитет има вредности погодне за прераду, већ и због могућности утврђивања неких структурних параметара као што су молекулска маса и величина и јединица течења, затим контроле исправности процеса синтезе односно расподеле молекулских маса.

Познато је да се почетни вискозитет (η_0) полимера мења са \bar{M}_w^1 до неке критичне границе \bar{M}_{wc} , изнад које услед преплитања молекула расте са $\bar{M}_w^{3,4}$. Брзина смицања нема већег утицаја на вискозитет да би при бесконачно великој брзини смицања вискозитет растао са $\bar{M}_w^{1,2}$.

Епокси-смоле, будући да имају мале молекулске масе, требало би да се понашају као и остали полимери испод \bar{M}_{wc} .

Утицај брзине смицања на вискозитет испитан је на пет смола различите молекулске масе. Истовремено је праћен утицај молекулске масе на вискозитет.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Синтезовано је пет епокси-смола чије су карактеристике дате у табlici I.

ТАБЛИЦА I TABLE

Карактеристике пет епокси-смола
Characteristics of five epoxy resins

Смола бр. Resin №	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Епокси еквивалент Epoxy equivalent	Просечни бр. епокси-група по молекулу Avg. № of epoxy groups per molecule
1	290	316	1,09	209	1,44
2	448	695	1,55	333	1,49
3	623	1303	2,06	442	1,40
4	950	2542	2,68	616	1,30
5	1130	2840	2,15	782	1,38

Смоле бр. 1 и 2 биле су течне, а остале три чврсте.

Синтеза и карактеризација су описане раније^{3,4}. Овде треба напоменути да је синтеза вођена тзв. директним (енгл. „taffy“) поступком из епихлорхидрина и бисфенола А уз NaOH као катализатор.

Вискозитет је одређен ротационим вискозиметром Rheomat 15 фирме Contraves, Швајцарска, са системом цилиндар-цилиндар, на температурама 90—140°, при брзинама смицања од 0—1200 s⁻¹.

Темперирање у високотемпературној ћелији је остварено преко ултра-термостата са стилингликолом као грејним медијумом. Тачност одржавања температуре је била ±0,5°.

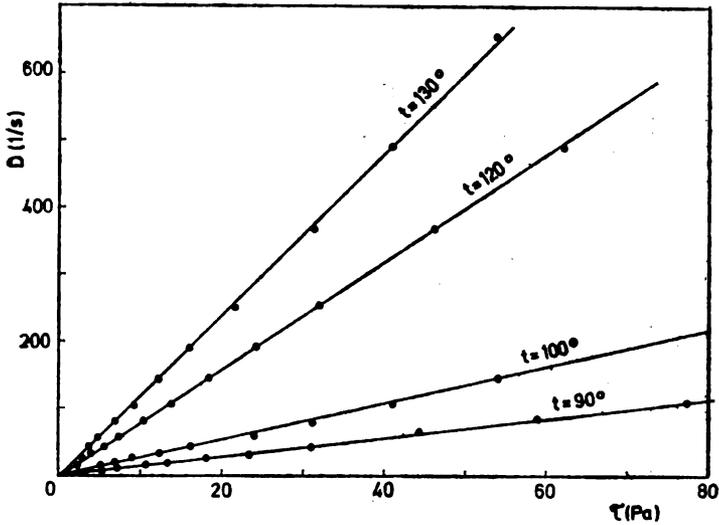
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

За сваку од пет смола снимане су криве течења на температури од 100, 120 и 130° а за смолу 1 (која је течна на собној температури) на 16, 80, 90 и 100°.

Зависност напона смицања од брзине смицања била је линеарна за свих пет смола, тј. епокси-смоле се понашају као њутновски флуиди у датом подручју температура. На сликама 1 и 2 дате су криве течења смола 2 и 5 на разним температурама које су по облику репрезентативне за свих пет узорака. Код смола мање молекулске масе рађено је са већим брзинама смицања, што је последица њиховог мањег вискозитета.

Зависност вискозитета од температуре за свих пет смола је дата на сл. 3. Линеарна зависност $\log \eta$ од $1/T$ је опажена код свих смола у релативно уском подручју од око 50°. Међутим, ако се екстраполација врши на собну температуру као код смоле 1, тада настаје значајно одступање од измерене вредности јер је стварни вискозитет знатно већи од екстраполисане вредности. Овај дијаграм нам омогућује одређивање вискозитета и ван мереног подручја али се екстраполација не сме вршити на сувише удаљене вредности темпе-

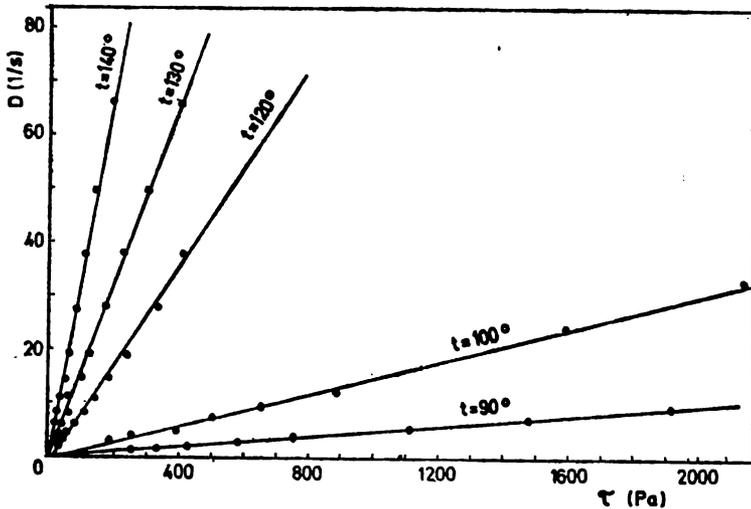
ратуре. Са слике 3 се такође види да се нагиб кривих мења са молекулском масом. Утицај молекулске масе на енергију активације процеса течења доби-



Слика 1 Figure

Зависност напона смицања од брзине смицања на разним температурама (смола 2)

Shear stress — shear rate relationships at several temperatures (resin 2)

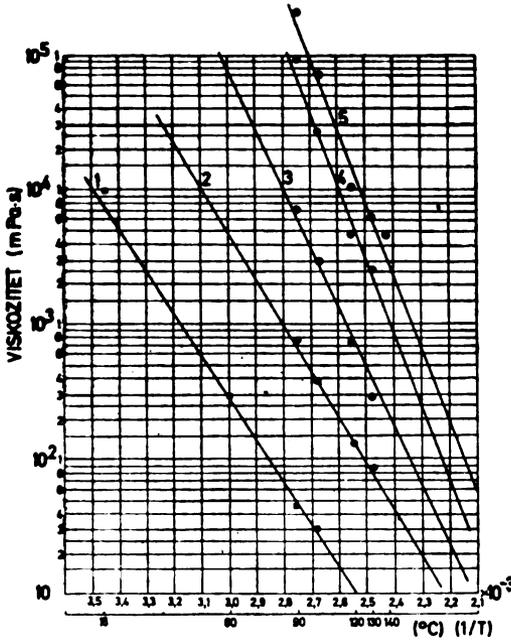


Слика 2 Figure

Зависност напона смицања од брзине смицања на разним температурама (смола 5)

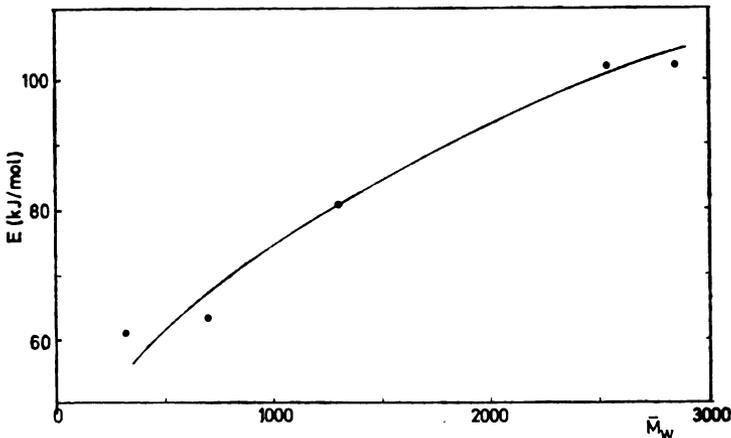
Dependence of shear stress on the shear rate at several temperatures (resin 5)

јена из нагиба кривих са сл. 3, приказан је на сл. 4. Као што се са ове слике види, енергија активације расте са порастом средње тежинске молекулјске масе (\bar{M}_w) и тежи некој граничној вредности код $\bar{M}_w \approx 3000$.



Слика 3 Figure
Зависност вискозитета од температуре епокси-смола
Dependence of viscosity of epoxy resins on temperature

У складу са Еурџинг-овом теоријом шупљина, претпоставља се да макро-молекул тече тако што се поједини његови делови, који се понашају као



Слика 4 Figure
Утицај \bar{M}_w на енергију активације вискозног течења
The effect of \bar{M}_w on the activation energy of viscous flow

целине тзв. сегменти, премештају скоковито у „шупљине“ које постоје на молекулском нивоу у течности. Основна кинетичка јединица при течењу

— сегмент, у нашем случају према слици 4 има молекулску масу око 3000. На жалост, то је било највећа вредност молекулске масе наших смола тако да је потребно проверити ову претпоставку са полимерима веће молекулске масе од 3000.

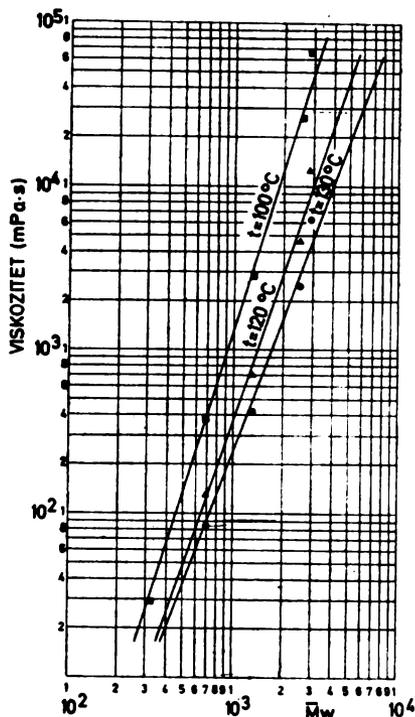
Утицај молекулске масе на својства епокси-смола на три температуре је дат на сл. 5. Теорија предвиђа зависност типа $\eta = kM^a$ што је у систему $\log \eta - \log M$ права линија. То је потврђено и у нашем случају. Ове криве нису сасвим паралелне а њихови аналитички изрази су:

$$\text{за } 100^\circ : \eta_{100} = 6,38 \cdot 10^{-7} \bar{M}_w^{3,164}$$

$$\text{за } 120^\circ : \eta_{120} = 6,23 \cdot 10^{-7} \bar{M}_w^{3,064}$$

$$\text{за } 130^\circ : \eta_{130} = 5,09 \cdot 10^{-7} \bar{M}_w^{2,88}$$

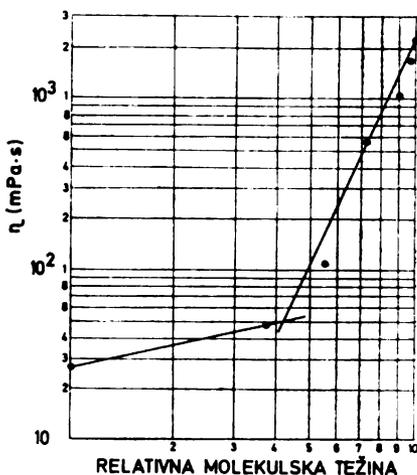
Ове једначине нам омогућују одређивање средње молекулске масе на основу мерења вискозитета. Међутим, пошто је калибрација вршена полидисперз-



Слика 5 Figure

Утицај молекулске масе на вискозитет епокси-смола

The effect of \bar{M}_w on the viscosity of epoxy resins



Слика 6 Figure

Утицај додатка чистог диглицидилетра бисфенола А тврдој смоли на вискозитет смеше

The effect of addition of pure diglycidyl ether of bisphenol A to a hard resin on the viscosity of the mixture

ним узорцима, поставља се питање утицаја полидисперзности на резултате мерења, односно колико је општа важност наведених израза.

Да би се испитао утицај ширине расподеле, узет је чист диглицидил-стар бисфенола А ($M=340$) и мешан је са смолом „нормалне“ расподеле чија је $\bar{M}_w \approx 1200$, у разним односима, при чему су добијене смоле различите средње молекулске масе. Молекулска маса диглицидилетра бисфенола А је означена са 1 а епокси-смоле велике молекулске тежине са 10 и њиховим мешањем добијене вредности релативних молекулских маса од 1 до 10. Претпостављено је да ако је зависност $\log \eta - \log M$ права линија у читавом опсегу, да ширина расподеле нема утицаја на вискозитет. Са слике 6 се међутим, види да постоје два линеарна подручја. То указује на ограниченост датих израза. Међутим, са слике се види да у доста широком подручју постоји линеарност, па се може сматрати да се дати изрази могу применити за израчунавање молекулских маса смола чије варијације расподеле потичу услед различитих параметара процеса а не вештачки узроковано мешањем смола. Даље, добијене релације могу дати довољно поуздане вредности само ако су мерења вискозитета довољно тачна и одступања температуре мала ($\pm 0,2^\circ$ односно за грубља мерења $\pm 0,5^\circ$).

Трећи фактор који утиче на тачност одређивања је поузданост вредности молекулских маса (\bar{M}_w) које су добијене хроматографијом на гелу. Пошто се калибрација колона обично врши полистиреном, то начин обраде података може имати знатног утицаја на величину молекулске масе која је најчешће само условно коректна.

Интересантно је међутим да је експонент у дате три релације близу вредности 3,4 која је карактеристична за велики број полимера изнад критичне молекулске масе, а не око 1, мада су полимери били релативно малих молекулских маса.

ЗАКЉУЧАК

Реолошка мерења су показала да се епокси-смоле молекулских маса до 3000 понашају као њутновски флуиди на температурама од $90-130^\circ$, тј. у подручју температура прераде.

Енергије активације процеса течења расту са \bar{M}_w и теже некој граничној вредности при молекулским тежинама око 3000, па се претпоставља да је то и молекулска маса основне кинетичке јединице течења — сегмента.

Добијене су зависности вискозитета од молекулске масе на три температуре, које се могу употребити за одређивање молекулске масе мерењем вискозитета епокси-смола „природне“ расподеле, тј. немодификованих смола.

S U M M A R Y

CHARACTERIZATION OF EPOXY RESINS BY RHEOLOGICAL MEASUREMENTS

ZORAN PETROVIĆ

Faculty of Technology, Novi Sad University, YU-21000 Novi Sad

and

DŽEMAL MEŠIĆ

Energoinvest — IRCE, YU-71000 Sarajevo

A series of five bisphenol type resins, with molecular weights (\bar{M}_w) between 316—2840, was synthesized and characterized by vapour pressure osmometry, g.p.c., and i.r. spectroscopy. The results of rheological measurements on melts in the 90°—140°C range are presented. It was found that epoxy resins behave as Newtonian liquids in the range of shear rates used (0—1200 s⁻¹) and that the viscosity varies with $\approx \bar{M}_w^3$. Calibration curves at 100°, 120°, and 130°C make possible the determination of the average weight molecular weight from the measurement of viscosity. The relationships given are not quite independent on the molecular weight distribution, but could be applied with good approximation to resins with a „natural” distribution. Activation energies of the flow process increased with the increase of \bar{M}_w , approaching an asymptotic value at $\bar{M}_w \approx 3000$. From this, the conclusion was drawn that the basic flow unit — segment has a molecular weight of about 3000.

(Received 31 March 1980)

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, „Реология полимеров“, изд. „Химия“, Москва 1977, стр. 181
2. D. W. van Krevelen, „*Properties of Polymers*“, Elsevier, Amsterdam 1972, str. 259
3. З. Петровић, Ц. Мешкић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **44**, 719 (1979)
4. З. Петровић, Ц. Мешкић, *Хем. инд. (у штамп.)*.

THERMODYNAMICS OF EXTRACTION OF URANYL NITRATE WITH TRI-*n*-BUTYL PHOSPHATE

DJORDJE M. PETKOVIĆ

Chemical Dynamics Laboratory, The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, YU-11001 Belgrade

(Received 12 May 1980)

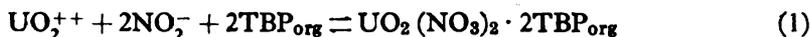
The extraction of uranyl nitrate with tri-*n*-butyl phosphate (TBP) in different diluents as a function of the TBP concentration, temperature, and the aqueous phase acidity was studied by determining the thermodynamic equilibrium constants. For this purpose the method developed in our Laboratory was used. The equilibrium constant values determined in different diluents were correlated with a chemical polarity factor of the diluents. The influence of temperature on the equilibrium constant values was used for calculation of thermodynamic quantities. The values of the equilibrium constant do not change with TBP concentration up to about 0.5M TBP. The presence of nitric acid in the aqueous phase leads to a slight increase of the equilibrium constant.

The most important industrial application of TBP is its use as an extractant in solvent extraction processes. Nearly all fuel reprocessing facilities employ a form of the so called Purex process in which TBP is used to separate uranium and plutonium from the fission and activation products.

Various problems concerning the solvation of uranyl nitrate with TBP in the organic phase and different attempts to treat the system water — uranyl nitrate — TBP — diluent thermodynamically have been summarized in literature¹⁻³. Since our knowledge of the activities of free TBP and uranyl nitrate bis (TBP) solvate in the organic phase is incomplete, we cannot calculate any of the thermodynamic functions. The deviations of the extraction system from ideality usually arise as a consequence of the presence of different uranyl nitrate solvates and monomeric and dimeric molecules of TBP.

The object of this work was to determine the equilibrium constant of the extraction of uranyl nitrate with TBP by the method⁴ developed in our Laboratory. The influence of the TBP concentration, the type of diluent, temperature, and the acidity of the aqueous phase on the constant was also considered.

The mechanism of extraction of uranyl nitrate with TBP, shown in eq. (1), was assumed as the predominant reaction³, particularly in dilute solutions, and it will not be further considered. The equilibrium constant expression is given in eq. (2). Here, a is the thermodynamic activity of the species involved in eq. (1).



$$K = \frac{a_{\text{UNT (org)}}}{a_{\text{U}} a_{\text{N}}^2 a_{\text{T (org)}}^2} \quad (2)$$

The subscripts U, N, T, and UNT denote uranyl and nitrate ions, free TBP, and uranyl nitrate bis (TBP) solvate, respectively. The subscript org refers to the organic phase and for the aqueous phase a subscript is omitted. The standard state for the organic phase is the infinite dilution of uranyl nitrate bis (TBP) solvate and free TBP in the water-saturated diluent. The standard state for the aqueous phase is the infinite dilution of uranyl nitrate in water.

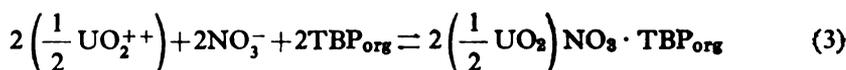
The presence of water in the organic phase and the interaction of uranyl nitrate bis (TBP) solvate and free TBP with the diluent were not taken into account. Therefore, the equilibrium constant values calculated in this work have to be regarded as overall equilibrium constants.

EXPERIMENTAL

Uranyl nitrate, Merck, was used without further purification. TBP and diluents, all BDH, were purified by fractional distillation. To remove ethanol, chloroform was rinsed beforehand in distilled water. Distribution equilibria of uranyl nitrate were achieved by mixing phases in a Griffin flask shaker in a thermostated room at $20 \pm 1^\circ$, within one hour. After equilibration the mixtures were centrifuged and aliquots were taken from both phases. Uranium was analysed in the aqueous phase by a standard analytical procedure⁵, while in the organic phase it was re-extracted and determined as previously. The analytical concentration of uranyl nitrate in the organic phase was equalized with the concentration of the $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ species in the organic phase.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to apply our method for determination of equilibrium constants⁴ to the extraction of uranyl nitrate with TBP, all activities involved in eq. (1) have to be expressed in terms of chemical equivalents. It means that eq. (1) has to be transformed into eq. (3). Consequently, the equilibrium constant expression of reaction (3) is represented by eq. (4).



$$K = \frac{(a_{\text{UNT}(\text{org})}^{\text{E}})^2}{(a_{\text{U}}^{\text{E}})^2 (a_{\text{N}}^{\text{E}})^2 (a_{\text{T}(\text{org})}^{\text{E}})^2} \quad (4)$$

The superscript E denotes activities on the scale of chemical equivalents. To obtain the values for the activities of UO_2^{++} and $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ species on the chemical equivalent scale, the relevant relations given by Högfeldt⁶ for ion exchange equilibria were used, that is $a_{\text{U}}^{\text{E}} = (a_{\text{U}})^{1/2}$ and $a_{\text{UNT}(\text{org})}^{\text{E}} = (a_{\text{UNT}(\text{org})})^{1/2}$. Högfeldt also derived the identity of the equilibrium constants when the molar or equivalent scale was used. According to our method⁴, eq. (4) was rearranged to eq. (5) and uranyl nitrate distribution data were plotted as the functionality shown by eq. (6). Here, C is the stoichiometric concentration,

$$-\log(a_{\text{U}})^{1/2} a_{\text{N}} = (1/2) \log K + \log(a_{\text{UNT}(\text{org})})^{1/2} / a_{\text{T}(\text{org})} \quad (5)$$

$$-(3/2) \log 4 a_{\pm} = f(C_{\text{UNT}(\text{org})}) \quad (6)$$

given in mol/l, and a_{\pm} is the mean ion activity of uranyl nitrate in the aqueous phase. Provided that the total concentration of the extractant is maintained constant throughout, $C_{T(\text{org})}$ is a function of $C_{UNT(\text{org})}$, and $a_{T(\text{org})}$ is also a function of $a_{UNT(\text{org})}$. It is, therefore, convenient to replace the variable $a_{UNT(\text{org})}$ with the more accessible variable $C_{UNT(\text{org})}$ because $C_{UNT(\text{org})}$ is also a function of $a_{UNT(\text{org})}$. The experimental data presented by eq. (6) give a sigmoid curve. The ordinate value of the inflection point directly determines the value of $(1/2) \log K$.

The mean ion activities of uranyl nitrate in the aqueous phase were taken from literature⁷. Activities of uranyl nitrate when nitric acid is present, were calculated according to Davis *et al.*⁸ using the relations between molarities and molalities of uranyl nitrate and nitric acid given by Rozen and Reshet'ko⁹.

The experimental data on the distribution of uranyl nitrate between water and TBP in a diluent are given in Tables I—IV. The influence of temperature and the type of diluent on the extraction equilibrium were investigated when the aqueous phase was free of nitric acid and when it contained 2 M nitric acid. In order to approach the conditions usually encountered in the Purex process, the introduction of nitric acid was necessary.

The influence of the total TBP concentration on the value of the equilibrium constant was investigated using our distribution data and the data on the system $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{TBP} - \text{Amsco}$ published by Davis¹⁰. Here, Amsco was assumed to be an inert diluent not disturbing the equilibrium presented by eq. (1). Fig. 1 shows that the range of the extraction constant, calculated according to eq. (6), is within $\log K = 1.65 \pm 0.21$. It implies that the stoichiometry of the extraction of uranyl nitrate with TBP presented by eq. (1) is obeyed sufficiently well when

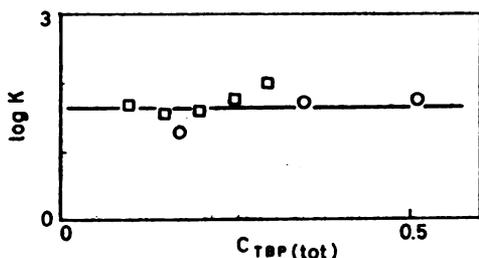


Fig. 1. Equilibrium constants, eq. (4), for different total TBP concentrations, $C_{TBP(\text{tot})}$, calculated from our data (squares) and the data from literature (circles).

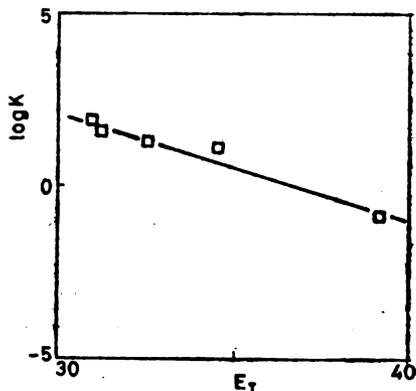


Fig. 2. The equilibrium constant of uranyl nitrate, determined in the system water — 2M NH_4NO_3 — $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ — 0.1M TBP — diluent as a function of the solvent polarity factor, E_T .

the total concentration of TBP in an inert diluent is changed up to 0.5 M. For the higher TBP concentrations, the value of the constant is increased probably due to the change of the stoichiometry of the extraction process.

The change of the extraction constant of uranyl nitrate when a diluent is substituted for another one was noticed. The constant, when *n*-hexane (1.87),

TABLE I

Distribution data, $C_{UO_2(NO_3)_2(ORG)} / (C_{UO_2(NO_3)_2})$, on the extraction of uranyl nitrate with different WHP concentrations in *n*-hexane and carbon tetrachloride at 20°C.

***n*-Hexane**

0.10N WHP: 0.0063(0.1951); 0.0109(0.2439); 0.0147(0.2845); 0.0185(0.3156); 0.0229(0.3653); 0.0265(0.3951); 0.0291(0.4572); 0.0318(0.4630); 0.0342(0.5255); 0.0363(0.6013); 0.0381(0.6659); 0.0401(0.7206).

0.15N WHP: 0.0129(0.1864); 0.0209(0.2460); 0.0281(0.2893); 0.0331(0.3392); 0.0304(0.3166); 0.0426(0.4013); 0.0497(0.4634); 0.0512(0.4895); 0.0543(0.5715); 0.0580(0.6125); 0.0605(0.6671); 0.0634(0.6833).

0.20N WHP: 0.0013(0.0656); 0.0030(0.0845); 0.0090(0.0907); 0.0127(0.1292); 0.0206(0.1740); 0.0211(0.1802); 0.0278(0.2386); 0.0370(0.2771); 0.0458(0.3267); 0.0532(0.3715); 0.0591(0.4153); 0.0631(0.4671); 0.0696(0.5008); 0.0733(0.5677); 0.0775(0.5965); 0.0807(0.6659); 0.0837(0.7136).

0.25N WHP: 0.0072(0.1019); 0.0275(0.1802); 0.0388(0.2100); 0.0514(0.2671); 0.0609(0.3143); 0.0696(0.3441); 0.0783(0.3951); 0.0897(0.4286); 0.0895(0.4895); 0.0977(0.5354); 0.1073(0.6013); 0.1138(0.7131).

0.30N WHP: 0.0114(0.1193); 0.0380(0.1951); 0.0465(0.2075); 0.0591(0.2535); 0.0716(0.2977); 0.0818(0.3416); 0.0783(0.3168); 0.0969(0.4162); 0.1081(0.4448); 0.1106(0.5317); 0.1297(0.5764); 0.1292(0.7131).

Carbon tetrachloride

0.05N WHP: 0.0013(0.1404); 0.0024(0.2835); 0.0034(0.3655); 0.0047(0.4174); 0.0065(0.4659); 0.0077(0.4977); 0.0090(0.5466); 0.0112(0.6149); 0.0129(0.6709); 0.0130(0.7422); 0.0148(0.8275); 0.0159(0.8920).

0.10N WHP: 0.0071(0.2856); 0.0106(0.3417); 0.0139(0.3764); 0.0183(0.4300); 0.0224(0.4597); 0.0286(0.5136); 0.0285(0.5715); 0.0311(0.6460); 0.0318(0.6522); 0.0399(0.7827); 0.0384(0.8324); 0.0394(0.9069).

0.15N WHP: 0.0088(0.2280); 0.0135(0.2895); 0.0195(0.3454); 0.0272(0.3951); 0.0335(0.4659); 0.0396(0.4907); 0.0452(0.5528); 0.0493(0.6112); 0.0497(0.6137); 0.0609(0.7728); 0.0649(0.8796); 0.0716(1.0187).

0.20N WHP: 0.0078(0.1827); 0.0149(0.2212); 0.0221(0.2820); 0.0319(0.3069); 0.0408(0.3677); 0.0481(0.4311); 0.0570(0.4783); 0.0631(0.5317).

0.25N WHP: 0.0114(0.1615); 0.0189(0.2087); 0.0278(0.2746); 0.0408(0.3317); 0.0519(0.3777); 0.0609(0.4261); 0.0770(0.4771); 0.0845(0.5218); 0.0890(0.5739); 0.0977(0.6236); 0.1024(0.7951); 0.1054(0.8199); 0.1101(0.9044).

0.30N WHP: 0.0281(0.2075); 0.0514(0.3168); 0.0624(0.3690); 0.0740(0.4000); 0.0857(0.4708); 0.0959(0.5267); 0.1014(0.5764); 0.1088(0.6187); 0.1172(0.6783); 0.1198(0.7390); 0.1312(0.8299); 0.1397(0.8895).

1.0N WHP: 0.0771(0.1429); 0.1342(0.1899); 0.1628(0.2050); 0.1899(0.2274); 0.2199(0.2480); 0.2410(0.2771); 0.2509(0.3044); 0.2920(0.3367); 0.3143(0.3702); 0.3205(0.3951); 0.3553(0.4771); 0.4125(0.5516).

TABLE II

Distribution data, $C_{UO_2(NO_3)_2(ORG)} / (C_{UO_2(NO_3)_2})$, on the extraction of uranyl nitrate from 2M HNO₃ with 0.1N WHP in different diluents at 20°C.

***n*-Hexane:** 0.0117(0.0207); 0.0188(0.0465); 0.0256(0.0717); 0.0293(0.1004); 0.0298(0.1323); 0.0341(0.1605); 0.0365(0.1904); 0.0373(0.2221); 0.0393(0.2850); 0.0410(0.3481); 0.0440(0.4748); 0.0470(0.6015).

Cyclohexane: 0.0159(0.0207); 0.0256(0.0476); 0.0316(0.0904); 0.0360(0.1469); 0.0388(0.2051); 0.0410(0.2359); 0.0424(0.3255); 0.0432(0.3836); 0.0440(0.4438); 0.0465(0.5023); 0.0467(0.5630).

Carbon tetrachloride: 0.0122(0.0425); 0.0204(0.0889); 0.0258(0.1381); 0.0278(0.1906); 0.0331(0.2402); 0.0343(0.2997); 0.0378(0.3448); 0.0385(0.3988); 0.0388(0.4532); 0.0418(0.5049).

Benzene: 0.0134(0.0232); 0.0239(0.0495); 0.0281(0.0999); 0.0336(0.1494); 0.0375(0.2064); 0.0403(0.2646); 0.0422(0.3236); 0.0432(0.3836); 0.0442(0.4435); 0.0452(0.5035); 0.0462(0.5635).

Chloroform: 0.0005(0.0692); 0.0016(0.1376); 0.0027(0.2061); 0.0045(0.2759); 0.0090(0.4086); 0.0164(0.5404); 0.0201(0.6779); 0.0273(0.8079); 0.0290(0.9454); 0.0316(1.0820); 0.0383(1.2145); 0.0415(1.3505).

TABLE III

Distribution data, $C_{UO_2(NO_3)_2(ORG)} / (C_{UO_2(NO_3)_2})$, on the extraction of uranyl nitrate with 0.1N WHP in *n*-hexane for different temperatures.

From 2.0N HNO₃

0°C: 0.0139(0.0125); 0.0191(0.0199); 0.0224(0.0298); 0.0268(0.0386); 0.0293(0.0510); 0.0316(0.0627); 0.0336(0.0740); 0.0343(0.0826); 0.0353(0.0913); 0.0389(0.1199); 0.0395(0.1390); 0.0432(0.2162); 0.0457(0.3434); 0.0492(0.4696).

20°C: The results are given in Table II.

30°C: 0.0110(0.0215); 0.0179(0.0470); 0.0229(0.0744); 0.0276(0.1022); 0.0298(0.1323); 0.0328(0.1618); 0.0343(0.1927); 0.0353(0.2241); 0.0393(0.2850); 0.0427(0.3464); 0.0452(0.4736); 0.0482(0.6003).

40°C: 0.0090(0.0235); 0.0129(0.0530); 0.0194(0.0779); 0.0229(0.1068); 0.0256(0.1366); 0.0293(0.1653); 0.0308(0.1962); 0.0321(0.2273); 0.0350(0.2892); 0.0380(0.3511); 0.0418(0.4771); 0.0460(0.6025).

From neutral aqueous phase

0°C: 0.0081(0.1499); 0.0141(0.1909); 0.0228(0.2877); 0.0302(0.3150); 0.0349(0.3633); 0.0393(0.3927); 0.0457(0.4536); 0.0487(0.5460); 0.0487(0.6065).

10°C: 0.0075(0.1541); 0.0138(0.2979); 0.0201(0.2982); 0.0246(0.3495); 0.0330(0.3978); 0.0361(0.4431); 0.0398(0.5208); 0.0427(0.5759); 0.0454(0.6217); 0.0489(0.8679); 0.0489(0.7141).

25°C: 0.0025(0.1416); 0.0046(0.1836); 0.0077(0.2155); 0.0122(0.2907); 0.0178(0.3360); 0.0229(0.3717); 0.0277(0.4284); 0.0330(0.4914); 0.0374(0.5945); 0.0398(0.6136); 0.0428(0.6427); 0.0466(0.7040).

40°C: 0.0082(0.2277); 0.0122(0.3059); 0.0176(0.3822); 0.0215(0.4284); 0.0245(0.4513); 0.0287(0.5208); 0.0344(0.5797); 0.0391(0.6427); 0.0428(0.7027); 0.0448(0.7645); 0.0483(0.8275); 0.0483(0.8865).

cyclohexane (1.56), carbon tetrachloride (1.22), benzene (1.10), and chloroform (-0.85) were used as diluents, was calculated for the system water - 2M HNO₃

— 0.1M TBP — diluent. The logarithmic values of the extraction constant are given in parentheses. The variation of the constant with the change of the diluent shows to what extent the TBP-diluent interaction or the self-association of TBP influences the equilibrium presented with eq. (1). A quantitative study of these phenomena was published elsewhere¹¹. These interactions can also be considered in the light of the chemical polarity factor¹², E_T , of the diluent in which reaction (1) occurs. This factor is defined as a solvent polarity parameter based on the solvent dependent electronic $\pi \rightarrow \pi^*$ transition for N-phenol-pyridinium betaines. Fig. 2

TABLE IV

Distribution data, $C_{UO_2(NO_3)_2(ORG)} / (C_{UO_2(NO_3)_2})$, on the extraction of uranyl nitrate with 0.1M TBP in n-hexane from different aqueous acidities.

0.1M HNO ₃	0.0085(0.1529);	0.0130(0.2050);	0.0190(0.2855);
0.0290(0.3019);	0.0280(0.3541);	0.0317(0.3913);	0.0340(0.4162);
0.0365(0.4348);	0.0410(0.4845);	0.0421(0.5653);	0.0432(0.6336);
0.0441(0.6856).			
0.2M HNO ₃	0.0052(0.0460);	0.0066(0.1069);	0.0154(0.1466);
0.0190(0.2013);	0.0246(0.2572);	0.0270(0.3061);	0.0316(0.3417);
0.0352(0.3851);	0.0380(0.4536);	0.0400(0.4845);	0.0407(0.5305);
0.0431(0.5752).			
1.0M HNO ₃	0.0097(0.0411);	0.0191(0.0907);	0.0253(0.1520);
0.0294(0.2112);	0.0337(0.2609);	0.0370(0.2858);	0.0389(0.3380);
0.0404(0.3864);	0.0407(0.3976);	0.0422(0.4845);	0.0435(0.5218);
0.0460(0.5777).			
1.0M HNO ₃	0.0161(0.0267);	0.0240(0.0976);	0.0292(0.0930);
0.0337(0.1292);	0.0337(0.1367);	0.0379(0.1363);	0.0386(0.2323);
0.0396(0.2783);	0.0411(0.3429);	0.0446(0.3926);	0.0453(0.4699);
0.0465(0.5466).			
1.2M HNO ₃	0.0070(0.0045);	0.0150(0.0118);	0.0191(0.0180);
0.0221(0.0207);	0.0283(0.0366);	0.0276(0.0406);	0.0314(0.0673);
0.0333(0.0851);	0.0350(0.1044);	0.0383(0.1404);	0.0397(0.1909);
0.0400(0.2522).			

TABLE V

Thermodynamic quantities for the extraction of uranyl nitrate with TBP in n-hexane.

(a) the aqueous phase free of nitric acid

t°C	log K	$-\Delta H^\circ / R$ KJmol ⁻¹	$-\Delta G^\circ / R$ KJmol ⁻¹	$-\Delta S^\circ / R$ cal mol ⁻¹ K ⁻¹
0	1.75	9.14	29.9	76.0
10	1.45	7.83	29.9	77.0
20	1.65	9.23	29.9	78.5
25	1.16	6.62	29.9	78.0
40	0.9	5.89	29.9	76.6

(b) 2M HNO₃ in the aqueous phase

0	7.05	15.96	85.5	234.6
20	4.31	10.47	85.5	236.0
30	3.29	8.26	85.5	234.4
40	2.21	5.79	85.5	234.7

illustrates the linearity between the logarithm of the extraction constant and the E_T values of n-hexane (30.9), cyclohexane (31.2), carbon tetrachloride (32.5), benzene (34.5), and chloroform (39.1), given in the parentheses.

The change of the extraction equilibrium of uranyl nitrate as a function of temperature was investigated for the system $UO_2(NO_3)_2$ — 0.1M TBP — hexane when the aqueous phase was free of nitric acid and when 2M nitric acid was present. The experimental data are given in Table III. The standard enthalpy change was obtained from the temperature dependence of the thermodynamic equilibrium constant presented in Fig. 3 as $-\Delta H^\circ/R = \Delta \ln K / \Delta(1/T)$. The variation of the activity coefficients of uranyl nitrate in the aqueous phase with temperature was neglected. Standard enthalpy and standard Gibbs energy, obtained from the equilibrium constant by $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, were used to calculate the standard entropy according to $\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T$. All these results are summarized in Table V.

Fig. 4 shows a slight increase of the uranyl nitrate extraction constant with the increase of aqueous phase acidity. Although the extraction isotherms (Table IV) demonstrate a significant increase of the extraction of uranyl nitrate with the

increase of nitric acid concentration in the aqueous phase, it is not the case with the thermodynamic equilibrium constant.

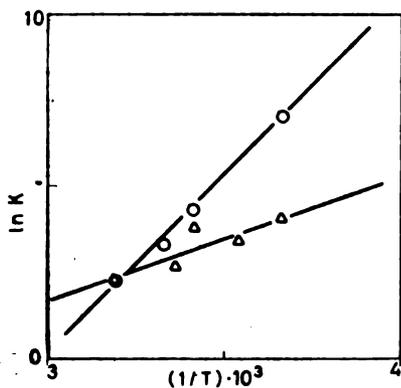


Fig. 3. The change of the uranyl nitrate extraction constant with temperature. The aqueous phase: (O) 2.0M HNO_3 and (Δ) neutral.

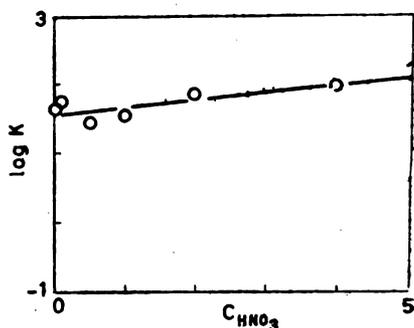


Fig. 4. Influence of aqueous phase acidity on the extraction constant value.

ИЗВОД

ТЕРМОДИНАМИКА ЕКСТРАКЦИЈЕ УРАНИЛ-НИТРАТА СА ТРИ-*n*-БУТИЛ-ФОСФАТОМ

БОРЂЕ М. ПЕТКОВИЋ

Лабораторија за хемијску динамику и процесну технику, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, б. бр. 522, 11001 Београд

Изучавана је екстракција уранил-нитрата са три-*n*-бутилфосфатом (ТВР) у различитим разблаживачима у зависности од концентрације ТВР, температуре и киселости водене фазе. У том циљу коришћен је метод за одређивање термодинамичких констаната хемијских равнотежа који је развијен у нашој Лабораторији. Вредности константе хемијске равнотеже процеса екстракције, одређене у различитим разблаживачима, повезане су са вредностима фактора поларности карактеристичним за сваки разблаживач. Утицај температуре на вредности константе хемијске равнотеже искоришћен је за израчунавање термодинамичких величина. Вредности константе хемијске равнотеже не мењају се са концентрацијом ТВР до око 0,5М ТВР. Присуство азотне киселине у воденој фази доводи до слабог повећања вредности константе хемијске равнотеже.

(Примљено 12. маја 1980)

REFERENCES

1. A. Poczyanilo, P. R. Danesi, G. Scibona, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3249 (1973)
2. W. Davis, Jr., J. Mrochek, R. R. Judkins, *Ibid.*, **32**, 1689 (1970)
3. J. Marcus, „*Critical Evaluation of Some Equilibrium Constants Involving Organophorus Extractants*”, IUPAC Additional Publication, Butterworths, London 1974, p. 50
4. Dj. M. Petković, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1 (1978)
5. W. H. J. Davenport, P. F. Thomason, *Anal. Chem.*, **21**, 1093 (1949)
6. E. Högfeldt, *Arkiv Kemi*, **5**, 147 (1952)
7. Y. Marcus, A. S. Kertes, „*Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*”, J. Wiley, New York 1969, p. 923
8. W. Davis, Jr., P. S. Lawson, H. J. deBruin, J. Mrochek, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1904 (1965)
9. A. M. Rozen, Yu. V. Reshet'ko, *Radiokhimiya*, **12** (1), 3 (1970)
10. W. Davis, Jr., *Nucl. Sci. Eng.*, **14**, 159 (1962)
11. Dj. M. Petković, B. A. Kezele, in „*Proc. Intern. Solv. Extr. Conf.*”, The Hague 1971, The Society of Chemical Industry, London 1971, p. 319
12. Ch. Reinhardt, „*Lösungsmittel-Effekten der organischen Chemie*”, Verlag Chemie, Weinheim 1969, p. 136.

THE SMEARING EFFECT OF DOUBLE LAYER CAPACITY IN PULSATING CURRENT METAL ELECTRODEPOSITION

MIODRAG D. MAKSIMOVIĆ, STRAHINJA K. ZEČEVIĆ, and BILJANA M. OCOKOLJIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

(Received 19 March 1980)

The smearing effect of double layer capacity in pulsating current metal deposition is considered. On the basis of a proposed mathematical model of the potential change during pause and pulse, the pulsating current influence on the porosity of the nickel deposit was discussed. A good agreement between the mathematical model and the experimental results was obtained.

It is well known that good metal deposits are obtained by pulsating current in the frequency range of 10—500 Hz^{1,2}. At lower frequencies DC deposition conditions by amplitude current are approached. At higher frequencies the capacitance current of the periodic charging and discharging of the double layer produces a smearing effect of the Faradaic current wave³. The last effect was not treated in a quantitative way so far and the purpose of this paper is to discuss it.

EXPERIMENTAL

In order to test the proposed mathematical model, nickel was deposited on nickel wires of 1.0 mm diameter. The effect of a pulsating current on the porosity of metal deposits was investigated by deposition of nickel on a steel sheet, the surface of which was prepared for electro-deposition in the usual manner. A nickel plating solution of the following composition was used: NiSO₄ · 7H₂O, 240 g/l; NiCl₂ · 6H₂O, 30 g/l; H₃BO₃, 30 g/l. The electrolyte was prepared from Podnart chemicals for plating and distilled water. The experiments were carried out at room temperature in an open cell. The counter electrode was of pure nickel (99.8%) and the reference one was a saturated calomel electrode.

A controlled pulsating current was provided from a potentiostat (Wenking 68FRO5) driven by a universal programmer (PAR 175). Overpotential-time responses were recorded by a storage oscilloscope (Tektronix 549) and the average current and potential by appropriate DC instruments.

Deposition was carried out at a frequency range of 1 to 10,000 Hz by square-wave pulsating current and by constant current. Pause to pulse ratio in the pulsed regime was varied from 1 to 4 with a constant pulse duration of 10 ms. Deposition by constant current was carried out at a current density of 10 mA/cm² and at an average current density of 10 mA/cm² in pulsating conditions.

The thickness of the deposit was 7.5 μm in all experiments and each presented porosity is an average value of six independent measurements. The porosity of the deposit was tested by the standard ferroxytest method⁴.

RESULTS AND DISCUSSION

Typical overpotential — time responses for different frequencies of pulsation are presented in Fig. 1. It is seen that the potential difference between pulse

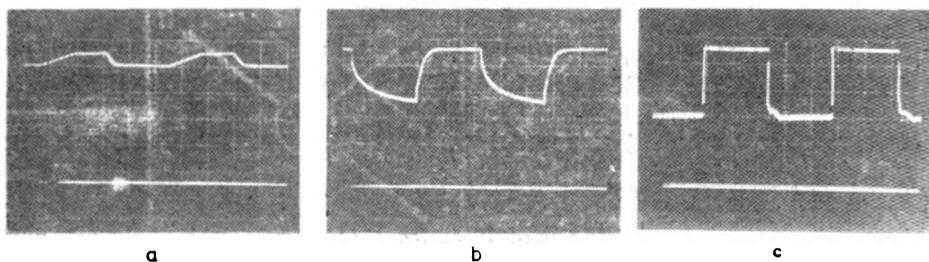


Fig. 1. Potential-time responses during pulsating current; the current amplitude is 20 mA/cm² and the pause to pulse ratio is 1:1; the reference potential is -100 mV: a) pulse duration 50 μs; X=20 μs/div; Y=0.1 V/div, b) pulse duration 5 ms; X=2 ms/div; Y=0.1 V/div, c) pulse duration 0.5 s; X=0.2 s/div; Y=0.1 V/div

and pause decreases with increasing frequency. This can be explained in the following way. At sufficiently high overpotentials one can write

$$i = C_{DL} \frac{d\eta}{dt} + i_0 \exp A\eta \quad (1)$$

for pulses and

$$0 = C_{DL} \frac{d\eta}{dt} + i_0 \exp A\eta \quad (2)$$

for pauses at potentials sufficiently different from the reversible one, as in the case of nickel deposition. Eqs 1 and 2 were solved by simulating on an analog computer⁵, while here their analytical solving will be tried.

Integration of eqs 1 and 2 gives the relationships between overpotential and time during the pulse and pause. It is easy to show that at the end of the first pulse and pause the overpotential is given by

$$\eta_{A1} = -\frac{1}{A} \ln \left[\frac{i_0}{i_A} + \exp \left(-\frac{A i_A T_t}{C_{DL}} \right) \right]$$

and

$$\eta_{P1} = -\frac{1}{A} \ln \left[\exp(-A\eta_{A1}) + \frac{i_0 A}{C_{DL}} T_P \right].$$

Subsequent integration gives

$$\eta_{An} = -\frac{1}{A} \ln \frac{i_0 + [i_A \exp(-A\eta_{0(n-1)}) - i_0] \exp \left(-\frac{A i_A T_t}{C_{DL}} \right)}{i_A}$$

$$\eta_{P_n} = -\frac{1}{A} \ln \left[\exp(-A\eta_{A_n}) + \frac{i_0 A}{C_{DL}} T_P \right]$$

for the end of the n -th pulse and pause respectively.

It is easy to show that

$$\exp(-A\eta_{A_n}) = (\alpha + \beta\gamma)(1 + \beta + \beta^2 + \dots + \beta^{n-2}) + \beta^{n-1}(\beta + \delta) \quad (3)$$

$$\text{if } \alpha = \frac{i_0}{i_A} \left[1 - \exp\left(-\frac{A i_A}{C_{DL}} T_t\right) \right], \quad \beta = \exp\left(-\frac{A i_A}{C_{DL}} T_t\right),$$

$$\gamma = i_0 A T_P / C_{DL}, \quad \text{and} \quad \delta = i_0 / i_A,$$

and in steady state conditions for $n \rightarrow \infty$

$$\exp(-A\eta_{A_n}) = (\alpha + \beta\gamma) / (1 - \beta) \quad (4)$$

and

$$\eta_{A, n \rightarrow \infty} = -\frac{1}{A} \ln [(\alpha + \beta\gamma) / (1 - \beta)], \quad (5)$$

$$\eta_{P, n \rightarrow \infty} = -\frac{1}{A} \ln [(\alpha + \gamma) / (1 - \beta)]. \quad (6)$$

It is to be noted that eqs 4—6 are valid if $\gamma \leq 1$. It means that in the case of pulsating current nickel deposition with a pause to pulse ratio of 1:1, the frequency has to be higher than 3Hz.

At sufficiently high frequencies, for $T \rightarrow 0$

$$\eta_A = \eta_P = A^{-1} \ln(i_A / 2i_0). \quad (7)$$

In this way the Faradaic current at the end of the pulse and pause has the same value. This means, that the deposition current is constant and equal to the average current, regardless of the pulsating input current:

$$i_{FA} = i_{FP} = i_A / 2 = i_{av}$$

as can be seen from eq. 7. This happens when

$$\eta_A - \eta_P = \Delta\eta = 0.$$

In Fig. 2. η_A , η_{av} , η_P and $\Delta\eta$ are presented as a function of the pulsating frequency. The full lines are calculated from eqs 5 and 6 by using the following set of physical constants obtained for this system:

$$i_0 = 10^{-5} \text{ A/cm}^2, \quad C_{DL} = 3 \times 10^{-5} \text{ F/cm}^2, \quad A = 2.303/0.120 \text{ V}^{-1}.$$

A disagreement is seen between experimental results and theory at relatively low frequencies. This is due to the fact that the potential during larger pauses does not reach a reversible value, as would be expected on the basis of the proposed

model, but some potential depending on many parameters⁶. Hence, the potential does not pulsate between η_A and η_P , but between η_A and φ . Therefore, the average overpotential is given by

$$\eta_{av} = (\eta_A + \varphi)/2 \quad (8)$$

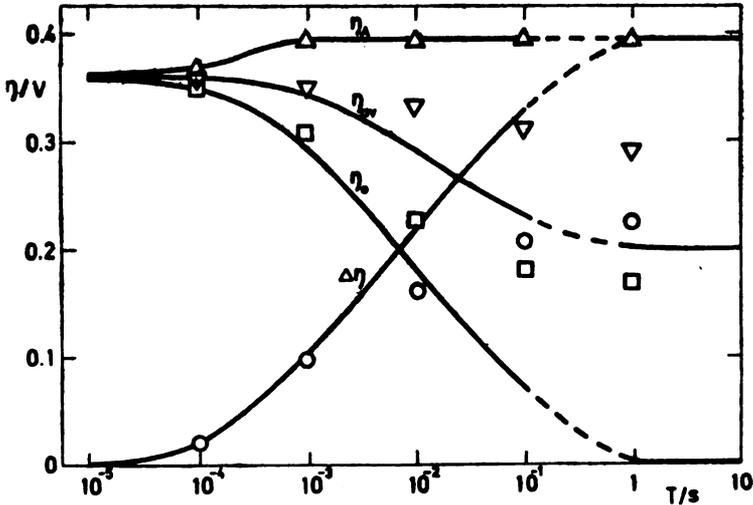


Fig. 2. Dependence of overpotential on frequency in PC nickel deposition (The full lines are calculated from eqs 5 and 6)

and φ is easily determined from η_A and η_{av} . On the other hand it is easy to show that at the end of the pause the potential is given by

$$\eta_{P,meas.} = \eta_{P,calc.} + \varphi. \quad (9)$$

In this way, using eqs 5 and 6 the calculated values are corrected and presented in Fig. 3. It is seen, that good agreement is obtained. On the basis of graphs presented in Fig. 3 it can be concluded that for $\Delta\eta \rightarrow 0$ $\eta_{av} \rightarrow \eta_{min}$, and the optimal frequency of pulsating current deposition can be found by plotting the average overpotential vs. the frequency of pulsation. This is confirmed by measuring the porosity of a 7.5 μm thick nickel deposit obtained by pulsating current at an average current density of 10 mA/cm², the pause to pulse ratio 1:1, and different frequencies. The porosity of the metal deposits as a function of the pulsating frequency is presented in Fig. 4. It is seen that the porosity at low frequencies is the same as in the case of DC deposition (in this system in DC deposition the porosity of the deposit does not depend on current density⁷).

At very high frequencies the situation is the same, but at low frequencies of 10–100 Hz where the effect of the double layer is negligible the beneficial effect of pulsation can be observed, as previously shown². It is to note there is an apparent discrepancy between these results: the effect of the frequency is explained by using relationships for activation-controlled deposition, and the effect on porosity

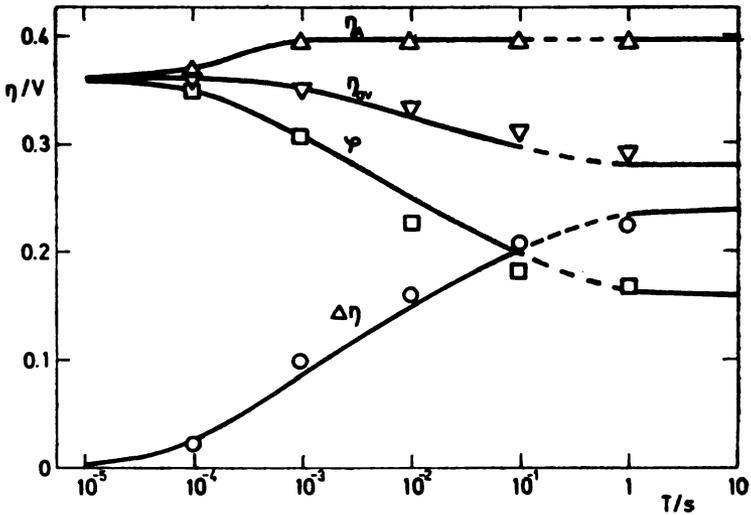


Fig. 3. Dependence of corrected overpotential on frequency in PC nickel deposition (The full lines are calculated from eqs 5, 6, 8, and 9)

using a diffusional model. This is due to the fact that the difference of surface and bulk concentrations which can be neglected in plotting Tafel lines, is sufficiently

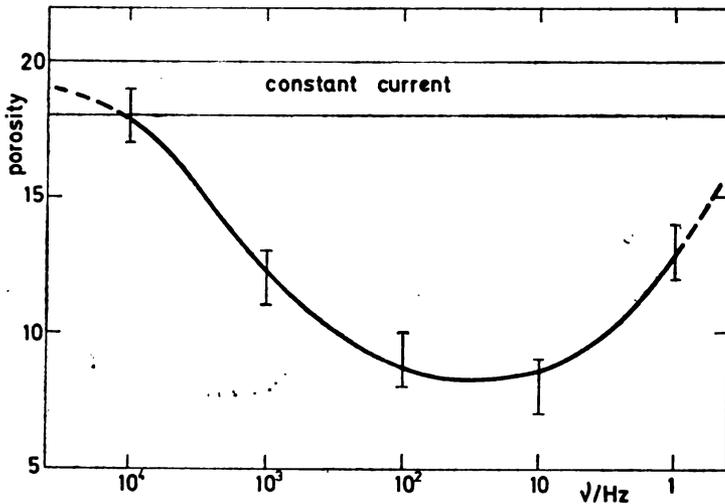


Fig. 4. Porosity of nickel deposit as a function of frequency

large to cause an effect on the porosity of nickel deposits, because of its strong dependence on the local deposit thickness.

Acknowledgement : The authors would like to thank Dr. K. Popov for helpful discussions during the preparation of this paper.

LIST OF SYMBOLS

A	$\alpha_c F/RT$ — constant
C_{DL}	double layer capacity
F	Faraday's constant
i	current density
i_{av}	amplitude current density
i_A	average current density
$i_{F,A}$	Faradaic current density
i_0	exchange current density
n	number
R	universal gas constant
T	absolute temperature, period
t	time
T_1	pulse duration
T_p	pause duration
α_c	cathodic transfer coefficient
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	parameters (see eq. 3)
Φ	open circuit potential during current pulsation
η_A	overpotential at the end of pulse
η_p	overpotential at the end of pause
η_{av}	average overpotential
$\eta_{p, meas}$	measured overpotential
$\eta_{p, calc}$	calculated overpotential

ИЗВОД

ПОРАВНАВАЈУЋИ ЕФЕКТ КАПАЦИТЕТА ДВОЈНОГ СЛОЈА ПРИ ТАЛОЖЕЊУ МЕТАЛА ПУЛСИРАЈУЋОМ СТРУЈОМ

МИОДРАГ Д. МАКСИМОВИЋ, СТРАХИЊА К. ЗЕЧЕВИЋ и БИЉАНА М. ОЦОКОЉИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд

Испитиван је поравнавајући ефект капацитета двојног слоја при таложењу никла пулсирајућом струјом. На основу предложеног математичког модела промене потенцијала током пулса и паузе, дискутован је утицај пулсирајуће струје на порозност никлене превлаке. Добијена је добра сагласност предложеног математичког модела са експерименталним резултатима.

(Примљено 19. марта 1980)

REFERENCES

1. V. V. Romanov, *Zh. Prikl. Khim.*, **34**, 2692 (1961); **36**, 1050 (1963); **36**, 1057 (1963)
2. K. I. Popov, M. D. Maksimović, B. M. Ocokoljić, B. J. Lazarević, to be published
3. N. Ibl., *Surf. Technol.*, **10**, 81 (1980)
4. JUS C. Al. 555 V — 1969
5. R. I. Gurovich, A. K. Krivtsov, *Elektrokhimiya*, **7**, 1435 (1971)
6. R. Piatti, A. J. Arvia, J. I. Podesta, *Electrochim. Acta*, **14**, 541 (1969)
7. K. I. Popov, D. N. Keča, D. A. Drašković, B. I. Vuksanović, *J. Appl. Electrochem.* **6**, 155 (1976).

MECHANISM OF STRONTIUM MICROIMPURITY SORPTION BY BARIUM CARBONATE

SLAVICA LAZIĆ, ŽIVORAD VUKOVIĆ, and IGOR V. MELIKHOV*

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O.Box 522, YU-11001 Belgrade

(Received 6 May 1980)

Strontium sorption by BaCO_3 precipitates of different ages was investigated. The sorption occurs in two stages: the first rapid stage, or adsorption, and the second slow stage, or diffusion into the crystal bulk. For the sorption exchange coefficient, K_A , a value of 3.9 ± 1.2 was obtained, while diffusion coefficients were of the order of 10^{-17} to 10^{-15} cm^2/s .

The sorption coefficient is an important parameter for the study of sorption by crystal sorbents¹. Although it depends on the characteristics of the used salt, in this particular case it does not provide sufficient information for an optimization of the sorption process, so that the sorption mechanism should be studied in greater detail².

In the present paper sorption of strontium by barium carbonate was studied and the determined kinetic and equilibrium parameters are compared with those of well examined systems³.

EXPERIMENTAL

Barium carbonate crystals used as a sorbent were synthesized under isothermal conditions, at $\text{pH} = 10$ and 25° . The addition time of equal volumes (50 ml) of the reagents, BaCl_2 and Na_2CO_3 , was less than 0.2 s.

Equivalent reagent concentrations were used, 0.01 M and an excess of Ba^{2+} was added in some of the experiments. At the same time, 1 ml of 10^{-8}M ^{133}Ba -labeled BaCl_2 , used as the crystallization rate indicator, was introduced into the solution. The change of the ^{133}Ba concentration indicates that the basic mass of BaCO_3 is transformed into a solid phase for less than 2 min. Further solidification develops at a slower rate and the solubility product is reached after 2 h.

In order to study the sorption kinetics, carrier-free ^{89}Sr was introduced as an indicator into a suspension previously aged for a different time. Its penetration into the solid phase was followed radiometrically.

A correction was not performed in spite of the Sr adsorption on glass being considerable in alkaline solutions. It was considered negligible on account of the great Ba^{2+} competition in supersaturated BaCO_3 solutions and slow adsorption kinetics.

Investigation of BaCO_3 crystals on a JEM-7 electron microscope has shown a dendritic structure and the presence of blocks which become even more evident after etching the precipitate with EDTA.

*Permanent address: Department of Chemistry, Lomonosov State University, 117234 Moscow, USSR.

In order to determine the bulk distribution of Sr, BaCO₃ crystals of different ages were dissolved layer by layer and the Sr transition into the solution was followed under experimental conditions described in refs 3 and 4.

RESULTS AND DISCUSSION

Data on the sorption kinetics show the ⁸⁹Sr penetration into the solid phase to occur in two stages. The first stage terminates for less than 2 min independent of the ageing time of the precipitate, while the second, slower stage lasts several hours whereby the transition rate depends on the ageing time of the precipitate and on the present excess of Ba²⁺. The results of some experiments are shown in Fig. 1.

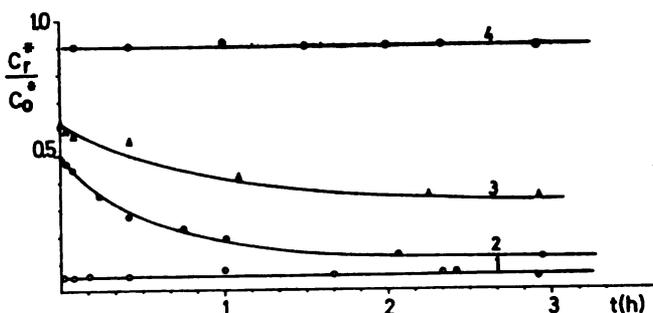


Fig. 1. Change of tracer concentration in solution during precipitation: 1) $\tau = 0$, 2) $\tau = 2$ min, 3) $\tau = 2$ h, 4) $\tau = 24$ h.

The first, adsorption stage is characterized by the surface withdrawal of the microcomponent, i.e. by ⁸⁹Sr transition into a monomolecular layer on the crystal surface. Due to a short adsorption time ($t < \text{min}$) this phase has no effect on the kinetics of the process and therefore it has been studied only from the standpoint of equilibrium characteristics.

It is assumed that the adsorption occurs by the ion exchange mechanism and the sorption exchange coefficient, K_A , was determined from the kinetic data according to the equation

$$K_A = \frac{C_0^* - \phi}{N} \frac{C_r V}{\phi}$$

where C — is the macrocomponent concentration in the solution at adsorption equilibrium, determined from the crystallization curve; V is the solution volume (100 ml); N is the mass of the macrocomponent in the molecular monolayer on the solid phase surface, determined earlier⁵; C_0^* is the initial microcomponent concentration, ϕ is the microcomponent concentration in the solution at the adsorption equilibrium, determined as a limiting value of the C_r^* concentration in the solution, $\phi = \lim C_r^*$.

Experiments performed with solutions of different composition show a dependence of the value of ϕ on the Ba²⁺ concentration in the solution. Competition

between Ba^{2+} and Sr^{2+} for a place on the crystal surface also indicates the ion exchange character of the adsorption (Table).

This assumption is proved by the K_A value obtained for different compositions of the solution. A value of 3.9 ± 1.2 was calculated on a 90% confidence level. The considerable error in the calculation is due to the small accuracy in the determination of ϕ done by graphical extrapolation.

It has been shown earlier⁵ that Ba^{2+} , participating in the fast stage of the ion exchange, is found not only on the external solid phase surface but also on the internal block surface what leads to the conclusion, taking into account the ion exchange character of the adsorption, that Sr is also adsorbed on the internal block surface.

In the second stage, Sr penetrates into the crystal bulk and its quantity in the crystal, X_v^* , is calculated as the difference between the total and adsorbed amounts of Sr in the solid phase:

$$X_v^* = X^* - K_A N C_r^* / C_r V.$$

Experimental data on the transition kinetics of ^{89}Sr into the precipitates of different ages ($\tau = 2$ min, $\tau = 2$ h) are given in Fig. 2. The limiting X_v^* value to be achieved with time is determined by the equilibrium distribution coefficient K

$$X_{v\infty}^* = K m C_{r\infty}^* / L V,$$

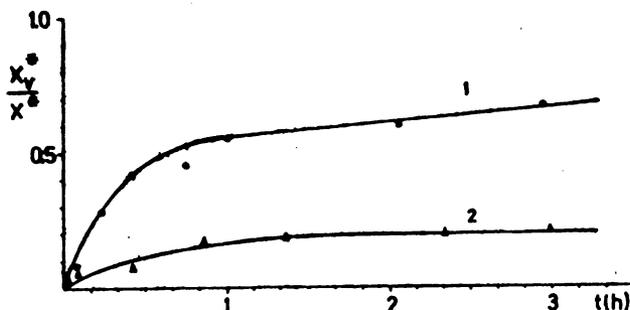


Fig. 2. Kinetics of tracer transition into the solid: 1) $\tau = 2$ min, 2) $\tau = 2$ h.

where m is the amount of BaCO_3 in the solid phase, L is the solubility of BaCO_3 , and $C_{r\infty}^*$ is the microcomponents' concentration after equilibration.

The value of the constant $K = 0.34 \pm 0.05$ was determined from the data of the ^{89}Sr distribution in newly formed precipitate ($\tau = 0$). Data on layer by layer dissolution of the precipitate show that the sorbed ^{89}Sr is rapidly and homogeneously distributed throughout the whole bulk of the newly formed precipitate. During precipitation the transition rate of ^{89}Sr into the solid phase decreases as shown in Fig. 3. It may be concluded that the diffusion is effected through the defects formed during crystallization, which later, slowly disappear during precipitation. Penetration of ^{89}Sr into the crystal bulk is not related either with Ostwald's ageing or surface recrystallization which would result in the change of the crystal form. These changes have not been observed by electron microscopy of crystals. It is

not impossible that the Sr penetration into the crystal bulk is independent of the transfer of the macrocomponent from one part of the surface to another. Without separating the diffusion from this process the kinetics of Sr transition into the solid phase bulk was characterized by the same efficiency coefficient.

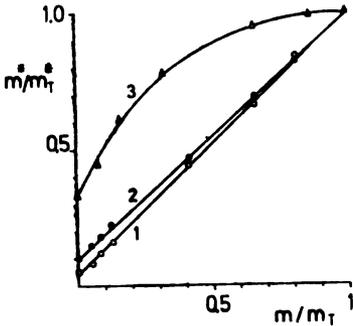


Fig. 3. Tracer distribution in the solid phase bulk: 1) $\tau = 0$, 2) $\tau = 2$ min, 3) $\tau = 2$ h. Exchange time — 40 min before dissolution.

In the calculation of the diffusion coefficient D the equation by Wilson⁶ and by Carmen and Houll⁷ for diffusion from a well mixed solution of limited volume into a group of homogeneous spherical particles of similar size was used. A half crystal block length calculated earlier ($\bar{a} = 1.2 \times 10^{-5}$ cm) was used as a characteristic diffusion length. Thus determined diffusion coefficients for precipitates of different ages are: for the newly formed precipitate, ageing time 2 min, $D = 1.02 \times 10^{-15}$ cm²/s; for the precipitate aged for 2 h, $D = 7.60 \times 10^{-17}$ cm²/s. The diffusion coefficient apparently decreases with increasing ageing time so that it becomes immeasurable at $\tau = 24$ h. An analogous change of D was observed in the study of the self-diffusion process in BaCO₃⁵ so that the same character of the change was assumed in $D = D_{\infty} + (D_0 - D_{\infty}) \exp(-\tau/\tau_0)$ whereby the diffusion coefficient after disappearance of defects was $D_{\infty} \rightarrow 0$ and the same coefficient value up to disappearance $D_0 = 1.07 \times 10^{-15}$ cm²/s. The characteristic time of disappearance is $\tau_0 = 2500$ s.

The value of τ_0 is in agreement with the one obtained in the study of self-diffusion and proves the hypothesis of the change of the diffusion coefficient

TABLE

Excess of Ba ²⁺ (%)	Precipitate ageing time prior to introduction of ⁸⁹ Sr (min)	$\phi = \lim_{t \rightarrow 0} C_r^*$	K_A
0	2	0.50	4.7
0	120	0.61	2.1
2	5	0.60	4.7
10	6	0.85	2.1
100	5	0.96	5.1

CONCLUSION

By comparing the obtained results with the literature data on BaSO₄^{3,4} it can be concluded that the mechanism of Sr capture is similar to the one of barium carbonate and sulphate. In both systems the first, fast stage of surface adsorption

is followed by a slower penetration into the crystal bulk. However, there is some difference between the values of the corresponding coefficients (K_A , K , D) of the systems in these stages. In the case of BaSO_4 both equilibrium coefficients have lower values [$K_A(\text{BaSO}_4) = (1.1 \pm 0.4) \times 10^{-2}$ and $K(\text{BaSO}_4) = (5.2 \pm 0.1) \times 10^{-4}$] but the diffusion into the crystal bulk proceeds at a higher rate $D(\text{BaSO}_4) = (10^{-14} - 10^{-15}) \text{ cm}^2/\text{s}$.

The considerable difference between the K_A coefficients is due to the Sr sorption taking place only on the external surface of BaSO_4 crystals whereas with BaCO_3 internal block surfaces are also involved.

ИЗВОД

МЕХАНИЗАМ СОРПЦИЈЕ МИКРОПРИМЕСА СТРОНЦИЈУМА БАРИЈУМ-КАРБОНАТОМ

СЛАВИЦА ЛАЗИЋ, ЖИВОРАД ВУКОВИЋ И ИГОР В. МЕЛИХОВ*

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, њ.бр. 522, 11001 Београд

Испитивана је сорпција стронцијума талозима BaCO_3 различите старости. Независно од старости талога, сорпција се одвија у две фазе: брзу фазу адсорпције и спору фазу дифузије у запремину кристала. Одређени су одговарајући параметри: коефицијент сорпционе измене $K_A = 3,9$ и коефицијенти дифузије реда $10^{-17} - 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$.

(Примљено 6. маја 1980)

REFERENCES

1. L. Berak, Activated Barium Sulphate as a Sorbent of Small Quantities of Strontium, Informační Středisko pro Jadernou Energii, Československa Akademie Věd ÚJV 1381 (1965)
2. L. Gordon, C. Reimer, and P. Burt, *Anal. Chem.*, **26**, 842 (1954)
3. I. V. Melikhov and Ž. Vuković, *Radiokhimiya*, **15**, 476 (1973)
4. I. V. Melikhov and Ž. Vuković, *J. C. S. Faraday I*, **71**, 2017 (1975)
5. S. Lazić, Ž. Vuković, I. V. Melikhov, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **45**, 85 (1980)
6. A. H. Wilson, *Phil. Mag.*, **39**, 48 (1948)
7. P. C. Carman, R. A. W. Houll, *Proc. Roy Soc. (London)*, **222A**, 109 (1954).

* Стална адреса: Државни универзитет „Ломоносов“, Хемијски факултет, 117324 Москва, СССР.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF CARBOHYDRATES AND CARBONYLS IN MIXTURES

LJUBICA R. JOSIMOVIĆ

*Laboratory of Solid State and Radiation Chemistry, The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences,
P.O.Box 522, YU-11001 Belgrade*

(Received 27 March 1980)

A spectrophotometric procedure for detection and determination of important food constituents — carbohydrates and carbonyl compounds when occurring in mixtures, was developed. For this purpose three known methods were selected, which are fairly well established for pure compounds, but little information is available when mixtures of a rather complex chemical composition, as is the case with natural products, should be analysed. In order to establish the selectivity of the methods, for a number of pure compounds absorption maxima and percentage absorptivities were determined. The procedure was checked by analysing several mixtures of known composition. It is possible to determine the total content of carbohydrates and carbonyls in mixtures with an experimental error below 10%, which is quite satisfactory since the analysed mixtures were of a complex chemical composition. The procedure could be useful, especially for the analysis of irradiated natural products, with regard to the radiation preservation of food.

The application of any radiation processing in food industry is usually preceded by detailed studies on the effect of ionizing radiation upon the chemical composition of food products. It is necessary therefore to analyse irradiated foods, to identify radiation induced compounds and to estimate their yields. While it is true that to study the radiation chemistry of foods is very difficult and complicated yet by analysing aqueous extracts of irradiated natural products useful information may be obtained. In this way radiation-induced changes of some water soluble food constituents, e.g. carbohydrates and carbonyl compounds, are observed. Especially, the determination of carbonyls is important since their formation was observed in many irradiated natural products thus raising the problem of possible toxicity. Therefore, the possibility of the determination of carbohydrates and carbonyls when occurring in mixtures was investigated. For this purpose three spectrophotometric methods were selected: with phenol for the determination of sugars¹, with 2,4-dinitrophenylhydrazine for the determination of carbonyl compounds² and with chromotropic acid for the determination of formaldehyde and formaldehyde-releasing compounds^{3,4}.

According to the investigation carried out with sugars and their methyl derivatives, oligosaccharides and polysaccharides, phenol in the presence of sulphuric acid can be used for their quantitative determination¹. The reagent is inexpensive and stable, the colour produced is permanent and it is unnecessary to pay special attention to the control of conditions. For the determination of carbonyl compounds in the presence of carbohydrates, a modified 2,4-dinitrophenylhydra-

zine method² was applied. It is based on the treatment of an unknown mixture with 2,4-dinitrophenylhydrazine under controlled conditions such that only normal carbonyl compounds react; the absorbance is measured at 515 nm (not a wavelength maximum) to completely eliminate sugar interference. The spectrophotometric determination of formaldehyde is thoroughly investigated^{3,4}. By the same procedure or through the use of higher temperatures or longer heating times, many formaldehyde-releasing compounds give purple colour and thus can be determined.

EXPERIMENTAL

A Varian 634 S spectrophotometer with 10 mm optical cells was used for absorption measurements. If not specifically stated, the procedures used were those recommended in the literature. Where possible, analytical reagent-grade chemicals were used.

RESULTS AND DISCUSSION

*Measurements of absorption spectra and determination of percentage absorptivities**

The spectrophotometric methods selected for the analysis of mixture were applied to a number of pure compounds. Whenever any compound tested was water insoluble, it was dissolved in 95% ethyl alcohol. Two procedures, 1 and 2, of the chromotropic acid method were used. In procedure 1 after adding the reagent to the test solution, the mixture was allowed to stand for 30 minutes at normal temperature, while in procedure 2, it was heated for 1 hour at 110°. Almost all carbohydrates and carbonyls investigated gave with chromotropic acid, without heating, an incomplete reaction for formaldehyde. Therefore, all of them, except formaldehyde, were treated by procedure 2 only.

Spectral data (absorption maxima and percentage absorptivities) for all compounds are listed in Table I.

From the results given in Table I, it can be seen that with phenol, besides sugars, only salicylaldehyde and glyoxal react to a greater extent. Therefore, in the analysis of mixtures attention must be paid especially to interferences caused by salicylaldehyde and glyoxal.

With 2,4-dinitrophenylhydrazine, almost all the carbonyls tested display one or two maxima in the wavelength region between 430 nm and 540 nm. Glyoxal, however, has an absorption peak at 570 nm. Although the modified 2,4-dinitrophenylhydrazine method² exploits a technique which suppresses the formation of carbohydrate 2,4-dinitrophenylhydrazones, fairly large amounts of carbohydrates would interfere.

According to results obtained with chromotropic acid, two kinds of formaldehyde-releasing compounds could be distinguished: I. Compounds such as gly-

*For the purpose of comparing results for different components in a mixture, $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ values (percentage absorptivity) are given: the values were calculated from the formula $A_m = A_{1\text{cm}}^{1\%} \cdot c \cdot l$, where A_m is the absorbance measured, l is the cell length, and c is the initial concentration in percentage by weight of substance measured.

TABLE I. Experimental data for carbonyls, carbohydrates and some other compounds

COMPOUND	FORMYL		2,4-DINITROPHENYL		CHROMOPHoric ACID		
	λ_{max} (m μ)	$A_{1\%}^{1cm}$	λ_{max} (m μ) ^a	$A_{1\%}^{1cm}$	λ_{max} (m μ)	$A_{1\%}^{1cm}$	
Formaldehyde	485	10	435	4430	1	480	3100
			540	1820		580	5630
			515	1770	2	480	3500
						580	6830
Acetaldehyde	476	110	435	6180	NEG.		
			530	3150			
			515	3080			
Propionaldehyde	480	50	430	2340	NEG.		
			530	1170			
			515	1140			
Acetophenone	440	6	460	180	NEG.		
	480	5	515	130			
Salicylaldehyde	480	710	480	2400	NEG.		
			515	1900			
Glycolal	497	350	570	8300	480	600	
			515	5000	580	330	
Glycolaldehyde	490	70	435	1160	420	900	
			540	500	480	450	
			515	480	580	380	
Acetone	NEG.		430	1270	NEG.		
			530	780			
			515	750			
Diacetyl	410	250	500	3220	480	280	
	490	190	515	3050	580	460	
Pyruvic acid	480	180	440	1760	NEG.		
			530	1060			
			515	1040			
Glyoxylic acid	NEG.		450	2550	480	240	
			515	1460	580	160	
Glyoxylic acid	NEG.		NEG.		480	1730	
					580	3520	
Glycine	NEG.		NEG.		NEG.		
Piperine	NEG.		NEG.		480	410	
					580	770	
Piperidine	NEG.		NEG.		NEG.		
Albumin bovine	NEG.		NEG.		NEG.		
Ovalbumin	490	2.8	NEG.		460	0.8	
					480	0.6	
Glucose	490	560	NEG.		420	130	
					480	100	
					580	90	
Fructose	490	790	NEG.		420	140	
					480	140	
					580	170	
Saccharose	490	690	NEG.		420	140	
					480	140	
					580	130	
Maltose	490	580	NEG.		420	120	
					480	100	
					580	90	
Starch ^b	490	460	NEG.		420	80	
					480	70	
					580	60	

^a515m - not a wavelength maximum; ^banalyzed after heating with water at 100°C

colic acid, glyoxal etc., displaying spectra identical with the spectrum of formaldehyde, with maximum absorbance ratios, $A_{580\text{nm}}/A_{480\text{nm}}$, ranging from 1.64 (diacetyl) to 2 (glycollic acid); and II. Compounds such as carbohydrates and glycolaldehyde, which have low absorptivities and spectra with maxima at 580nm, 480nm, and 420nm, of approximately the same intensities. Such spectral characteristics are usually displayed by hydroxycarbonyls of the CO—CH(OH) type.

Water soluble proteins, bovine albumin and ovalbumin were examined. Bovine albumin gave negative results tested in any of the procedures, while ovalbumin with chromotropic acid and phenol showed some absorption, since it contains a small amount of covalently bonded carbohydrates⁵. However, the measured absorptivities were very low (Table I), and could be neglected.

Analysis of mixtures

The three spectrophotometric methods used in the present work, were checked on several mixtures of known composition. The composition of the mixtures is given in Table II. The carbohydrates to carbonyls ratio (w/w) in mixtures

TABLE II. The composition of mixtures

COMPOUND	mg/100 ml of a mixture					
	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆
Formaldehyde	45	150	4.5	-	-	30
Acetaldehyde	39	97.5	3.9	3.9	3.9	-
Propionaldehyde	40	-	4.0	4.0	4.0	-
Salicylaldehyde	58	-	5.8	5.8	5.8	-
Acetophenone	52	-	5.2	5.2	5.2	-
Glycolaldehyde	60	-	6.0	6.0	-	15
Glyoxal	53	100	53.0	53.0	-	-
Acetone	39	-	3.9	3.9	3.9	-
Diacetyl	50	-	5.0	5.0	5.0	25
Glycollic acid	41	100	-	4.1	4.1	100
Glycollic acid	36	-	3.6	-	-	-
Glucose	50	50	50.0	500.0	600.0	2500
Sucrose	-	-	-	-	-	2500
Starch	-	200	-	-	-	2500
Piperine	-	100	-	-	-	100
Albumin bovine	-	250	-	-	-	-

M₁ to M₆ (Table II) was 0.10, 0.55, 0.55, 5.50, 20, and 44 respectively. Mixtures M₂ and M₃ with the same carbohydrates to carbonyls ratio of 0.55, differ in chemical composition.

By measuring the absorption spectra, information about the qualitative composition of the mixtures were obtained, and the results are summarized in Table III.

A maximum at 490nm, observed by the phenol method, is not an unambiguous proof for carbohydrates, since salicylaldehyde and glyoxal absorb in the same wavelength too. However, data obtained with chromotropic acid can help to draw a conclusion about the presence of carbohydrates. Salicylaldehyde with

chromotropic acid gives a negative result, and glyoxal does not display the absorption peak at 420nm (Table I). According to the shape and maximum absorbances ratio, A_{580nm}/A_{480nm} , of the spectrum measured with chromotropic acid, formaldehyde-releasing compounds (I) and/or (II) can be detected: a spectrum with

TABLE III. Qualitative analysis of mixtures - absorption maxima and compounds identified

MIXTURE	PHENOL	2,4-DINITROPHENYL-HYDRAZINE	CHROMOTROPIC ACID ^a	
			procedure 1	procedure 2
M ₁	490 nm; Carbohydrates (Salicyl aldehyde, Glyoxal Interfere).	540 nm, 440 nm; Carbonyls.	580 nm, 480 nm; f=1.70; CH ₂ O.	580 nm, 480 nm; f=1.66; CH ₂ O, CH ₂ O-releasing compounds (I).
M ₂	490 nm; Carbohydrates (Glyoxal Interfere).	560 nm, 435 nm; Glyoxal, Carbonyls.	580 nm, 480 nm; f=1.80; CH ₂ O.	580 nm, 480 nm; f=1.72; CH ₂ O, CH ₂ O-releasing compounds (I).
M ₃	490 nm; Carbohydrates (Glyoxal, salicyl aldehyde Interfere).	570 nm, 435 nm-shoulder; Glyoxal; Carbonyls Indicated.	580 nm, 480 nm; f=1.80; CH ₂ O.	580 nm, 480 nm, 420 nm(weak); f=1.71; CH ₂ O, CH ₂ O-releasing compounds (I,II), (II)-Indicated.
M ₄	490 nm; Carbohydrates.	570 nm, 435 nm-shoulder; Glyoxal; Carbonyls -Indicated.		580 nm, 480 nm, 420 nm; f=0.98; CH ₂ O-releasing compounds (I,II); (II)-In Excess.
M ₅	490 nm; Carbohydrates.	530 nm, 435 nm; Carbonyls.		580 nm, 480 nm, 420 nm; f=0.82; CH ₂ O-releasing compounds (II).
M ₆	490 nm; Carbohydrates.	530 nm-shoulder, 440 nm; Carbonyls Indicated (Carbohydrates Interfere).	580 nm, 480 nm, 420 nm (weak); f=1.49; CH ₂ O; CH ₂ O-releasing compounds (II)-Indicated.	580 nm, 480 nm, 420 nm; f=1.06; CH ₂ O-releasing compounds (I,II); (II)-In Excess.

^a f = A_{580nm} / A_{480nm}

maxima at 580nm and 480nm and $A_{580nm}/A_{480} > 1.60$ is proof that formaldehyde — releasing compounds (I) are present; a spectrum with absorption peaks at 580nm, 480nm and 420nm and $A_{580nm}/A_{480nm} \simeq 1$ shows that hydroxycarbonyls are in excess, and with $A_{580nm}/A_{480nm} < 1$ hydroxycarbonyls are seen only. With 2,4-dinitrophenylhydrazine, if glyoxal is in excess, the maximum at 530nm due to other carbonyls could not be seen, and at 435nm a shoulder appeared. On the other hand, if carbohydrates are in excess a shoulder at 530nm was observed.

Taking into account data obtained by measuring absorption spectra, it is possible to evaluate the total content of carbohydrates and carbonyl compounds in the mixtures. Quite reliable results were obtained when carbohydrates, measured with phenol, were calculated as glucose and carbonyls, measured with 2,4-dinitrophenylhydrazine, by the mean value of absorptivities at 515nm, of all carbonyls listed in Table I. If glyoxal is in excess, and its concentration is determined separately, it is better to calculate the content of the remaining carbonyls by the mean value of the absorptivities at 430nm—440nm.

An attempt was made to evaluate the content of formaldehyde — releasing compounds, but no satisfactory results were obtained. Results presented in Table I as well as data from the literature⁴ show that many different compounds react with chromotropic acid, especially under heating. Some of them have high absorptivities, while many others, although they develop the characteristic purple colour have rather low absorptivities. Furthermore, there are compounds such as salicylaldehyde, propionaldehyde etc., which develop a yellow colour. Essentially they give negative results but would interfere if present in large amounts.

In some cases it was possible to determine the concentration of formaldehyde and glyoxal: formaldehyde by procedure 1 of the chromotropic acid method, and

glyoxal with 2,4-dinitrophenylhydrazine. Piperine, since it is almost insoluble in water can be determined from an alcohol solution. Therefore, the residue after dissolving the mixture in water, was treated with ethanol and the piperine measured with chromotropic acid or by its ultraviolet absorption at 345nm⁶. In order to determine the starch content the residue was heated at 100° with water for at least 2 hours. The aqueous extract thus obtained was analysed with phenol.

Experimental results obtained by quantitative analysis of the mixtures are presented in Table IV. It can be seen that with 2,4-dinitrophenylhydrazine, fairly

TABLE IV. Quantitative analysis of mixtures

MIXTURE	MILLIGRAMS PER 100 ml OF A MIXTURE									
	CARBOHYDRATES ^a		CARBONYLS		FORMALDEHYDE		GLYOXAL		PIPERINE	
	added	found ^b	added	found ^b	added	found ^b	added	found ^b	added	found ^b
M ₁	50	c	477	450 ^d (- 6%)	45	41(-10%)	-	-	100	92(-9%)
M ₂	290	236 ^d (-54)	447	417 ^e (- 7%)	150	168(+12%)	100	112(+12%)	-	-
M ₃	50	c	36	35 ^f (- 9%)	4.5	4.7(+ 4%)	53	49(- 8%)	-	-
M ₄	300	470(-64)	36	35 ^f (- 9%)	-	-	53	57(- 7%)	-	-
M ₅	600	550(-9%)	32	30 ^g (- 7%)	-	-	-	-	-	-
M ₆	7500	7130(-54)	170	154 ^h (-10%)	30	g	-	-	100	93(-7%)

^acalculated as glucose; ^bpercentage error is given as a mean value for at least 3 determinations; ^csalicyl aldehyde and glyoxal interfere; ^dcorrected for glyoxal content-found, i.e. 236-350-112; ^ecalculated by $A_{1cm}^{515} = 1870$ (mean value at 515m); ^fcalculated by $A_{1cm}^{430} = 2860$ (mean value at 430m-440m); ^gcarbohydrates interfere.

good results were obtained in almost all the mixtures. On the other hand, the phenol method applied to mixtures containing approximately equal amounts of salicylaldehyde, glyoxal, and glucose gave less satisfactory results. However, with regard to the analysis of irradiated natural products it is not so important, since most foods contain more carbohydrates than carbonyls.

For a detailed analysis of an irradiated natural product, i.e. to identify and determine each radiation-induced product separately, other methods (paper, thin-layer, and gas chromatography, high pressure liquid chromatography, mass spectrometry etc.) must be employed. On the other hand, due to the complexity of the chemical composition of foodstuffs and the large number of possible radiolysis products formed in exceedingly low yields, the task of preparing a complete inventory is virtually impossible. It seemed, therefore, appropriate to try to develop a procedure for following the changes of some food constituents under irradiation. Data obtained in this way might be a suitable basis to reduce the number of more complicated and time consuming analyses. The three spectrophotometric methods used, appeared to be most suitable for simultaneous determinations of carbohydrates and carbonyls when occurring in mixtures with some other compounds. Especially, the modified 2,4-dinitrophenylhydrazine method² since it exploits a technique which suppresses the formation of carbohydrate 2,4-dinitrophenylhydrazones.

The selected methods are fairly well established for pure compounds, but little information is available when mixtures of a rather complex chemical compo-

sition, as is the case with many natural products, should be analysed. Therefore the procedure was checked on mixtures which contained a number of different carbohydrates and carbonyl compounds (Table II). Under such conditions the estimation of measured contents with an experimental error better than $\pm 10\%$ is quite satisfactory. It is obvious, however, that the suggested way of expressing the results can not be used in every case since it depends on the composition of the mixtures. But according to results obtained by analysing six mixtures of different carbohydrates to carbonyls ratios, it was reasonable to expect that the procedure described could be successfully applied to irradiated natural products. Actually, by using it to study radiation-induced changes in the chemical composition of spices, quite reliable results were obtained^{7,8}.

ИЗВОД

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ УГЉЕНИХ ХИДРАТА И
КАРБОНИЛНИХ ЈЕДИЊЕЊА У СМЕШАМА

ЉУБИЦА Р. ЈОСИМОВИЋ

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

Користећи три, у литератури познате, спектрофотометријске методе, разрађен је поступак за детекцију и одређивање важних састојака хране — угљених хидрата и карбонилних једињења у смешама. Одабране методе су добро разрађене за чиста једињења, међутим за анализу смеша сложеног хемијског састава, какви су многи природни производи, у литератури има мало података. Да се утврди селективност метода, максимуми апсорпције и процентне апсорптивности су одређени за већи број чистих једињења. Поступак је проверен анализирањем неколико смеша познатог састава. Укупан садржај угљених хидрата и карбонилних једињења у смешама се може одређивати са експерименталном грешком бољом од $\pm 10\%$, што је с обзиром на сложен хемијски састав анализираних смеша сасвим задовољавајуће. У вези са применом јонизујуће радијације у прехранбеној индустрији, поступак се може успешно користити за анализу озрачених природних производа.

(Примљено 27. марта 1980)

REFERENCES

1. M. Dubois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers, F. Smith, *Anal. Chem.*, **28**, 350 (1956)
2. E. B. Sanders, J. Schubert, *Ibid.*, **43**, 59 (1971)
3. B. West, P. Sen, *Z. Anal. Chem.*, **153**, 177 (1956)
4. E. Sawicki, T. R. Hauser, S. McPherson, *Anal. Chem.*, **34**, 1460 (1962)
5. B. B. A. Library, „*Glycoproteins, Their Composition, Structure and Function*“, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1966
6. Ya. Meerov, A. N. Katynzhanskaya, *Khim. Priv. Soed.*, **2**, 184 (1973)
7. Lj. Josimović, P. Premović, *Bull. de l'Acad. Serbe des Sci. et Arts, Classe des Sci. mathem. natur.*, Vol. LXI, **17**, 103 (1978)
8. Lj. Josimović, to be published.

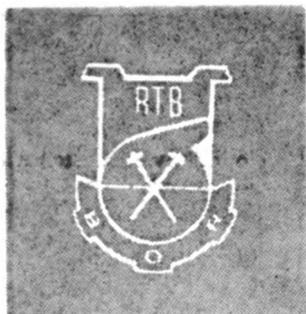
ERRATUM

In the paper „The vibrational spectrum of liquid carbon tetrachloride” by S. R. Stojković and S. V. Ribnikar, Vol. 45, No. 3 (1980), page 35, the following addition should be made in Table III:

line 5: -2.8 should read $-2.8 - g_{44}$

line 12: -4.2_5 should read $-4.2_5 - g_{33}$

line 13: -3.6 should read $-3.6 - g_{34}$



RO TOPIONICE I RAFINACIJE BAKRA BOR

OOOUR Elektroliza

YU-19210 Bor

Зегуђења њлементних мейала

Злајно (III)-хлорид



Мол.теж. 303,33

Садржај злата 65%

Други метали 0,02% макс.

Грамско паковање у евакуисаним тамним ампулама

Злајна киселина

[хидроген-тетрахлороаурат (III)-тетрахидрат]



Мол.теж. 411,85

Садржај злата 48%

Грамско паковање у евакуисаним тамним ампулама

Калијум-дицијаноаурај



Мол.теж. 288,10

Садржај злата 68% мин.

Паковање у стакленим или пластичним боцама у количинама од 500 и 1000 g

Платина-хлорид



Мол.теж. 336,90

Садржај платине око 79%, што одговара стандардима YMC Precious Metal Chemicals

Паковање у тамним стакленим ампулама са 10 и 25 g

Паладијум-хлорид



Мол.теж. 177,31

Садржај Pd 59%, што одговара DIN стандарду

Паковање у евакуисаним, тамним стакленим ампулама са 10 и 25 g

Salts of precious metals

Gold(III) chloride



Mol. wt. 303.33

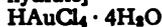
Gold content 65%

Other metals 0.02% max.

Packed in gramme lots in vacuum sealed dark ampoules

Auric acid

[hydrogen tetrachloroaurate(III) tetrahydrate]



Mol. wt. 411.85

Gold content 48%

Packed in gramme lots in vacuum sealed dark ampoules

Potassium dicyanoaurate



Mol. wt. 288.10

Gold content 68% min.

Packed in glass or plastic jars with 500g or 1000 g

Platinum(IV) chloride



Mol.wt. 336.90

Platinum content approx. 79%, meeting the standards of YMC Precious Metal Chemicals

Packed in dark glass ampoules contg. 10g and 25g

Palladium chloride



Mol.wt. 177.31

Palladium content 59%, which meets the DIN standards

Packed in vacuum sealed dark glass ampoules contg. 10g and 25g

*Сребро-нитрат*AgNO₃

Мол.теж. 169,87

Чистоћа:

— puriss., 99,0% Ag

— pro analysi, 99,77% Ag

Паковање:

— puriss. у пластичним врећама од 1, 3 и 5 kg

— p.a. у пластичним теглицама од 100 g

Сребро-цијанид

(калцијум-дицијаноаргентат)

KAg(CN)₂

Мол.теж. 199,00

Садржај сребра 53% мин.

Паковање у стакленим или пластичним боцама од 500 и 1000 g

*Сребро-сулфат*Ag₂SO₄

Мол.теж. 311,80

Чистоћа: 99,5% Ag мин.

Паковање у тамним теглама од 100 g

*Сребро-оксид*Ag₂O

Мол.теж. 231,74

Садржај сребра 92% мин.

Паковање у тамним стакленим теглицама са 100 g

Сребро-хлорид

AgCl

Мол.теж. 143,32

Садржај сребра 74,1 мин.

Паковање у тамним стакленим теглицама са 100 g

*Сребро-ацетат*AgC₂H₃O₂

Мол.теж. 166,92

Чистоћа 98,5% мин.

Паковање у тамним стакленим теглицама од 25 и 100 g

Сребро-јодид

AgI

Мол.теж. 234,77

Чистоћа 98,0% мин.

Гранулација испод 250 μm

Паковање у тамним теглицама са 500 g или у полиетиленским врећицама

*Детаљније информације могу се добити по захтеву**Silver nitrate*AgNO₃

Mol.wt. 169.87

Purity grades:

— puriss., 99.0% Ag

— pro analysi, 99.77% Ag

Packing:

— puriss. grade in plastic bags of 1, 3, and 5 kg

— p.a. grade in plastic jars with 100g

Silver cyanide

(potassium dicyanoargentate)

KAg(CN)₂

Mol.wt. 199.00

Silver content 53 min.

Packed in glass or plastic jars contg. 500g and 1000g

*Silver sulphate*Ag₂SO₄

Mol.wt. 311.80

Purity: 99.5% Ag min.

Packed in dark jars of 100g

*Silver oxide*Ag₂O

Mol.wt. 231.74

Silver content 92% min.

Packed in dark glass jars with 100 g

Silver chloride

AgCl

Mol.wt. 143.32

Silver content 74.1% min.

Packed in dark glass jars with 100 g

*Silver acetate*AgC₂H₃O₂

Mol.wt. 166.92

Purity 98.5% min.

Packed in dark glass jars contg. 25g and 100g

Silver iodide

AgI

Mol.wt. 234.77

Purity 98.0% AgI min.

Grain size below 250 μm

Packing in dark glass jars with 500g or in polythene bags

More detailed informations available on request

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 Хемичког друштва Београд“ публикује ежесечно стaтје из области теоретичкој и прикладној хемии на енглијском, немечком, руском, сербско-хорватском и француском јазыцима. Рукописи стaтјеј просим направљати по следуюћему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемиију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Југославија.

Стојаност годовой подписки 50 доллaров США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплатa осущестлвляеся 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, 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. SUNKO, P. TRPINAC, D. VITOROVIĆ et V. VUKANOVIĆ

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAAL, S. KONČAR-
ĐURĐEVIĆ, LJ. LÖRENC, U. MIĆO, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ
M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENČ-POPOVIĆ, A. TOLIĆ,
V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

Editeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnegie, B. p. 462, YU-11001 Belgrade

САДРЖАЈ

<i>Л. А. Грибов</i> : О неким могућностима квантитативних израчунавања вибрационих и електронско-вибрационих спектра вишсатомских молекула и полимера (Преглед)	221
* <i>М. Басић</i> , <i>Љ. Басић</i> и <i>Ј. А. Јовановић</i> : 4-Метилстероли и алифатични алкохоли неких биљних уља	251
* <i>М. Радојковић—Величковић</i> , <i>М. Мишић—Вуковић</i> и <i>Б. М. Димитријевић</i> : Реактивност диазолкарбонских киселина. Кинетика и механизам реакције диазодифенилметана са диазолкарбонским киселинама у диметилфлормамиду и етанолу	261
* <i>М. Лаћан</i> , <i>М. Чаџић</i> , <i>Љ. Векић</i> и <i>Ч. Кочић</i> : Синтеза 7-хидрокси-3-алкилбензпирано-[3,4-d]-изооксазол-4-она и 3-(2-амино-5-алкилтиазол-4-ил)-4,7-дихидроксикумарина	267
<i>З. Петровић</i> и <i>Ц. Мешић</i> : Карактеризација епокси-смола реолошким мерењима	273
* <i>В. М. Пејковић</i> : Термодинамика екстракције уранил-нитрата са три- <i>n</i> -бутил-фосфатом	281
* <i>М. Д. Максимовић</i> , <i>С. К. Зећевић</i> и <i>Б. М. Оцокољић</i> : Поравнавајући ефекат капацитета двојног слоја при таложењу метала пулсирајућом струјом	289
* <i>С. Лазић</i> , <i>Ж. Вуковић</i> и <i>И. В. Мелихов</i> : Механизам сорпције микропримеса стронцијума баријум-карбонатом	295
* <i>Љ. Р. Јосимовић</i> : Спектрофотометријско одређивање угљених хидрата и карбонилних једињења у смешама	301
*Исправка	309

*На страном језику

CONTENTS

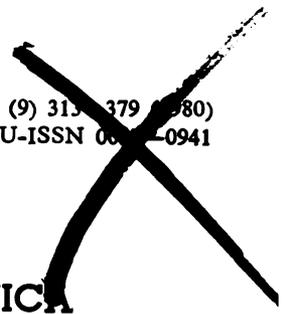
* <i>L. A. Gribov</i> : Possibilities of quantitative calculation of vibrational and electronic-vibrational spectra of polyatomic molecules and polymers (Review)	221
<i>M. Bastić, Lj. Bastić</i> , and <i>J. A. Jovanović</i> : 4-Methylsterols and aliphatic alcohols in some vegetable oils	251
<i>M. Radojković—Veličković</i> , <i>M. Mišić—Vuković</i> , and <i>Đ. M. Dimitrijević</i> : Reactivity of diazole carboxylic acids. Kinetics and mechanism of the reaction of diazodiphenylmethane with diazole carboxylic acids in dimethylformamide and ethanol	261
<i>M. Latan, M. Čačić, Lj. Vekić</i> , and <i>Č. Kokić</i> : Syntheses of 7-hydroxy-3-alkylbenzpyrano-[3,4-d]-isoxazol-4-one and 3-(2-amino-5-alkylthiazol-4-yl)-4,7-dihydroxycoumarin	267
* <i>Z. Petrović</i> and <i>Dž. Mešić</i> : Characterization of epoxy resins by rheological measurements	273
<i>Dj. M. Petković</i> : Thermodynamics of extraction of uranyl nitrate with tri- <i>n</i> -butyl phosphate	281
<i>M. D. Maksimović, S. K. Zečević</i> , and <i>B. M. Ocokoljić</i> : The smearing effect of double layer capacity in pulsating metal electrodeposition	289
<i>S. Lazić, Ž. Vuković</i> , and <i>I. V. Melikhov</i> : Mechanism of strontium microimpurity sorption by barium carbonate	295
<i>Lj. R. Josimović</i> : Spectrophotometric determination of carbohydrates and carbonyls in mixtures	301
Erratum	309

*In Serbo-Croatian with English abstracts

.Sci.

7

GHDBAX 45 (9) 313-379 (1980)
YU-ISSN 0013-3091



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

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

КЊИГА 45 VOLUME

СВЕСКА 9 NO



**БЕОГРАД
1980**

PHYSICAL SCIENCE

APR 6 1981

LIBRARY

Гласник Хемијској друштва Београд је иласило Српској хемијској друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитетској 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 Хемијског друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 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, В. СТЕФАНОВИЋ,
М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРИПАЊАЦ 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. ШЕЂЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11001 Београд

In memoriam

Проф. др БОЖО ТЕЖАК, 1907—1980

Шеснаестог маја ове године у Загребу је напрасно преминуо проф. др Божо Тежак, пензионисани професор физичке хемије Природословно-математичког факултета, директор Рефералног центра Свеучилишта у Загребу, председник Асоцијације научних унија Југославије, уредник часописа *Croatica Chemica Acta*...

Рођен је 1907. године у Вараждину. Ту је завршио основну и средњу школу. У раздобљу 1926—1930. студирао је на Свеучилишту у Загребу, на Техничком факултету — Хемијски одсек. Потом је једно време на специјализацији на Универзитету у Лондону. У Војно-техничком заводу Обилићево, Крушевац, радио од 1932. до 1936. године. Потом мења места службовања, градски је помоћни инжењер Загреба, управитељ погона плинаре у Загребу, управитељ Школе за цивилну заштиту, хемичар Градске хемијске лабораторије у Загребу, а 1945. бива изабран за доцента за предмет физичка хемија на Фармацеутском факултету у Загребу. Следеће године брани докторат на Универзитету у Љубљани и бива изабран за ванредног професора за физичку хемију Природословно-математичког факултета у Загребу, чији је један од суоснивача. За редовног професора изабран је 1952. Декан ПМФ био је 1953. и 1954. године. Почев од 1972. је и директор Рефералног центра Свеучилишта у Загребу. У периоду 1954—1967. био је прочелник физичкохемијске групе института „Руђер Бошковић“ у Загребу.

Проф. Тежак је имао и низ значајних друштвених функција, од којих ћемо поменути само неке. Био је секретар, и председник Хрватског хемијског друштва, потпредседник и председник Уније хемијских друштава Југославије (од 1970. почасни председник), члан бројних међународних удружења итд. Члан је Српског хемијског друштва од 1931. године.

Научна и стручна активност проф. Тежака била је изузетно плодна, што се огледа у списку од око 300 публикација. У свом научном раду бавио се претежно неорганском колоидном хемијом, појавама таложења и коагулације, где је дошао до низа оригиналних открића. Поставио је и теорију коагулације и структуре граница фаза, названу меторика. Педесетак његових ученика и сарадника сврстава се у „загребачку школу колоидне хемије“, познату далеко ван граница наше земље.

Упоредо са радом у области физичке хемије, преокупација проф. Тежака била је и информатика, уочавајући ванредну важност преношења и доступности данас огромно нарасле количине научних сазнања. Заслуга за оснивање Рефералног центра Свеучилишта у Загребу, јединственог центра научне информатике у нашој земљи, понајвише је његова заслуга. Из ове је области и један број његових научних и стручних радова.

Као уредник часописа Хрватског хемијског друштва, од 1953. године до краја, прво *Архива за хемију*, од кога је настала *Croatica Chemica Acta*, успео је да овај часопис уведе међу међународно признате публикације, без сумње до најреномиранијег хемијског часописа у нашој земљи.

Поред овог часописа, у заслуге проф. Тежака може се приписати и покретање (а често и уређивање) часописа *Свеучилишни вјесник*, *Универзитет данас*, *Informatologia Yugoslavica*, *Collectanea Chemica Yugoslavica* и др. Такође је значајан његов допринос оснивању „Интернационалне сталне изложбе публикација“ у Загребу, јединствене институције у свету, која данас располаже завидним бројем публикација најразличитијих струка. Био је иницијатор оснивања а касније и председник Савета Техничког музеја СР Хрватске.

Надасве активни, предузимљиви и упорни проф. Тежак наилазио је понекад — није ни чудо — на отпоре средине која га није увек схватала. Неке акције нису до краја довршене јер су по свој прилици нове идеје постајале јаче од претходних. Ипак, резултатима његовог рада могли би се мирно изједначити збирни ефекти десетка његових колега — савременика. Неисцрпна енергија, живост духа и креативност су међу осталим одлике проф. Тежака, које га нису напуштале до последњег дана. Својим деловањем оставио је снажан печат на развоју хемијских наука и информатике не само у свом граду Загребу. Његова ширина погледа, хуманизам и потпуна преданост својим идејама остаће у светлој успомени свима који су са њиме долазили у додир, сарађивали са њиме, или учили од њега.

С. В. Рибникар

THE OXIDATIVE DECARBOXYLATION OF THE DIASTEREOISOMERIC
4-*tert*-BUTYL-1-PHENYL-1-CYCLOHEXANECARBOXYLIC ACIDS BY
MEANS OF LEAD TETRAACETATE*

MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ**, VLADIMIR ANDREJEVIĆ

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

and

ALEKSANDAR V. TEODOROVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, Svetozar Marković University, Kragujevac

(Received 11 July 1980)

In the lead tetraacetate oxidation of the diastereomeric 4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanecarboxylic acids (*cis*-Ia and *trans*-Ia), the decarboxylation products obtained, i.e. 4-*tert*-butyl-1-phenyl-1-cyclohexene (IIa) and *cis*- and *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexyl acetate (IIIa), are mainly formed from the 4-*tert*-butyl-1-phenyl-1-cyclohexyl cation intermediate IVCa (and possibly, in part, from the carbon radical precursor IVRa), whereby the *cis/trans* ratio of the diastereomeric fragmentation acetate (IIIa) does not depend on the stereochemistry (*cis* or *trans*) of the starting acid (Ia) and on the reaction conditions used, but is determined by steric interactions and torsional strain factors in the process of acetoxy ligand transfer.

The oxidative decarboxylations of saturated carboxylic acids, RCOOH, with lead tetraacetate (under thermal or photolytic conditions, in different solvents, without or in the presence of catalysts and additives) have been the subject of numerous studies²⁻⁷, which have shown that the major fragmentation products obtained in these oxidations were, usually, esters (i.e. acetates, ROAc, and carboxylates, ROCOR) and olefins, R(-H), in addition to saturated hydrocarbons,

*Part 42 in the series „Reactions with lead tetraacetate”; for Part 41 see reference 1. Communication III on „The stereochemistry of fragmentation products formed in the lead tetraacetate and related oxidations of alcohols and carboxylic acids”; for Communication II see reference 2.

**Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

RH, and phenylalkanes, RPh (when benzene was used as solvent). Moreover, it was established that all these decarboxylation products are derived from the initial carbon radical fragment R· (which is generated in a free-radical chain process) and the corresponding, subsequently formed (by one-electron oxidation), carbocation R⁺ 2-5, whereby the relative product distribution is dependent on structural features of the starting acid and on reaction conditions²⁻⁷. The stereochemistry of the substitution fragmentation products (i.e. esters, ROAc and ROCOR, and phenylalkanes, RPh), was investigated in a number of cases²⁻⁵, and particularly in the lead tetraacetate decarboxylation of the diastereomeric 4-*tert*-butylcyclohexanecarboxylic acids (*cis*-Ib and *trans*-Ib)^{2,5,7}.

In order to obtain a better insight into the mechanism and particularly the stereochemical course of the lead tetraacetate decarboxylation of carboxylic acids, we have now studied the oxidative action of this reagent, under various reaction conditions, on *cis*- and *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanecarboxylic acid (*cis*-Ia and *trans*-Ia). The results obtained are given in Table I, and the products isolated are shown in Scheme 1, which also illustrates the possible pathways leading to the formation of these products.

TABLE I. Fragmentation products (Scheme 1) obtained in the lead tetraacetate oxidative decarboxylation of *cis*- and *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanecarboxylic acid (*cis*-Ia and *trans*-Ia)

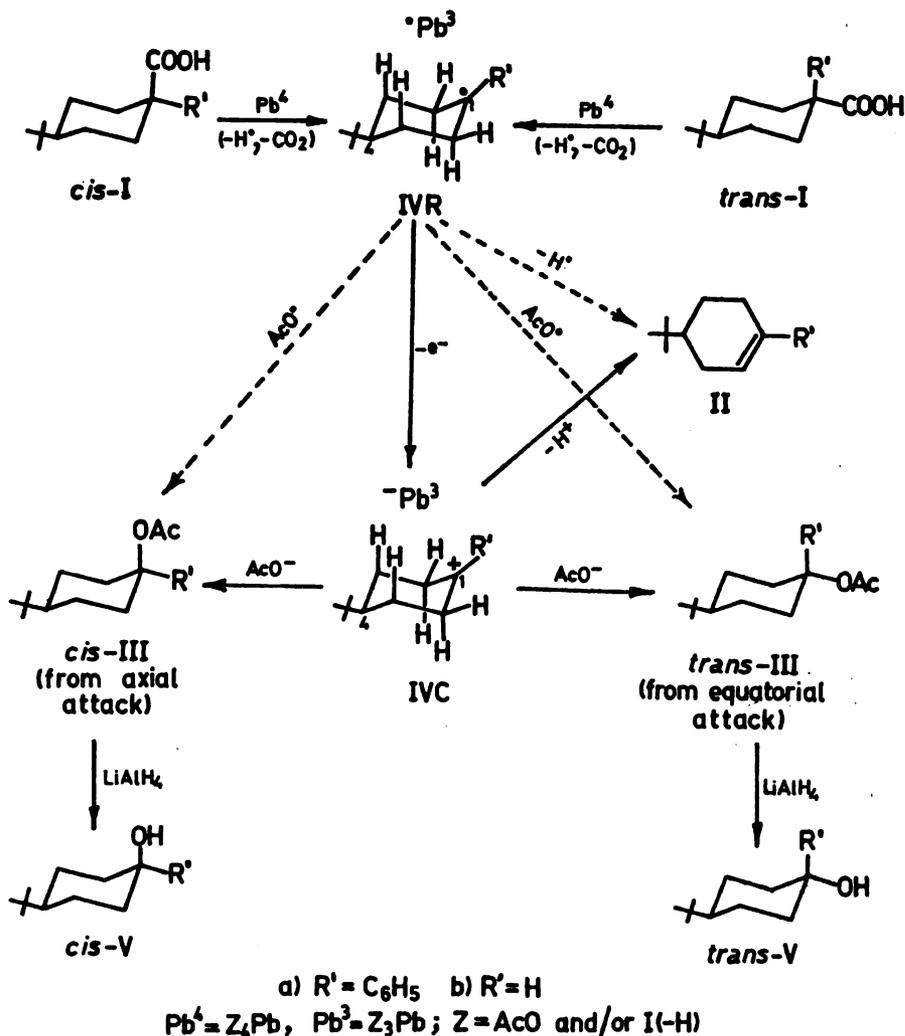
Run	Acid Ia	Reaction conditions in benzene, N ₂ (molar ratio: acid Ia/Pb(OAc) ₄ and additive	Fragmentation products, yields and dia- stereomeric ratios ^{a,b}	
			Olefin IIa (%)	Acetate IIIa (%) (<i>cis/trans</i>) ^c
<i>Thermal (80°)</i>				
1a	<i>cis</i>	(1:1), —	25.5	40 (29:71)
2a	<i>trans</i>	(1:1), —	26.5	40 (29:71)
3a	<i>cis</i>	(1:1)+pyridine (1.2 mol-equiv.)	24.5	45.5 (27:73)
5a	<i>cis</i>	(1:1)+pyridine (10 mol-equiv.)	44.5	31 (28:72)
6a	<i>trans</i>	(1:1)+pyridine (10 mol-equiv.)	45	30 (28:72)
<i>UV-Photolytic (20°)</i>				
7a	<i>cis</i>	(1:1), —	23.5	50 (29:71)
8a	<i>trans</i>	(1:1), —	24.5	49 (29:71)

a) Yields (in mole %) refer to products obtained from the reaction mixture either by preparative thin layer chromatography or, upon lithium aluminium hydride reduction, by column chromatography, whereby the *cis/trans* composition of acetate IIIa was determined by NMR spectroscopy, in the first case, and by isolating the corresponding alcohols, i.e. *cis*- and *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanol (Va), in the second case. It was shown, in separate experiments, that these alcohols (Va), when treated with lithium aluminium hydride, did not undergo configurational equilibration or conversion to olefin IIa.

b) In addition to olefin (IIa) and acetates (IIIa), a very small amount (1—1.5%) of fragmentation carboxylate esters, i.e. the diastereomeric 4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexyl 4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanecarboxylates (see VIa in Scheme 2), was apparently also formed, as deduced from the presence of *cis*- or *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanemethanol (VIIa, Scheme 2) in the reaction mixture after lithium aluminium hydride reduction.

c) *cis*= axial acetate, *trans*= equatorial acetate.

As can be seen from Table I, and in accordance with the behaviour of other tertiary α -aralkyl-carboxylic acids^{3,4}, acid Ia, either *cis* or *trans*, always afforded a mixture of fragmentation olefin (elimination product), i.e. 4-*tert*-butyl-1-phenyl-1-cyclohexene (IIa), and diastereomeric fragmentation acetates (substitution products), i.e. *cis*- and *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexyl acetate (*cis*-IIIa and *trans*-IIIa)*. In all the studied reactions the yield of olefin IIa was practically the same (23.5—26.5%) and that of the acetates IIIa did not vary much (40—50%), except when an excess of pyridine was used as additive (runs 5a and 6a), in which



Scheme 1

*For other, minor decarboxylation products, see footnote b) in Table I and text below.

case the yield of olefin IIa increased to over 44% and that of the acetate IIIa dropped to about 30%, probably because the presence of the base assists proton elimination from the intermediate carbocation IVCa (Scheme 1). Similar results were observed in the lead tetraacetate decarboxylation of *cis*- and *trans*-4-*tert*-butylcyclohexanecarboxylic acid (*cis*-Ib and *trans*-Ib)^{2,5,7}, as shown, for comparison purposes, in Table II.

TABLE II. Fragmentation olefin and acetates (Scheme 1) obtained in the lead tetraacetate decarboxylation of *cis*- and *trans*-4-*tert*-butylcyclohexanecarboxylic acid (*cis*-Ib and *trans*-Ib)^{2,5}

Run	Acid Ib	Reaction conditions in benzene, N ₂ (molar ratio: acid Ib/Pb(OAc) ₄) and additive	Fragmentation products, yields and diastereomeric ratios ^{a,b}	
			Olefin IIb (%)	Acetate IIIb (%) (<i>cis/trans</i>) ^c
<i>Thermal (80°)</i>				
1b	<i>cis</i>	(1:1), —	34	35 (53:47)
2b	<i>trans</i>	(1:1), —	31	43 (52:48)
3b	<i>cis</i> ⁷	(1:1.3) + pyridine (1.2 mol-equiv.)	38	57 (53:47)
4b	<i>trans</i> ⁷	(1:1.3) + pyridine (1.2 mol-equiv.)	30	63 (53:47)
5b	<i>cis</i>	(4:1) + pyridine (32 mol-equiv.)	44	14 (28:72)
<i>UV-Photolytic (20°)</i>				
7b	<i>cis</i>	(2:1), —	25	30 (28:72)
8b	<i>trans</i>	(2:1), —	22	34 (29:71)

a) Yields (in mole %) were calculated from analytical gas-chromatograms^{5,7}.

b) Other products obtained in these reactions, i.e. *tert*-butylcyclohexane (4—8%), the diastereomeric 4-*tert*-butylcyclohexyl 4-*tert*-butylcyclohexanecarboxylates (3—5.5%), the diastereomeric 4-*tert*-butyl-1-phenylcyclohexanes (7.5—15.5%), and other minor products, were described previously^{2,5}. These products are not mentioned in reference 7, so that, probably, the yields of IIb and particularly IIIb in runs 3b and 4b are too high.

c) *cis* = axial acetate, *trans* = equatorial acetate.

From Table I it follows that the (kinetic) *cis/trans* (i.e. axial/equatorial)* ratio of the fragmentation acetate IIIa is practically independent on reaction conditions and on the stereochemistry (*cis* or *trans*) of the starting acid Ia, its range-value being: *cis*(axial)-IIIa/*trans*(equatorial)-IIIa = 1:2.4—2.7. This indicates (i) that the intermediate carbon radical and carbocation species, IVRa and IVCa, respectively (both with the same 4-*tert*-butyl-1-phenyl-1-cyclohexyl structure), have lost the original configurational identity (because of planarity) at the electron-deficient C(1) center^{2,5}, and (ii) that acetoxy ligand transfer to C(1) in the carbonium

*Axial and equatorial refer here and elsewhere in the text to the orientation of the substituent group (i.e. acetate, hydroxyl, carboxyl, azide, etc.).

ion IVCa (and possibly, to a minor extent, the carbon radical IVRa)^{2,*} is greatly influenced by steric interactions (hindering axial attack)², which outweigh torsional strain factors (hindering equatorial transfer)² and therefore suppress the approach of acetate donor species** from the axial side, so that equatorial attack resulting in the formation of *trans*-4-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexyl acetate (*trans*-IIIa) is favoured. It should be noted that in separate control experiments performed (in the presence or absence of lead tetraacetate) under reaction conditions used in the decarboxylation reactions, no *cis-trans* isomerization of the diastereomers of acid Ia, of the fragmentation acetate IIIa and of the corresponding alcohol Va could be observed. Moreover, according to reported conformational energies of the acetate group⁹ and phenyl group^{9,10,11b,12}, the estimated thermodynamic *cis*(axial)/*trans*(equatorial) equilibrium ratio of acetate IIIa should be strongly in favour of the more stable axial *cis*-diastereomeric ester. Therefore, it can be concluded that the observed *cis-trans* composition of acetate IIIa shown in Table I (and of acetate IIIb given in Table II^{2,5}) corresponds to kinetically controlled processes of formation.

On the other hand, in the oxidative lead tetraacetate decarboxylation of the diastereomeric 4-*tert*-butyl-cyclohexanecarboxylic acids (*cis*-Ib and *trans*-Ib), the *cis/trans* (i.e. axial/equatorial) ratio of the corresponding fragmentation acetate IIIb was found (Table II) to also be independent on the *cis-trans* configuration of the starting acid Ib, but to depend markedly on the reaction conditions used^{2,5,7}. Thus, in benzene alone (as solvent) or in the presence of 1.2 mol-equivalents of pyridine at 80° (runs 1b, 2b, 3b, 4b), this *cis*(axial)/*trans*(equatorial) ratio of IIIb was nearly statistical (about 1.1:1)^{2,5,7}, indicating little steric hindrance (by the axial hydrogens at C(3) and C(5)) to axial acetoxylation and little torsional strain (due to partial eclipsing of the axial and equatorial C(2)—H and C(6)—H bonds with the incipient bond between the acetate of the donor and carbon C(1) and/or with the C(1)-H bond, respectively) involved in equatorial acetate transfer²; however, with increasing bulk of the acetoxy donor species*** (e.g. reactions in excess pyridine; run 5b), or under higher energy conditions (UV-photolytic reactions; runs 7b and 8b), steric interactions to axial approach become progressively larger (run 5b)² or torsional strain factors become weaker (due to less bonding character in the transition state) (runs 7b and 8b)², resulting in the preferential formation of the equatorial *trans*-acetate IIIb, as reflected by the 1:2.4—2.5 *cis-trans* ratio of IIIb in these runs^{2,5}.

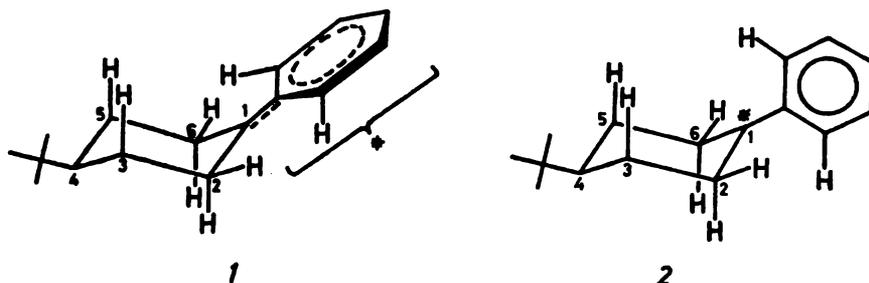
Therefore, and taking into account these previously reported observations^{2,5,7}, the results obtained in the (present) case of acids Ia, i.e. the above described preferred formation of the equatorial *trans*-acetate IIIa, regardless of reaction conditions (Table I), strongly suggest that steric hindrance in the benzylic-type carbocation IVCa to axial approach of the acetoxy donor species (whatever their type

*From a number of pertinent data it appears that the formation of fragmentation acetates (and carboxylates) in the lead tetraacetate decarboxylation of carboxylic acids proceeds mainly (if not completely) by an ionic mechanism, involving carbocation intermediates, such as the carbonium ions IVC^{2,3}.

**Acetate donors may be acetoxy-Pb^{III} and/or acetoxy-Pb^{IV} containing species, or acetic acid². In the presence of excess pyridine all these acetate donors are, at least in part, associated with the base, either in the form of complexes^{2,8} or salts².

***See preceding footnote.

may be*) is considerable and of approximately the same importance in all runs (Table I), namely that the bulky phenyl group at C(1), combined with the axial hydrogens at C(3) and C(5), is responsible for this large steric effect**.



IVRa) when * = ·
IVCa) when * = +

Fig. 1. Conformational possibilities of the phenyl group in the electron-deficient intermediates IVRa (carbon radical) and IVCa (carbocation)

Although the conformational preference of the phenyl group in the electron-deficient species IVRa and IVCa is not known, from reported observations and calculations concerning an axial and equatorial benzene ring in phenyl substituted cyclohexane compounds¹⁰⁻¹², and from inspection of molecular models, it appears that two extreme conformational forms are of interest (Figure 1): structure **1** (with a coplanar arrangement of the electron-deficient benzylic system), which is stabilized by π -electron delocalization involving the benzene ring and C(1), but which suffers from relatively severe van der Waals repulsions between the ortho phenyl hydrogens and the corresponding equatorial cyclohexyl hydrogens at C(2) and C(6) (due to proximity effects); structure **2** (with the benzene ring perpendicular to the electron-deficient planar system at C(1)), which is not stabilized by benzylic-type π -electron conjugation, but which, on the other hand, is free of steric interactions between the phenyl and cyclohexyl hydrogens. It is possible that the carbocation IVCa (and the carbon radical IVRa) in conformation **1** is more stable than in conformation **2**, and therefore present as such (i.e. **1**) when generated in the course of the lead tetraacetate reaction, or, on the other hand, that an intermediate conformational position of the phenyl group relative to the cyclohexane ring (i.e. between **1** and **2**)*** would be more comfortable and, therefore, preferred. Anyway, regardless of its conformational position in the carbocation IVCa, the phenyl group appears to be large enough to cause serious steric hindrance to axial acetoxylation and, thus, to account for the *cis*(axial)/*trans*(equatorial) ratio of the

*See the footnote on acetate donor species.

**A comparable steric situation is also probably encountered in the 4-*tert*-butyl-1-phenyl-1-cyclohexyl radical IVRa.

***In such („gauche”-type) conformations of the phenyl ring there would be somewhat less stabilization by benzylic-type π -electron delocalization, but also less steric interference of the ortho phenyl hydrogens with the equatorial cyclohexyl hydrogens at C(2) and C(6).

fragmentation acetate IIIa obtained in the lead tetraacetate decarboxylation of acids Ia (Table I).

It should be noted that the carbocation IVCa was considered as the probable intermediate in some S_N1 -type reactions of *cis*- and *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanol (Va)¹³⁻¹⁵. With the phenyl group in the conformational form 1 (Figure 1), this and other alkyl-1-phenyl-1-cyclohexyl cations have been invoked¹⁴ to explain the results of the conversion of various diastereomeric alkyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanols (alkyl=4-*tert*-butyl, 4-methyl, 3-methyl, 2-methyl and 3,3,5-trimethyl) to the corresponding azides, under acidic conditions (i.e. using sodium azide and trichloroacetic acid in chloroform)^{14,15}. In these reactions, it was found that the ratio of axial to equatorial azide product obtained under kinetic control was always the same for the diastereomeric pair of a given starting alcohol** and, moreover, that in all cases it was in favour of the equatorial isomer (i.e. axial/equatorial azide=10—40:90—60; for the 4-*tert*-butyl case this ratio was 33:67***)^{14,15}, whereas the thermodynamic equilibrium was always opposite, i.e. strongly displaced towards the more stable, axially substituted azide, the axial to equatorial ratio of azide being 90—82:10—18 (for the 4-*tert*-butyl case 90:10)¹⁵. As can be seen, these findings are in general agreement with our results presented in Table I, indicating that with substrates having the 4-*tert*-butyl-1-phenyl-1-cyclohexyl structure, both reactions (i.e. lead tetraacetate decarboxylation of the *cis*- and *trans*-acid Ia, and the reaction of *cis*- and *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanol (Va) with sodium azide under acidic conditions) proceed by way of the same intermediate carbocation species IVCa.

The absence of 4-*tert*-butyl-1,1-diphenylcyclohexane and only trace amounts (1—1.5%) of fragmentation carboxylate esters, ROCOR (see also VIa in Scheme 2), in the lead tetraacetate decarboxylation of *cis*- and *trans*-acids Ia, can also be ascribed to the phenyl group at C(1) in the intermediate species IVRa and IVCa, which seriously hinders the approach (from both the axial and equatorial sides) of benzene (solvent) molecules and of the 4-*tert*-butyl-1-phenyl-1-cyclohexanecarboxylate group (present in lead containing donor species and in acid Ia), respectively. When the phenyl group at C(1) is absent, as in the case of the diastereomeric 4-*tert*-butylcyclohexanecarboxylic acids (Ib), both the corresponding fragmentation phenylalkane, RPh, and the fragmentation carboxylate esters, ROCOR, were formed in the lead tetraacetate reaction^{2,5} (see Table II, footnote b). Besides, in contrast to the diastereomeric acids Ib (without the phenyl substituent), which also gave a certain amount of the fragmentation saturated hydrocarbon, RH, i.e. 4-*tert*-butylcyclohexane (see Table II, footnote b)^{2,5}, in the case of the lead tetraacetate decarboxylation of *cis*- and *trans*-acid Ia, such products (*cis*- and *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenylcyclohexane), which would be derived from the radical intermediate IVRa, could not be detected.

*The intermediacy of the same carbocation (IVCa) has been also suggested to account for the formation of 4-*tert*-butyl-1-phenyl-1-cyclohexene (IIa), in an $E1$ -type elimination reaction, from these two diastereomeric alcohols (*cis*-Va and *trans*-Va)¹³⁻¹⁵ and from (*cis*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexyl) dimethylamine¹⁶.

**And also so were the relative amounts of azide and olefin (i.e. substitution and elimination products).

***The total yield of *cis*- and *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexyl azide was about 78%, and that of the minor (elimination) product, i.e. 4-*tert*-butyl-1-phenyl-1-cyclohexene (IIa) about 18%¹⁴.

Acknowledgement. The authors are indebted to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Research Fund for financial support.

EXPERIMENTAL*

M.p. are uncorrected. Instruments and techniques used for gas-chromatographic work, fractional distillation and for recording spectral (IR, NMR**, mass) data were the same as those described previously⁵. Product separation and purification by column chromatography was effected on neutral alumina (Brockmann II) or silica gel (0.063—0.125 mm), and preparative thin layer chromatography was carried out by using silica gel GF-254 (type 60).

A. Reactants and products

1) 4-*tert*-Butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanol (Va) was obtained as a *cis-trans* mixture by the Grignard reaction between phenylmagnesium bromide and 4-*tert*-butylcyclohexanone¹⁷. Separation of this diastereomeric mixture by chromatography on a column of silica gel afforded pure *cis*-Va, m.p. 117—118° (pentane), and pure *trans*-Va, m.p. 158—159° (hexane)¹⁷.

2) *cis*-4-*tert*-Butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexane-carboxylic acid (*cis*-Ia), m.p. 221—223°¹², was prepared by the Koch reaction from a mixture of the diastereomeric 4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanols (*cis*-Va + *trans*-Va), sulphuric acid and formic acid¹². The methyl ester of *cis*-Ia, m.p. 90° (pentane), was obtained by treating acid *cis*-Ia with diazomethane in the usual way.

3) *trans*-4-*tert*-Butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexane-carboxylic acid (*trans*-Ia), m.p. 224—227°¹², was prepared by a reaction sequence involving the following steps: 4-*tert*-butylcyclohexanone → corresponding cyanohydrin¹⁸ → 4-*tert*-butyl-1-cyclohexene-1-carbonitrile¹⁸ → 4-*tert*-butyl-1-cyclohexene-1-yl phenyl ketone¹⁹ → *cis-trans* mixture of 4-*tert*-butylcyclohexyl phenyl ketone¹⁹ → diastereomeric mixture of the corresponding α -bromo ketones²⁰ → pure *trans-r*-1-bromo-4-*tert*-butylcyclohexyl phenyl ketone²⁰; treatment of this *trans*- α -bromo ketone with AgSbF₆ in methanol resulted in debromination and rearrangement, affording the methyl ester of *trans*-Ia, m.p. 96° (pentane)²¹, which was hydrolyzed by means of KOH-EtOH-H₂O (at reflux) to *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanecarboxylic acid (*trans*-Ia)^{***}. The same *trans*-acid Ia was formed as by-product (in very low yield) in the synthesis of *cis*-Ia described above¹²; treatment with diazomethane afforded the corresponding *trans*-methyl ester, m.p. 96°.

4) 4-*tert*-Butyl-1-phenyl-1-cyclohexene (IIa), b.p. 106—107° at 0.4 mmHg, was obtained by dehydration of a diastereomeric mixture of 4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanols (*cis*-Va + *trans*-Va) by means of sulphuric acid and acetic acid²².

5) 4-*tert*-Butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexyl acetate (IIIa), either *cis* or *trans*, could not be prepared by the usual methods from the corresponding *cis* and *trans* tertiary alcohols Va. However, they were formed in the lead tetraacetate oxidation of *cis*- or *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanecarboxylic acid (Ia) and isolated, after working up, from the neutral part of the reaction mixture (*vide infra*)^{****}. The separation of the diastereomeric acetates IIIa from olefin IIa was effected by preparative thin layer chromatography, using as adsorbent silica gel GF-254 (type 60) and as solvent benzene — diethyl ether, 95:5 (v/v). The *cis* and *trans* isomers of IIIa could not be separated in this way, but were readily differentiated and their relative amounts in the mixture evaluated by NMR analysis. NMR (CCl₄): δ = 0.75 (s, 9H of the *tert*-butyl group in *trans*-IIIa, i.e. with axial phenyl group), 0.88 (s, 9H of the *tert*-butyl group in *cis*-IIIa, i.e. with equatorial phenyl group), 1.71 (s, 3H of equatorial CH₃COO in *trans*-IIIa), 1.88 (s, 3H of axial CH₃COO in *cis*-IIIa), 6.84—7.40 (complex absorption, 5H of the phenyl group in both diastereomers); IR (CCl₄): ν_{\max} = 1740, 1238, 1030, 1018, 702; mass spectrum: m/e = 274 (M). (Found: C, 78.65; H, 9.76. Calc. for C₁₈H₂₆O₂ (274.39): C, 78.79; H, 9.55%).

*Spectral measurements were performed in the Laboratories for Instrumental Analysis (directed by Professor D. Jeremić) and elemental microanalyses in the Microanalytical Laboratory (Dr. R. Tasovac) of the Chemistry Department. (All compounds analysed 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 at 60 MHz).

***This synthesis and the preparation of other compounds mentioned in this paper are described in detail in reference 22.

****For the total yield and relative amounts of the diastereomeric acetates IIIa in different runs, see Table I.

B. Reactions with lead tetraacetate

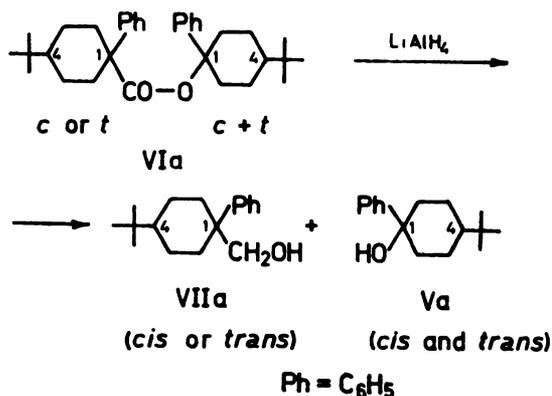
All the lead tetraacetate decarboxylations (thermal in benzene, thermal in benzene-pyridine, UV-photolytic in benzene at 20°) were performed as described previously⁵, with 0.78 g (0.003 mol) or 1.56 g (0.006 mol) of acid Ia (*cis* or *trans*) in 20–30 ml of benzene in thermal reactions, and in 200 ml of benzene in UV-photolytic reactions, and with the amounts of lead tetraacetate and pyridine corresponding to the molar ratios given in Table I. Before starting the oxidative decomposition, a slow stream of prepurified nitrogen was introduced for 0.5 h at room temperature and in the absence of light, into the stirred mixture of acid Ia and lead tetraacetate in benzene.

a) *Thermal reactions in benzene* (Table I, runs 1a and 2a). The oxygen-free mixture resulting from the above described procedure was heated (with stirring) to reflux (without light protection) until completion, i.e. until disappearance of tetravalent lead, and then worked up.

b) *Thermal reactions in benzene in the presence of pyridine* (Table I, runs 3a, 5a, 6a). The mixture of acid Ia and lead tetraacetate was first degassed (as described above), then treated with pyridine and finally flushed again with nitrogen (with stirring in the dark at room temperature) for another 15–30 minutes. After that, the mixture was refluxed and stirred (without light protection) until the disappearance of Pb(IV), and then worked up.

c) *UV-Photolytic reactions in benzene at 20°* (Table I, runs 7a and 8a). Degassing of the reactant mixture was conducted (as described above) in a Pyrex photochemical vessel⁶, followed by UV-irradiation with a high-pressure mercury lamp Hanau Q 81 at room temperature (without interrupting the slow stream of nitrogen), until lead tetraacetate was completely consumed. After that, the mixture was worked up.

d) *Work-up of the reaction mixtures*. After completion of the lead tetraacetate oxidation, the mixture was cooled, treated with diethyl ether (50 ml in the thermal reactions, 200 ml in the UV-photolytic reactions) and filtered. The filtrate was washed with water, dilute (1:1) HCl (only when pyridine was used as additive), aqueous NaHCO₃ and water. After drying (CaSO₄), the solvents were removed under reduced pressure and the products in the residue were further treated in one of the following ways. (i) They were either separated by preparative thin layer chromatography, and the *cis-trans* mixture of the fragmentation acetates IIIa analysed by NMR spectroscopy (as described above; see A.5); or (ii), in the majority of cases, they were subjected to reduction with lithium aluminium hydride in diethyl ether (6 hours reflux)*, and the resulting mixture (after the usual work-up) was separated by column chromatography [on neutral alumina (Brockman II), using as eluents benzene-hexane (1:1) and benzene-diethyl ether (99:1 and 1:1)] into the following components: unchanged olefin IIa, *cis-* and *trans-4-tert-butyl-1-phenyl-r-1-cyclohexanol* (Va) [derived from the corresponding fragmentation acetates IIIa (Scheme 1) and from traces of the fragmentation carboxylates VIa (Scheme 2)], and traces of *cis-* or *trans-*



Scheme 2

*The molar amount of LiAlH₄ taken for these reductions was equivalent to that of the starting acid Ia,

-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanemethanol (VIIa, Scheme 2)* [derived from the fragmentation carboxylates VIa, and having the stereochemistry of the starting acid Ia]. The results of all runs are given in Table I**.

ИЗВОД

ОКСИДАТИВНА ДЕКАРБОКСИЛАЦИЈА ДИАСТЕРЕОИЗОМЕРНИХ
4-*шерц*-БУТИЛ-1-ФЕНИЛ-1-ЦИКЛОХЕКСАНКАРБОНСКИХ КИСЕЛИНА
ПОМОЋУ ОЛОВО-ТЕТРААЦЕТАТА

МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ, ВЛАДИМИР АНДРЕЈЕВИЋ

*Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду
и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

и

АЛЕКСАНДАР В. ТВОДОРОВИЋ

*Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета „Свезислар Марковић“
у Крагујевцу*

При олово-тетраацетатним оксидацијама диастереоизомерних 4-*шерц*-бутил-1-фенил-*r*-1-циклохексанкарбонских киселина (*цис*-Ia и *транс*-Ia), добивени декарбоксилациони производи, тј. 4-*шерц*-бутил-1-фенил-1-циклохексен (IIa) и *цис*- и *транс*-4-*шерц*-бутил-1-фенил-*r*-1-циклохексил-ацетат (IIIa), постају углавном из интермедијарног 4-*шерц*-бутил-1-фенил-1-циклохексил-катиона IVCa (и могућно, делом, из одговарајућег прекурсора, тј. угљениковог радикала IVRa). При томе, нађено је да *цис*/*транс* однос награђених диастереоизомерних фрагментационих ацетата (IIIa) не зависи од стереохемије (*цис* или *транс*) полазне киселине (Ia) нити од употребљених реакционих услова, а да се може објаснити у смислу фактора стерног напона и фактора торзионог напона (у прелазном стању), који одређују стерни ток процеса трансфера ацетокси-лиганда (са донатора на електрон-дефицитарне интермедијере) односно процеса формирања производа.

(Примљено 11. јула 1980)

*These two alcohols, i.e. *cis*-VIIa and *trans*-VIIa, were prepared, for comparison purposes, by lithium aluminium hydride reduction of the corresponding acids Ia or their methyl esters (to be published).

**It was shown in separate experiments (i) that olefin IIa was not formed from *cis*- or *trans*-acetate IIIa under the conditions of the lead tetraacetate reactions or upon lithium aluminium hydride reduction, and (ii) that the *cis*- and *trans*-alcohols Va remained unchanged when treated with lithium aluminium hydride in refluxing diethyl ether.

REFERENCES

1. M. P. Bertrand, J. M. Surzur, M. Boyer, M. Lj. Mihailović, *Tetrahedron*, **35**, 1365 (1979)
2. M. Lj. Mihailović, J. Bošnjak, Ž. Čeković, *Bull. Acad. Serbe Sci. Arts, Cl. Sci. Math. Nat., Sci. Nat.*, **54** (14), 91 (1976)
3. R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Org. Reactions*, **19**, 279 (1972), and refs therein
4. R. N. Butler, in „*Synthetic Reagents*”, Vol 3, ed. by J. S. Pizey; Ellis Horwood Publisher, Chichester, 1977, pp. 367—377, and refs therein
5. M. Lj. Mihailović, J. Bošnjak, Ž. Čeković, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 1015 (1974), and refs therein
6. M. Lj. Mihailović, S. Konstantinović, S. Đokić-Mazinjanin, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **41**, 337 (1976)
7. S. D. Elakovich, J. G. Traynham, *J. Org. Chem.*, **38**, 873 (1973)
8. M. Lj. Mihailović, R. E. Partch, in „*Selective Organic Transformations*”, Vol. 2, ed. by B. S. Thyagarajan; Wiley-Interscience, New York — London, 1972, pp. 97—182, and references therein
9. J. A. Hirsch, in „*Topics in Stereochemistry*”, Vol. 1, ed. by N. L. Allinger and E. L. Eliel; Wiley-Interscience, New York — London, 1967, pp. 199—222
10. S. Sicaic, Z. Welvart, *Chem. Comm.*, 499 (1966); *Bull. Soc. Chim. France*, 575 (1967)
11. (a) B. L. Shapiro, M. J. Gattuso, N. F. Hepfinger, R. L. Shone, W. L. White, *Tetrahedron Letters*, 219 (1971); (b) N. L. Allinger, M. T. Tribble, *Ibid.*, 3259 (1971)
12. M. Malissard, S. Sicsic, Z. Welvart, A. Chiaroni, C. Riche, C. Pascard-Billy, *Bull. Soc. Chim. France*, 1459 (1974)
13. F. A. Carey, H. S. Tremper, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2578 (1968); see also K. D. Berlin, R. O. Lyerla, D. E. Gibbs, *J. Org. Chem.*, **37**, 528 (1972)
14. P. Geneste, P. Herrmann, J. M. Kamenka, A. Pons, *Bull. Soc. Chim. France*, 1619 (1975)
15. P. Geneste, J. M. Kamenka, P. Herrmann, J. Moreau, *Rec. Trav. Chim.*, **95**, 116 (1976)
16. S. Sicsic, Z. Welvart, *Bull. Soc. Chim. France*, 1477 (1974)
17. E. W. Garbisch, Jr., D. B. Patterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3228 (1963)
18. R. A. Abramovitch, D. L. Struble, *Tetrahedron*, **24**, 357 (1968)
19. D. Baudry, J. P. Bégué, M. Bettahar, M. Charpentier-Morize, C. Pardo, J. Sansoulet, *Bull. Soc. Chim. France*, 1413 (1971)
20. D. Baudry, J. P. Bégué, M. Charpentier-Morize, *Ibid.*, 1416 (1971)
21. D. Bonnet, *Thèse de doctorat*, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, France, 1973
22. A. V. Teodorović, *Magistarski rad*, Prirodno-matematički Fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd 1978
23. E. W. Garbisch, Jr., *J. Org. Chem.*, **26**, 4165 (1961)
24. M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, *Synthesis*, 209 (1970) and refs therein.

THE LEAD TETRAACETATE OXIDATION OF THE DIASTEREOISOMERIC 4-*tert*-BUTYL-1-PHENYL-1-CYCLOHEXANEMETHANOLS*

MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ**, VLADIMIR ANDREJEVIĆ

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

and

ALEKSANDAR V. TEODOROVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, Svetozar Marković University, Kragujevac

(Received 27 August 1980)

In the lead tetraacetate oxidation of *cis*- and *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanemethanol (VIIa), under thermal and UV-photolytic conditions, the same β -fragmentation products, i.e. 4-*tert*-butyl-1-phenyl-1-cyclohexene (IIa) and *cis*- and *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexyl acetate (IIIa), were always formed in comparable yields. Moreover, the diastereomeric ratio of acetate IIIa (which was in favour of the *trans* isomer) did not depend on the configuration of the starting alcohol (VIIa) and on the reaction conditions used, and was practically the same as that of acetate IIIa obtained in the lead tetraacetate decarboxylation of *cis*- and *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanecarboxylic acid (Ia), pointing, once again, to the similarity of reaction paths in both processes.

In the thermal and UV-photolytic lead tetraacetate oxidations of primary (and also other) alcohols, RCH_2OH , in non-polar solvents (usually benzene), an important intermediate is the alkoxy radical, $RCH_2O\cdot$, which, depending upon structural features, can undergo two major (often competitive) processes². (i) Homolytic 1,5-migration of hydrogen from a remote (usually δ) carbon to the alkoxy oxygen, when the steric and orientational requirements for such an abstraction are favourable. This intramolecular rearrangement is followed by other reactions, the end-products being, in general, (five-membered) cyclic ethers². (ii) Homolytic scission of the $C(\alpha)-C(\beta)$ bond, resulting in the formation of a carbonyl compound, such as HCHO in the case of primary alcohols, and an alkyl radical fragment, $R\cdot$, the latter eventually affording acetates, $ROAc$, and/or olefins, $R(-H)$ (which are both formed mainly *via* the corresponding carbocation, R^+), and also, but usually to a smaller extent, alkanes, RH (rarely $R-R$), and phenyl-alkanes, RPh (these products being generated directly from the radical species $R\cdot$)². The ease

*Part 43 in the series „Reactions with lead tetraacetate”, and Communication IV on „The stereochemistry of fragmentation products formed in the lead tetraacetate and related oxidations of alcohols and carboxylic acids”; for Part 42 and Communication III see reference 1.

**Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

of this β -fragmentation reaction in primary alcohols, RCH_2OH , increases with increasing stability of the carbon radical fragment, R. (and of the derived carbonium ion R^+), which corresponds to the order: primary < secondary < tertiary < benzylic and allylic².

In the lead tetraacetate oxidation of *cis*-4-*tert*-butyl-cyclohexanemethanol (*cis*-VIIb, Scheme 1) (in benzene, under thermal or UV-photolytic conditions), both processes occurred, i.e. cyclization (involving the cycloalkoxy radical VIIb) to the bicyclic ether IXb, and β -fragmentation (*via* the secondary alkyl radical IVb and the corresponding carbonium ion IVc) to the olefin IIb, the diastereomeric acetates IIIb, and other products (4-*tert*-butylcyclohexane, *cis*- and *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenylcyclohexane, and traces of rearranged compounds), cyclic ether formation in this substrate being more favoured than β -fragmentation (see Scheme 1 for product formation, and Table II for distribution of fragmentation olefin IIb, fragmentation acetates IIIb and cyclic ether IXb in some representative runs)^{3,4}. In the case of the diastereomeric *trans*-4-*tert*-butylcyclohexanemethanol (*trans*-VIIb), 1,5-hydrogen abstraction i.e. cyclization was not possible,

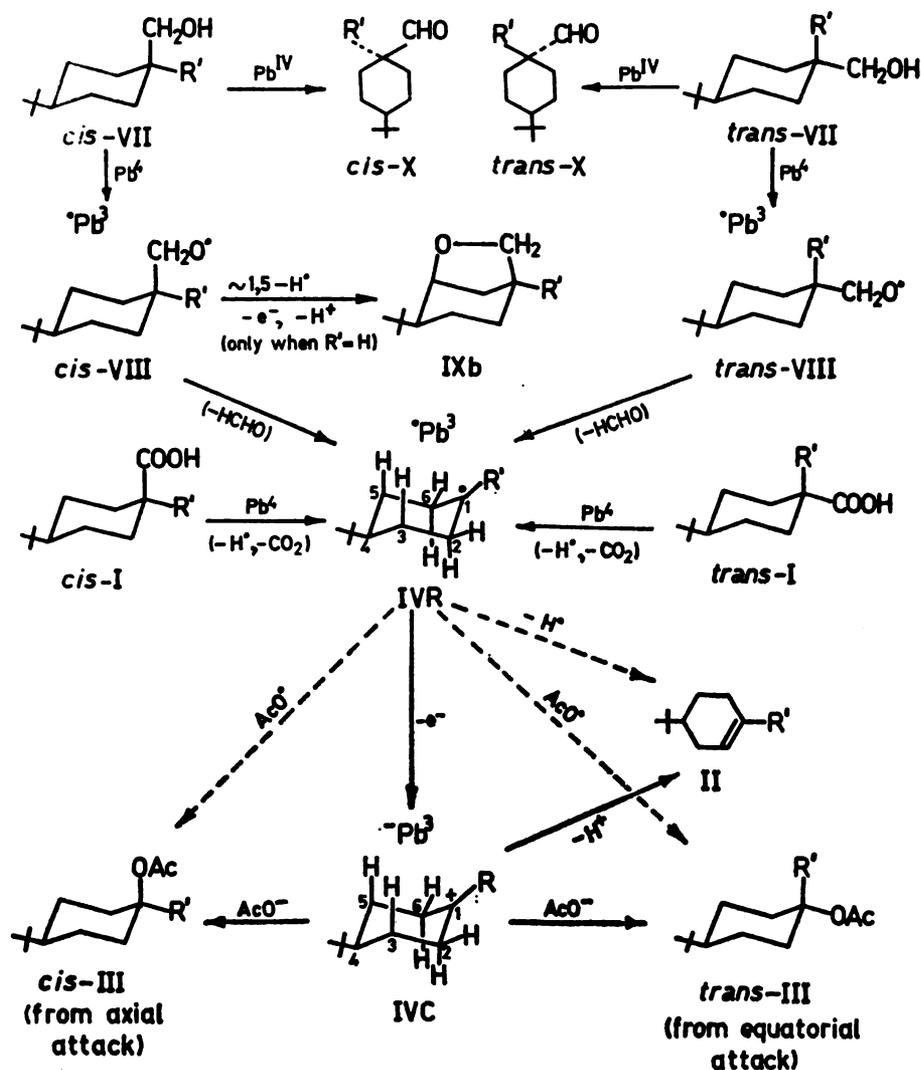
TABLE I. Fragmentation products (Scheme 1) obtained in the lead tetraacetate oxidation of *cis*- and *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanemethanol (*cis*-VIIa and *trans*-VIIa)

Run	Alcohol VIIa	Reaction conditions in benzene (molar ratio alcohol VIIa/Pb(OAc) ₄ and additive	β -Fragmentation products, yields and diastereomeric ratios ^{a,b}	
			Olefin IIa (%)	Acetate IIIa (%) (<i>cis/trans</i>) ^c
<i>Thermal (80°)</i>				
1a	<i>cis</i>	(1:1), —	19	43 (27.5:72.5)
2a	<i>trans</i>	(1:1), —	21	41 (28:72)
3a	<i>cis</i>	(1:1)+pyridine (1.5 mol-equiv.)	18	40 (27:73)
6a	<i>trans</i>	(1:1)+pyridine (10 mol-equiv.)	15	23 (28:72)
<i>UV-Photolytic (20°)</i>				
7a	<i>cis</i>	(1:1), —	18.5	49 (27.5:72.5)
8a	<i>trans</i>	(1:1), —	19	48 (28.5:71.5)

a) Yields (in mole %) refer to products isolated either by preparative thin layer chromatography or, upon lithium aluminium hydride reduction of the reaction mixture, by column chromatography (as described in our previous paper¹).

b) In addition to the fragmentation olefin (IIa) and acetate (IIIa), the starting alcohol (VIIa) and its acetate ester were always present in the reaction mixture in a total yield of 20–29%. Moreover, in these oxidations, the aldehyde (Xa) corresponding to alcohol VIIa was formed in 2–3% yield in runs 1a, 2a, 7a and 8a, in about 7% yield in run 3a, and in over 15% yield in run 6a (when excess of pyridine was used as additive). This aldehyde (Xa) was characterized in the form of its acid (Ia), upon oxidation (of the lead tetraacetate reaction mixture) with silver oxide.

c) *cis*=axial acetate, *trans*=equatorial acetate.



a) $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; b) $\text{R}' = \text{H}$

$\text{Pb}^{\text{IV}} = \text{Z}_4\text{Pb}$, $\text{Pb}^{\text{III}} = \text{Z}_3\text{Pb}$; $\text{Z} = \text{AcO}$, VII(-H), I(-H)

Scheme 1

and, hence, the total yield of β -fragmentation products (the same as those obtained from *cis*-VIIb) was higher (Scheme 1 and Table II)^{3,4}.

In order to compare these results concerning lead tetraacetate cyclization and β -fragmentation with the behaviour of structurally similar substrates (having a rigid conformation) but which contain, in addition, a phenyl group attached to carbon C(1), i.e. a quaternary β -carbon atom (instead of tertiary as in VIIb),

we have now studied the lead tetraacetate oxidations of the homobenzylic alcohols *cis*- and *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanemethanol (*cis*-VIIa and *trans*-VIIa), under thermal and UV-photolytic conditions, using benzene as solvent. The results obtained are listed in Table I, and the formation of products is shown in Scheme 1.

TABLE II. Fragmentation olefin and acetate products, and cyclization ether product (Scheme 1) obtained in the lead tetraacetate oxidation of *cis*- and *trans*-4-*tert*-butylcyclohexanemethanol (*cis*-VIIb and *trans*-VIIb)^{3,4}

Run	Alcohol VIIb	Reaction conditions in benzene (molar ratio alcohol VIIb/Pb(OAc) ₄ and additive)	Products and yields (in %) ^{a,b}		
			β-Fragmentation		Cyclization
			Olefin IIb	Acetate IIIb (<i>cis/trans</i>) ^c	Cyclic ether IXb
<i>Thermal (80°)</i>					
1b	<i>cis</i>	(1:1), —	8	16 (52:48)	46
2b	<i>trans</i>	(1:1), —	14	36 (51:49)	—
3b	<i>cis</i>	(1:1)+ pyridine (4 mol-equiv.)	7	16 (38:62)	38
5b	<i>cis</i>	(1:1)+ pyridine (32 mol-equiv.)	4	12 (28:72)	18
6b	<i>trans</i>	(1:1)+ pyridine (32 mol-equiv.)	6	21 (28:72)	—
<i>UV-Photolytic (20°)</i>					
7b	<i>cis</i>	(1:1), —	2.5	20 (26:74)	41
8b	<i>trans</i>	(1:1), —	4.5	41 (27:73)	—

a) Yields (in mole %) were calculated from analytical gas-chromatograms³.

b) Other β-fragmentation compounds obtained in these reactions were: *tert*-butylcyclohexane (0.5—2%), the diastereomeric 4-*tert*-butyl-1-phenylcyclohexanes (0.5—8%) and traces of rearranged products^{3,4}. In addition, the starting alcohol (VIIb), and the corresponding acetate and formate esters were usually isolated in individual yields of 5—15%³. The aldehyde (Xb) of the starting alcohol was formed in 0.5—3% yield in runs 1b, 2b, 7b and 8b (no additive), in 9.5% yield in run 3b (additive: pyridine), and in over 30% yield in runs 5b and 6b (large excess of pyridine used)³.

c) *cis*=axial acetate, *trans*=equatorial acetate.

From the data in Table I, and in accordance with the homobenzylic structure of the diastereomeric substrate alcohols VIIa, i.e. with the stability of the tertiary benzylic electron-deficient intermediates IVRa and IVCa, it follows that: (i) the lead tetraacetate β-fragmentation is more favoured in the *cis* and *trans* alcohols VIIa than in the previously studied alcohols (without phenyl substituent) VIIb (see above and Table II)^{3,4}; (ii) in contrast to alcohol *cis*-VIIb which undergoes internal lead tetraacetate cyclization to IXb (see above and Table II)^{3,4}, no cyclic ether (IXa) was formed in the lead tetraacetate reaction of the *cis* alcohol VIIa, in spite of the fact that the steric requirements appear to be favourable for intramolecular 1,5-hydrogen abstraction in the *cis*-oxy radical intermediate *cis*-VIIIIa; (iii) in all the studied reactions the yield of fragmentation olefin IIa was nearly

the same (18.5—21%) and that of the fragmentation acetates IIIa did not vary much (40—50%), except when an excess of pyridine was used as additive (run 6a), in which case, as expected, oxidation of alcohol *trans*-VIIa to the corresponding aldehyde Xa was enhanced* at the expense of the β -fragmentation reaction** (see Table I, run 6a and footnote b); (iv) the kinetic *cis/trans* (i.e. axial acetate/equatorial acetate) ratio of the fragmentation acetate IIIa is independent on reaction conditions and on the stereochemistry (*cis* or *trans*) of the starting alcohol VIIa, its value being always *cis*(axial)-IIIa/*trans*(equatorial)-IIIa=1:2.5—2.7, i.e. in favour of the less stable *trans* isomer (Table I).

From these two last observations, and since a comparable distribution of fragmentation olefin IIa and acetates IIIa and the same *cis/trans* ratio (1:2.4—2.7) of IIIa was also obtained previously in the lead tetraacetate decarboxylation (under a variety of reaction conditions) of *cis*- and *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanecarboxylic acid (*cis*-Ia and *trans*-Ia)¹, it is reasonable to assume (a) that the intermediate carbon radical and carbocation fragments IVRa and IVCa, generated in the lead tetraacetate oxidations of alcohols VIIa and acids Ia, have the same 4-*tert*-butyl-1-phenyl-1-cyclohexyl structure, regardless of the nature (alcohol VIIa or acid Ia) and stereochemistry (*cis* or *trans*) of the substrate, and have lost the original configurational identity (because of planarity) at the electron-deficient C(1) centre¹, and (b) that acetoxy ligand transfer to C(1) in the carbonium ion intermediate IVCa (and possibly, to a minor extent, the alkyl radical IVRa)*** is greatly influenced by steric interactions due mainly to the phenyl group attached at C(1) (hindering axial attack), which outweigh torsional strain factors (hindering equatorial transfer) and therefore suppress the approach of acetate donor species from the axial side, so that equatorial attack resulting in the formation of the less stable *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexyl acetate (*trans*-IIIa) is always favoured^{1,****}.

On the other hand, as described previously, in the lead tetraacetate oxidation of the diastereomeric 4-*tert*-butylcyclohexanemethanols (*cis*-VIIb and *trans*-VIIb), the *cis/trans* (i.e. axial/equatorial) ratio of the corresponding fragmentation acetate IIIb was found to be also independent on the configuration (*cis* or *trans*) of the starting alcohol VIIb, but to depend markedly on the reaction conditions used (Table II)^{3,4}, and the same was true for the *cis/trans* ratio of acetate IIIb obtained in the oxidative lead tetraacetate decarboxylations of the corresponding acids Ib^{1,3,4}. In this case, because of the absence of the bulky phenyl group at C(1),

*This oxidation is believed to proceed by heterolytic decomposition of alkoxy-lead(IV)-acetate intermediates: $\text{RCH}_2\text{OH} + \text{Pb}(\text{OAc})_4 \xrightarrow{\text{AcOH}} \text{RCH}_2\text{OPb}(\text{OAc})_3 \rightarrow \text{RCHO} + \text{AcOH} + \text{Pb}(\text{OAc})_2$, and is greatly rate-enhanced by the presence of excess pyridine (as base)².

**This was also the case in the lead tetraacetate oxidations of *cis* and *trans* alcohols VIIb, when carried out in benzene in the presence of excess pyridine (see Table II, runs 5b and 6b and footnote b)³.

***The formation of fragmentation acetates in the lead tetraacetate oxidation of alcohols proceeds mainly (if not completely) by an ionic mechanism, involving carbocation intermediates²⁻⁴, such as the carbonium ion fragment IVCa when VIIa is the substrate¹. Acetate donors may be acetoxy-Pb(III) and/or acetoxy-Pb(IV) containing species, or acetic acid⁴. In the presence of pyridine, these acetate donors are, probably, associated with the base in the form of complexes or salts⁴.

****A more detailed discussion concerning the steric course of acetate IIIa formation, and additional references, are to be found in our previous paper¹.

other factors besides steric strain effects must be taken into account when considering the stereochemistry of acetate IIIb formation from the intermediate carbocation IVCb and acetate donor species^{1,4}.

As in the lead tetraacetate decarboxylation of the phenyl containing diastereomeric acids Ia¹, in the lead tetraacetate oxidation of the corresponding *cis* and *trans* alcohols VIIa it was also not possible to detect the presence of products formed directly from the alkyl radical fragment IVRa (R[•]), by intermolecular abstraction of hydrogen from the solvent, etc., or by disproportionation (alkane RH), by reaction with the solvent (phenylalkane RPh), or by dimerization (RR). In contrast, the diastereomeric alcohols VIIb [without the phenyl substituent at C(1)] gave the corresponding fragmentation alkane and phenylalkane (see Table II, footnote b)^{3,4}, and also so did the *cis* and *trans* acids Ib^{1,3,4}. This difference in behaviour of the carbon radical fragments IVRa and IVRb is probably due to steric hindrance and electron delocalization effects, which are present in the tertiary benzylic-type radical IVRa but not in the secondary alkyl radical IVRb.

In conclusion it can be said that this study has shown that the lead tetraacetate β -fragmentation of *cis*- and *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanemethanol (VIIa) and the lead tetraacetate decarboxylation of the corresponding diastereomeric acids Ia (*cis* and *trans*) are remarkably similar in their mechanistic and stereochemical course, and that the intermediate alkyl radical and alkyl cation fragments IVRa and IVCa are not influenced in their further stereochemical behaviour by the nature (alcohol VIIa or acid Ia) and configuration (*cis* or *trans*) of the substrate.

Acknowledgement. The authors are indebted to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Research Fund for financial support.

EXPERIMENTAL*

Melting points are uncorrected. Instruments and techniques used for gas-chromatographic work, fractional distillation and for recording spectral (IR, ¹H-NMR, mass) data were the same as those described previously^{1,3}. Product separation and purification by column chromatography was effected on neutral alumina (Brockmann II), whereas preparative thin layer chromatography was carried out by using silica gel GF-254 (type 60).

A. Reactants and products

1) Methyl ester of *cis*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanecarboxylic acid, m.p. 90° (from pentane)^{1,5}, was prepared by treatment of acid *cis*-Ia, m.p. 221—223°^{1,5,8}, with ethereal diazomethane in the usual way. (Found: C, 78.60; H, 9.59%. Calc. for C₁₈H₂₆O₂(274.39): C, 78.79; H, 9.55%).

2) *cis*-4-*tert*-Butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanemethanol (*cis*-VIIa), m.p. 108° (from pentane)⁵, was obtained in 89.3% yield (2.20 g) from the *cis*-methyl ester (2.74 g, 0.01 mol) by reduction with lithium aluminium hydride (0.38 g, 0.01 mol) in refluxing (5 hours) diethyl ether (60 ml), followed by the usual work-up. IR (CCl₄): ν_{\max} = 3597, 1040, 1025, 702, 635 cm⁻¹; NM (60 MHz, CCl₄): δ = 0.90 (s, 9H, (CH₃)₃C—), 3.63 (s, 2H, —CH₂O—), 7.32 (s, 5H, C₆H₅—). (Found: C, 82.60; H, 10.62%. Calc. for C₁₇H₂₆O (246.38): C, 82.87; H, 10.64%).

*Spectral measurements were performed in the Laboratories for Instrumental Analysis (directed by Professor D. Jeremić) and elemental analyses in the Microanalytical Laboratory (Dr. R. Tasovac) of the Chemistry Department. (All compounds analysed gave satisfactory percentage values for C and H, and had correct spectral characteristics).

3) Methyl ester of *trans*-4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanecarboxylic acid, m.p. 96° (from pentane)^{1,5}, was prepared by a multistep reaction sequence (starting from 4-*tert*-butylcyclohexanone) mentioned and described elsewhere^{1,5,7}, or by treatment of the acid *trans*-Ia, m.p. 224—227°^{1,5,8}, with ethereal diazomethane, in the usual way. IR (CCl₄): ν_{\max} = 1735, 1245, 1227, 1210, 699 cm⁻¹; NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 0.73 (s, 9H, (CH₃)₃C—), 3.40 (s, 3H, CH₃O—), 6.87—7.34 (complex m, 5H, C₆H₅—). (Found: C, 78.92; H, 9.63%. Calc. for C₁₈H₂₆O₂ (274.39): C, 78.79; H, 9.55%).

4) *trans*-4-*tert*-Butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanemethanol (*trans*-VIIa), m.p. 96—98° (from pentane)⁵, was obtained in 90% yield (2.22 g) from the *trans*-methyl ester (2.74 g, 0.01 mol) by lithium aluminium hydride reduction, in the same way as described above (see A.2). IR (CCl₄): ν_{\max} = 3615, 1054, 1041, 1027, 709 cm⁻¹; NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 0.73 (s, 9H, (CH₃)₃C—), 3.18 (s, 2H, —CH₂O—), 7.18 (complex m, 5H, C₆H₅—). (Found: C, 82.80; H, 10.59%. Calc. for C₁₇H₂₆O (246.38): C, 82.87; H, 10.64%).

5) The reaction products 4-*tert*-butyl-1-phenyl-1-cyclohexene (IIa) and the diastereomeric 4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexyl acetates (*cis*-IIIa and *trans*-IIIa), as well as the corresponding cyclohexanols (*cis*-Va and *trans*-Va), were prepared, for comparison purposes, according to procedures cited and described in our previous publications^{1,5}.

B. Reactions with lead tetraacetate

All the lead tetraacetate oxidations (thermal in benzene, thermal in benzene-pyridine, UV-photolytic in benzene at 20°) were performed as described previously for similar lead tetraacetate oxidations of acids Ia^{1,5} or alcohols VIIb³, with 1.97 g (0.008 mol) of 4-*tert*-butyl-1-phenyl-*r*-1-cyclohexanemethanol (*cis*-VIIa or *trans*-VIIa) in 40—50 ml of anh. benzene in thermal reactions (at 80°), and in about 200 ml of benzene in UV-photolytic reactions (at 20°), and with the amounts of lead tetraacetate and pyridine corresponding to the molar ratios given in Table I. The introduction of prepurified nitrogen in the mixture of reactants before starting the reaction was not necessary (in contrast to the lead tetraacetate decarboxylation of carboxylic acids^{1,3}), and the results obtained were the same in the presence and in the absence of nitrogen. (Also, addition of anhydrous calcium carbonate to the reaction mixture appeared to have no influence on the reaction course or on product distribution). After completion of the oxidation, i.e. disappearance of tetravalent lead, the reaction mixture was worked up in the usual way^{1,3,5}, and the products either separated by preparative thin layer chromatography¹, or, in the majority of cases, first subjected to lithium aluminium hydride reduction in diethyl ether and the resulting mixture of IIa, *cis*-Va, *trans*-Va, and VIIa (*cis* or *trans*), after the usual work-up, separated by column chromatography, as described previously^{1,5}. The results of all oxidations of VIIa are given in Table I.

ИЗВОД

ОЛОВО-ТЕТРААЦЕТАТНА ОКСИДАЦИЈА ДИАСТЕРЕОИЗОМЕРНИХ
4-*терц*-БУТИЛ-1-ФЕНИЛ-1-ЦИКЛОХЕКСАНМЕТАНОЛА

МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ, ВЛАДИМИР АНДРЕЈЕВИЋ

*Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду,
и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

и

АЛЕКСАНДАР В. ТЕОДОРОВИЋ

*Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета „Свјетозар Марковић“
у Крагујевцу*

При олово-тетраацетатним оксидацијама *цис*- и *транс*-4-*терц*-бутил-1-фенил-*г*-1-циклохексанметанола (VIIa), под разним термичким и UV-фотолитичким условима, увек постају (у сличним приносима) исти β -фрагментациони производи, тј. 4-*терц*-бутил-1-фенил-1-циклохексен (IIa) и *цис*- и *транс*-4-*терц*-бутил-1-фенил-*г*-1-циклохексил-ацетат (IIIa). Нађено је, такође, да диастереоизомерни однос ацетата IIIa (који је на страни *транс*-изомера) не зависи од конфигурације полазног алкохола (VIIa) нити од употребљених реакционих услова, и да је практично идентичан *цис*/*транс* односу истог фрагментационог ацетата IIIa добивеног при олово-тетраацетатној декарбоксилацији *цис*- и *транс*-4-*терц*-бутил-1-фенил-*г*-1-циклохексанкарбонске киселине (Ia), што, опет, потврђује сличност реакционих токова у оба процеса, тј. указује на заједничке електрон-дефицитарне фрагментационе интермедијере, који су изгубили првобитну стереохемију полазног супстрата.

(Примљено 27. августа 1980)

REFERENCES

1. M. Lj. Mihailović, V. Andrejević, A. V. Teodorović, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **45**, 315 (1980)
2. (a) M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, *Synthesis*, 209 (1970), and refs therein; (b) M. Lj. Mihailović, R. E. Partch, in „*Selective Organic Transformations*”, Vol. 2, ed. by B. S. Thyagarajan; Wiley-Interscience, New York—London 1972, pp. 97—182, and refs therein; (c) R. N. Butler, in „*Synthetic Reagents*”, Vol. 3, ed. by J. S. Pizey; Ellis Horwood Publisher, Chichester 1977, pp. 327—341, 344—347, and refs therein
3. M. Lj. Mihailović, J. Bošnjak, Ž. Čeković, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 1015 (1974)
4. M. Lj. Mihailović, J. Bošnjak, Ž. Čeković, *Bull. Acad. Serbe Sci. Arts, Cl. Sci. Math. Nat., Sci. Nat.*, **54** (14), 91 (1976)
5. A. V. Teodorović, *Magistarski rad*, Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 1978
6. M. Malissard, S. Sicsic, Z. Welvart, A. Chironi, C. Riche, C. Pascard-Billy, *Bull. Soc. Chim. France*, 1459 (1974)
7. D. Bonnet, *Thèse de Doctorat*, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, France, 1973.

REACTIONS OF HYDROXYBENZENES IN STRONGLY ACIDIC MEDIA..
I. SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF THE 1,3,5-TRI-
HYDROXYBENZENE — SULPHURIC ACID SYSTEM

DUŠAN M. JOVANOVIĆ

*Institute of Chemistry, Technology, and Metallurgy, Department of Catalysis, Njegoševa 12, YU-11000
Belgrade,*

DRAGAN S. VESELINOVIĆ, and DRAGAN A. MARKOVIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550, YU-11001
Belgrade*

(Received 10 July 1980)

The behaviour of 1,3,5-trihydroxybenzene dihydrate in 70%, 86%, and 96% sulphuric acid was investigated. Corresponding u.v. and vis. spectra were recorded and measurements performed with the aim to determine the stoichiometric ratio of 1,3,5-trihydroxybenzene/SO₄. The experimental results have shown that a complex system is obtained by dissolution of 1,3,5-trihydroxybenzene dihydrate in concentrated sulphuric acid, which reacts in two stages. In the first stage, fast protonation takes place followed by sulphonation on an aromatic ring. This is preceded by the breaking of strong hydrogen bonds in the crystal lattice of 1,3,5-trihydroxybenzene dihydrate, and possibly accompanied by the formation of still insufficiently defined associations. The second stage is characterized by further sulphonation and the existence of a great number of sulphonated products. Quantitative measurements of one of the formed products have shown a ratio of 1,3,5-trihydroxybenzene/SO₄ = 1.

In recent years, attention has increasingly been paid to the investigation of hydroxybenzenes and their derivatives¹⁻⁵. On one side, this results from attempts to decontaminate waste waters from hydroxybenzenes, and, on the other side, it is only a continuation of earlier investigations connected with their wide application in industry. Especially interesting in this case are reactions in strongly acid media whose investigation provided a series of important data on the structure, substitution mechanism and complexing properties of such systems⁶⁻¹⁰.

EXPERIMENTAL

Spectrophotometric measurements were performed on a Beckman — 24 recording spectrometer with 1 cm cells. Sulphuric acid, of the same concentration as that of the measured sample, was used as a reference solution. The following reagents were used: H₂SO₄ (95%—97%), p.a., (Merck) and 1,3,5-trihydroxybenzene dihydrate*, C₆H₃(OH)₃ · 2H₂O, p.a., (Merck).

*Further referred to as floroglycinol — Fl.

RESULTS

The ultraviolet spectrum of Fl. ($4.00 \times 10^{-5} M$) in 96% H_2SO_4 is rather complex. The changes in the spectrum take place in two stages. The first stage (Fig. 1) begins with dissolution of the substance in sulphuric acid and lasts about 160 min. After 70 minutes, the spectrum has four bands i.e., band (I) at 332 nm, band (II) at 276 nm, band (III) at 236 nm, and band (IV) at 220 nm.

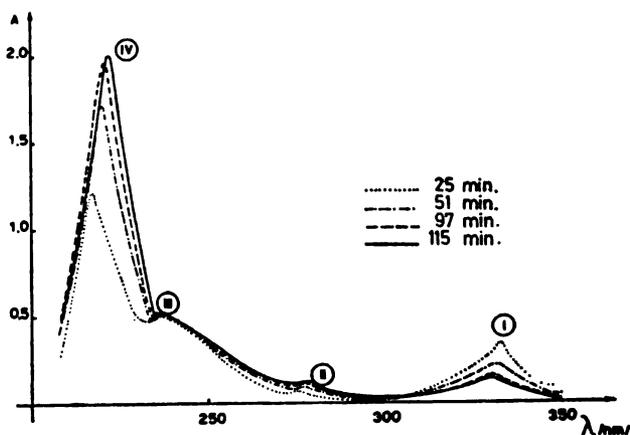


Fig. 1. The u.v. spectrum of the system Fl. ($4.00 \times 10^{-5} M$)—96% H_2SO_4 , the first stage

In the first stage band (I) shows a hypsochromic effect and the appearance of hypochromy ($\Delta \text{nm} = 5$, $\Delta A = 0.22$). A slight bathochromic shift accompanied by a hyperchromic effect ($\Delta A = 0.04$) was observed with the second band. Unlike bands (I) and (II), during the whole recording time, band (III) remained at a constant wavelength of 236 nm showing only a slight variation of absorbance. Band (IV) behaves in a similar way as band (II) i.e., a bathochromic shift of 7 nm and a strong hyperchromic effect ($\Delta A = 1.06$) are observed.

The second stage (from 160 min. to 90 days)* is characterized by opposite effects for all the bands, except for band (III), as shown in Fig. 2.

In this stage band (I) also shows a tendency to a hypsochromic shift ($\Delta \text{nm} = 10$), but now followed with a considerable hyperchromic effect ($\Delta A = 0.55$). The neighbouring band (II) continues with the hyperchromic course but also shows an explicit hypsochromic shift ($\Delta \text{nm} = 17$, $\Delta A = 0.37$). At the same, constant wavelength of 236 nm a hypochromic effect ($\Delta A = 0.11$) was observed with band (III), whereas band (IV) is characterized by a hypsochromic shift of 5 nm and decreasing absorbance ($\Delta A = 0.97$). Two days after dissolution a band appears at 450 nm with a bathochromic-hyperchromic shift with time in the vis. region (Fig. 3) of the spectrum.

*The spectrum was observed for 90 days except for band (III) as shown in Fig. 2.

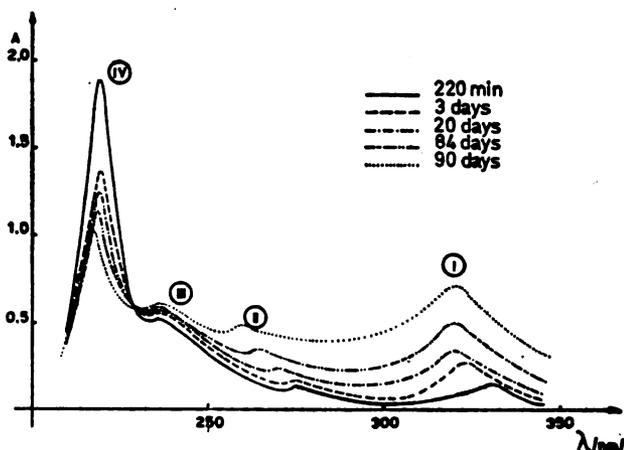


Fig. 2. The u.v. spectrum of the system Fl. ($4.00 \times 10^{-5} M$) — 96% H_2SO_4 , the second stage

Ten days after dissolution the band remained at the same wavelength of 460 nm, but the absorbance further increased, and reached a value of $A=0.5$ ($a=1.25 \times 10^4$) 90 days after dissolution.

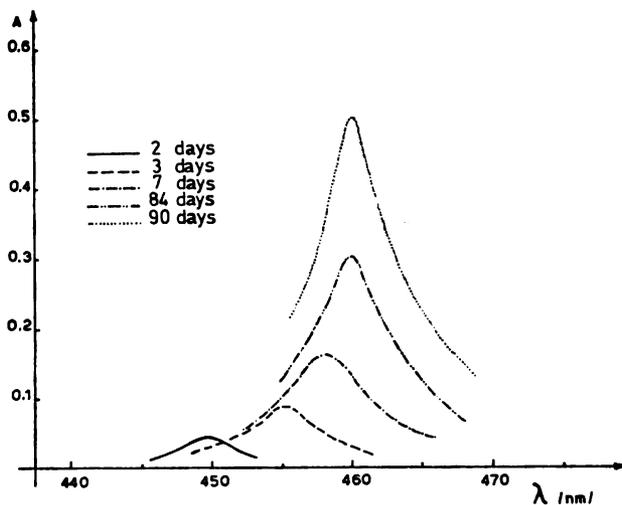


Fig. 3. The vis. spectrum of the system Fl. ($4.00 \times 10^{-5} M$) — 96% H_2SO_4

Analogous spectra to those in 96% H_2SO_4 were recorded in 86% and 70% H_2SO_4 . Since only minimum changes were observed in the spectra during the first 24 hours, it was not of interest to follow them further.

Band (II) at 276 nm was not observed in the uv. spectra of Fl. in 86% and 70% H_2SO_4 . Bands (I), (III), and (IV) are clearly defined and their characteristics after 24 hours are presented in Table I.

TABLE I. *U.v. spectra of the system Fl. ($4.00 \times 10^{-5} \text{M}$) — 86% (70%) H_2SO_4*

$\lambda(\text{nm})$	Band (I)		Band (III)		Band (IV)	
	86% H_2SO_4	70%	86 H_2SO_4	70%	86 H_2SO_4	70%
$\lambda(\text{nm})$	338	339	239	240	204	203
A	0.35	0.37	0.64	0.71	0.96	1.00

Time effects in acids of lower concentration being not distinct, further observation was continued only in 96% sulphuric acid.

The curve representing absorbance (A) at the maxima of the bands (I) and (II), as a function of $\log t$ (t — time in days), is fairly complex (Fig. 4).

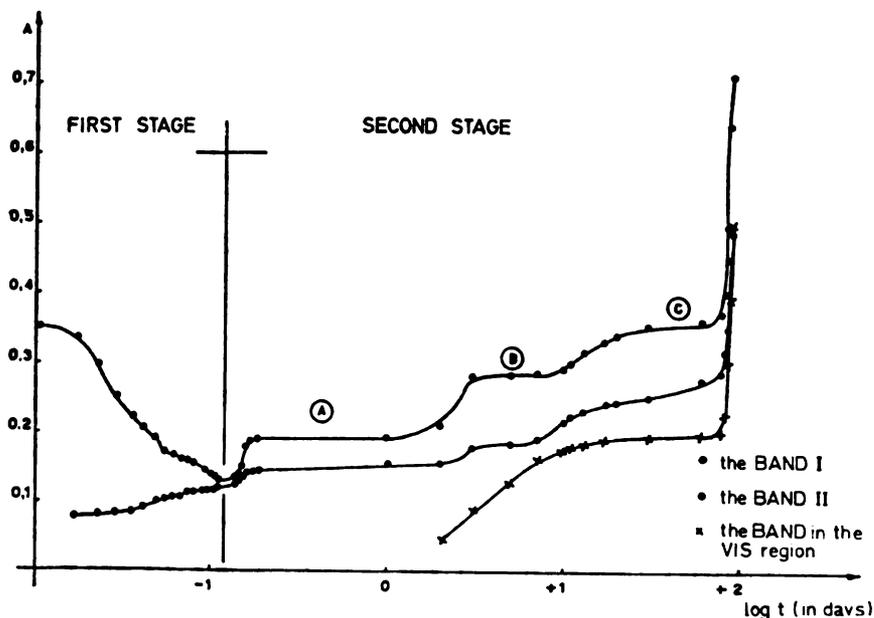


Fig. 4. Absorbance change of the bands (I) and (II) as a function of $\log t$ for the system Fl. ($4.00 \times 10^{-5} \text{M}$) — 96% H_2SO_4 . The band change in the vis. region is also given.

The character of the change of band (I) during the first stage points to the existence of at least two chemical processes which influence the change. The second stage is even more complex. It is seen in Fig. 4 that bands (I) and (II) change simultaneously and in the same way, and three plateaus (A, B, and C) appear with time. Such a change points out to a very complex system if we have in mind that only two components (i.e. three, including water) exist in the beginning.

By comparative analysis of the u.v. spectrum, bands (I) and (II), and the vis. spectrum it can be concluded that all three bands have the same course in the final part of the second stage. This indicates that they represent the same process. As it has already been mentioned, appearance of the band in the vis. region was observed two days after the dissolution of Fl. in 96% H_2SO_4 , which is the optimum concentration for the u.v. region. The appearance of this band (450 nm and slightly yellow colour of the solution) and its change, suggest either an increase of the chromophore surface or of the number of chromophore groups in a unit molecule. As only one chromophore group exists in the system, the HSO_3 -group, which has a constant shape and surface, it follows that only the increase of the number of chromophore groups is possible in this case. The hyperchromic character of the band supports this conclusion.

During experimenting, change of the solution colour was observed with time in dependence on the concentration of the Fl. solution (acid concentration was constant, 96%). At the moment of dissolution all the solutions were light-yellow in colour. At daylight the solution colour changed with time depending on the concentration (several days for solutions of higher concentrations, about 1.0 M, up to a month or longer, for more diluted solutions about 0.1 M). At an acid concentration of 96%, the solution colour varied from dark green (0.1 M Fl.) and green (0.3 M Fl.) through green-yellow (0.5 M Fl.) and yellow-green (0.8 M Fl.) to yellow (1.0 M Fl.) and yellow-orange (1.3 M Fl.).

In order to define the observed changes, corresponding u.v. spectra were recorded. For this purpose the starting solutions (0.1 M, 0.5 M and 1.0 M Fl.) were diluted up to a concentration of 4.00×10^{-5} M with both 96% H_2SO_4 and water. The obtained spectra are in both cases almost identical, and similar to those recorded in 4.00×10^{-5} M Fl. solution, prepared in 96% H_2SO_4 . The observed difference in the positions of absorption maxima is due to the change of the dielectric constant of the solution. It can be concluded from the obtained spectra that all the „coloured“ solutions are chemically similar.

Separation of a less soluble product of a yellow colour was observed under conditions which have not been sufficiently defined so far. The u.v. spectrum of an aqueous solution of this precipitate has the same characteristics as the Fl. spectrum in H_2SO_4 .

Quantitative measurements were also performed with the aim to determine the Fl./ SO_4 ratio. The measurements were carried out 24 h after the dissolution of Fl. in 96% H_2SO_4 (Fig. 4, the plateau A), 5 days (the plateau B) and 30 days (the plateau C). Quantitative determination of the SO_4 group was performed by dissolving a sample of a known total quantity of H_2SO_4 and Fl. in water and by precipitating SO_4^{2-} ions with BaCl_2 . The quantity of free sulphate ions in the solution was calculated from the obtained BaSO_4 , after drying and annealing, while the amount of SO_4^{2-} ions used for sulphonation of Fl. was obtained from the difference between the starting and determined quantities of SO_4^{2-} ions. All the measurements performed have given the same result i.e., the Fl./ SO_4 ratio of 1:1.

DISCUSSION

The dissolution and reactions of Fl. in 96% H_2SO_4 take place in two stages. In the first stage (up to 160 min. from dissolution) several parallel and competing reactions take place, as can be seen from u.v. spectra and from different changes of the bands (I) and (II). In the second stage, this change is stepwise and each step is represented by a plateau (Fig. 4).

In an attempt to determine pK values of aromatic ethers in sulphuric acid, Arnett and Wu¹¹ have noticed an influence of sulphonation on time change of the investigated spectra. The obtained pK values are ascribed to the effect of O-protonation (oxygen protonation) similar to that of aniline. In other acid media, and under different experimental conditions the existence of C-protonated forms of aromatic compounds was observed¹²⁻¹⁵.

Kresge and Hakka¹⁶ consider that a shift from O- to C-protonated forms of anisole can be expected with increasing acid concentration, as well as that O-protonation is enhanced in media capable of hydrogen bonding. This means that in sulphuric acid O-protonation would take place to a greater extent than C-protonation. The possibility of formation of metal complexes of Fl. in sulphuric acid, also speaks in favour of the existence of an O-protonated form¹⁷. On the other side, the appearance of a band in a region at 340 nm simultaneously with the absorption at 240 nm, was ascribed to C-protonation¹⁸. This is actually the case in 70% and 86% H₂SO₄, where these bands appear independently of time. Absence of the band in the region of 280 nm in the spectra at these acid concentrations means an absence of sulphonation and its influence on other reactions in the system.

In 96% H₂SO₄ protonation and sulphonation occur parallelly. At the same time the band (II), 276 nm, appears in the u.v. spectrum due to sulphonation, and constantly increases. By a theoretical consideration, Mangini *et al.*¹⁹⁻²⁴ came to the conclusion that a conjugated interaction of 3p π -electrons with a phenyl group also occurs. The chromophore responsible for this absorption is denoted as π^{δ}_s . In other words, pd-hybridization between the third sulphur orbital and 2p-carbon electrons occurs during sulphonation of an aromatic compound. According to mathematical calculation, the band responsible for this chromophore should be at about 280 nm, what is approximately the position of the band (II), 276 nm. By observing the behaviour of anisole in H₂SO₄, Ramsey²⁵ came to the same conclusion.

In the absence of other reactions, small differences in colour, position and the kind of substituent groups influence protonation positions with hydroxy and alkoxy benzene derivatives. Sulphonation, apparently, considerably influences the behaviour of the system as shown by the observed change with time. Quick exchange of protons between the O-protonated ion and the solvent, even in low nucleophilic media^{26,27}, is an already known phenomenon. On the other side, the C-protonated ion shows a considerably smaller tendency for such an exchange. However, always when observed the C-protonation was reversible, and the characteristic absorption bands disappeared by acid dilution. Yet, this was not the case in some experiments presented here. In concentrated Fl. solutions, after longer standing, dilution with water did not cause a disappearance of absorption bands in the regions of about 240 nm and 340 nm. This leads to the conclusion that C-protonation, even if it was present in the system, became irreversible after a certain time. It may also be expected that sulphonation stabilizes the C-protonated form through an intermolecular hydrogen bond²⁸, which is impossible in the case of protonation on a ring.

It is not possible to tell explicitly that only O- or C-protonation is present in the investigated system. Still, as it has already been concluded that O-protonation is enhanced by the solvents containing hydrogen bonds, we may add now that sulphonation probably hinders C-protonation of the aromatic molecule,

ИЗВОД

РЕАКЦИЈЕ ХИДРОКСИБЕНЗЕНА У ЈАКО КИСЕЛИМ СРЕДИНАМА. I. СПЕКТРО-
ФОТОМЕТРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ СИСТЕМА 1,3,5-ТРИХИДРОКСИБЕНЗЕН —
СУМПОРНА КИСЕЛИНА

ДУШАН М. ЈОЗАНОВИЋ

*Одељење за каталезу Института за хемију, технологију и металургију, Бегошева 12,
11000 Београд*

ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ и ДРАГАН А. МАРКОВИЋ

*Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета у Београду, б.бр. 550,
11001 Београд*

Извршено је испитивање понашања 1,3,5-трихидроксибензена дихидрата у концентрованој сумпорној киселини. Процентуалне концентрације употребљене киселине износиле су 70, 86 и 96%. У оквиру рада снимљени су одговарајући ултраљубичасти и видљиви спектри, а извршена су и извесна квантитативна мерења у циљу одређивања стехиометријског односа 1,3,5-трихидроксибензен/ SO_4 . На основу експерименталних резултата може се закључити да се растварањем 1,3,5-трихидроксибензена дихидрата у концентрованој сумпорној киселини добија један комплексан систем, који се генерално узевши развија у два ступња. У првом ступњу долази до брзе протонације уз сулфонацију на ароматичном прстену. Реакције које предходе овоме су раскидање јаких водоничних веза унутар кристалне решетке 1,3,5-трихидроксибензен дихидрата уз могуће стварање још довољно недефинисаних асоцијација. Други ступањ се одликује даљом сулфонацијом из истовремено егзистирање већег броја сулфонисаних продуката. Степен сулфонације, на нивоу овога рада, није било могуће утврдити али се на основу квантитативних мерења може рећи да у једном од насталих продуката постоји однос 1,3,5-трихидроксибензен/ $\text{SO}_4 = 1:1$.

(Примљено 10. јула 1980)

REFERENCES

1. W. T. Dixon, D. Murphy, *J. C. S. Faraday II*, **72**, 135 (1976)
2. R. J. Highet, T. J. Batterham, *J. Org. Chem.*, **29**, 475 (1964)
3. J. A. Ballantine, C. T. Pillinger, *Tetrahedron*, **23**, 1691 (1967)
4. G. A. Neville, *Org. Magn. Resonance*, **4**, 633 (1972)
5. W. T. Dixon, M. Moghimi, D. Murphy, *J. C. S. Faraday II*, **70**, 1713 (1974)
6. A. J. Kresge, Y. Chiang, S. A. Shapiro, *Can. J. Chem.*, **49**, 2777 (1971)
7. D. A. Marković, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **43**, 843 (1978)
8. D. Veselinović, D. Marković, M. Mirjanić, *J. Electroanal. Chem.*, **53**, 468 (1974)
9. H. B. Mark, C. L. Atkin, *Anal. Chem.*, **36**, 514 (1964)
10. E. M. Arnett, „*Progress in Physical Organic Chemistry*”, Vol. I, S. G. Cohen, A. Streitwieser, Jr., R. W. Taft Editors, Interscience, New York 1963
11. E. M. Arnett, C. Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4999 (1960)
12. K. Yates, H. Wai, *Ibid.*, **86**, 5408 (1964)
13. T. Birchall, R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.*, **41**, 2642 (1963)
14. T. Birchall, R. J. Gillespie, *Ibid.*, **43**, 1045 (1965)
15. T. Birchall, A. N. Bourns, R. J. Gillespie, P. J. Smith, *Ibid.*, **42**, 1433 (1964)
16. A. J. Kresge, L. E. Hakka, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3868 (1966)
17. D. S. Veselinović, M. Tomić, D. A. Marković, unpublished results
18. W. M. Schubert, R. H. Quacchia, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1278 (1963)
19. A. Mangini, *Gazz. Chim. Ital.*, **88**, 1063 (1958)
20. A. Mangini, R. Passerini, *J. Chem. Soc.*, 1168 (1952)

21. A. Mangini, C. Zauli, *Ibid.*, 4960 (1956)
22. G. Cilento, *Chem. Rev.*, **60**, 147 (1960)
23. A. Mangini, R. Passerini, G. Leandri, *Gazz. Chim. Ital.*, **84**, 73 (1954)
24. A. Mangini, L. Ruzzier, A. Tundo, *Boll. Sci. Fac. Ind., Bologna*, **14**, 81 (1956)
25. B. G. Ramsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5358 (1966)
26. G. A. Olah, Y. K. Mo, *Ibid.*, **94**, 5341 (1972)
27. G. A. Olah, Y. K. Mo, *J. Org. Chem.*, **38**, 353 (1973)
28. D. S. Veselinović, D. A. Marković, D. M. Jovanović, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **43** 225 (1978).

REACTIONS OF HYDROXYBENZENES IN STRONGLY ACIDIC MEDIA.
II. PROTON-NMR SPECTRA OF THE 1,3,5-TRIHYDROXYBENZENE
— SULPHURIC ACID SYSTEM

DUŠAN M. JOVANOVIĆ

*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Department of Catalysis, Njegoševa 12, YU-11000
Belgrade,*

DRAGAN S. VESELINOVIĆ, and DRAGAN A. MARKOVIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550, YU-11001
Belgrade,*

(Received 10 July 1980)

The behaviour of the system 1,3,5-trihydroxybenzene — concentrated sulphuric acid was investigated by using nmr. spectra. The course of the reaction was followed within a period of 135 days with the aim to define the substitution mechanism more closely and to determine the structure of the newly formed compounds. The experimental results have shown that a rather complex system is formed in the reaction which takes place in two stages. After a fast protonation, and sulphonation on an aromatic nucleus, in the first stage; the second stage is characterized by further sulphonation and by the existence of a number of sulphonated products which prevent precise determination of the extent of sulphonation.

Further investigations of the system 1,3,5-trihydroxybenzene — concentrated sulphuric acid were performed by using proton — nmr. spectra with the aim to define the system more completely. The results are in agreement with those obtained earlier²⁴ and provide more important information of the structure and substitution mechanism of the investigated system.

EXPERIMENTAL

Proton nmr. spectra were recorded on a Varian Associates, Model A — 60A. The following reagents were used: sulphuric acid, H₂SO₄ (95%—97%), p.a., Merck and 1,3,5-trihydroxybenzene dihydrate*, C₆H₃(OH)₃ · 2H₂O, p.a., Merck.

RESULTS

Proton nmr. spectra were recorded in concentrated Fl. solutions (1.3 M — 0.1 M) in 96% and 86% sulphuric acid.

Three bands were observed in the spectrum recorded 10 min. after dissolution, at an average temperature of 303 K, Fig. 1a; the band B at 3.92 ppm, the band A at 6.13 ppm, and the so called acid peak at 8.66 ppm (not presented in the Figure but found in the offset).

*Further referred to as floriglycinol — Fl.

The relative ratio of bands A and B is 1:1. Chemical shifts are given with respect to TMS. Analogous spectra were recorded after 25 min., 1.2 h, and 5.8 h after dissolution of Fl. (1.0 M) in 96% H_2SO_4 . Time effects in 86% H_2SO_4 were not distinct and further investigations were carried out in 96% H_2SO_4 . After keeping the solution at room temperature for 24 h, new bands began to appear along with the decrease of the intensity of bands A and B, whose ratio remained constant, 1:1.

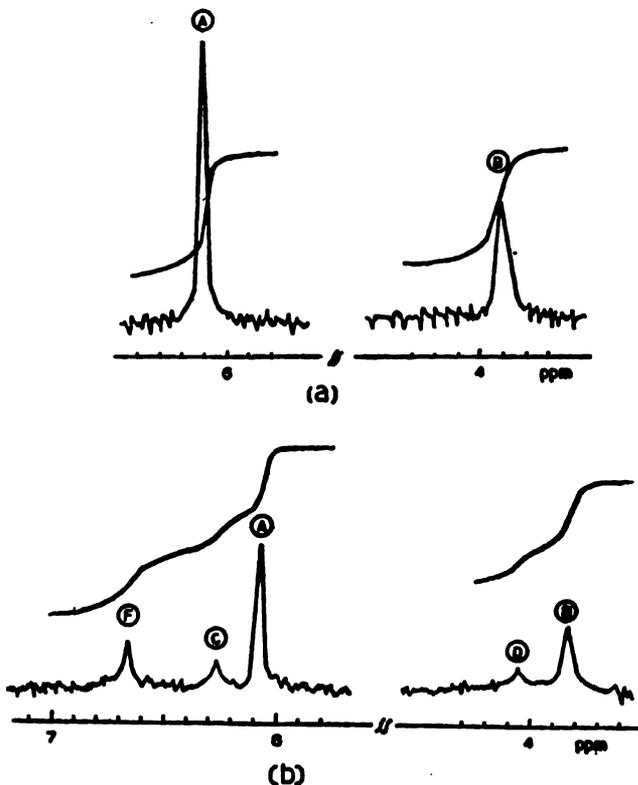


Fig. 1. a) $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the system Fl. (1.0 M) — 96% H_2SO_4 , 10 min. after dissolution. b) $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the system Fl. (1.0 M) — 96% H_2SO_4 , 7 days after dissolution

However, a considerable change was observed in the spectrum recorded 7 days after dissolution (Fig. 1b). Besides A and B, three new bands also appeared, C, D and F. Relative chemical shifts (with respect to TMS) of all the bands observed were as follows: B (3.83 ppm), D (4.05 ppm), A (6.08 ppm), C (6.28 ppm) and F (6.65 ppm). The band originating from acidic protons is found at 8.58 ppm in the offset. The relative ratio of bands A and B remained constant (1:1). Bands C and D had the same intensity, the ratio also being 1:1. The intensity of band F is higher by a factor of 4 than that of the bands C and D. A change with time (after 18 and 21 days) was observed in all the bands; the relative intensities of the bands A and B decreased maintaining the same intensity ratio, while the intensities of

the bands C, D, and F constantly increased also maintaining a constant intensity ratio of 1:1:4. It has been found that band F (recorded after 18 days) is a complex one, what could not be discovered earlier due to the low resolution of the apparatus and to the rather high viscosity of the solution. It is interesting to note that the acid peak (recorded after 18 days) is fairly broad (about 100 Hz) and located far in the offset. The acid peak in the spectrum recorded 21 days after dissolution remained relatively at the same position but was by about 40 Hz broader, pointing out to a more intensive exchange of protons.

More than three months (104 days) after dissolution, a spectrum was recorded which only had peak F, slightly shifted towards lower field (7.43 ppm). The solution was then thermostated for 24 h at 323 K and the spectrum was recorded again. Band F was shifted towards a stronger field, at 6.77 ppm, but its intensity considerably decreased by about 3—4 times. After keeping the solution at room temperature for two days, the position of band F remained unchanged (6.70 ppm) but its intensity prominently increased. In the spectrum recorded 135 days after the dissolution of a solution alternately heated to 323 K and cooled to room temperature for one month, only peak F was observed at 7.10 ppm. Dislocation of band F is probably due to a temperature effect. More important, however, is the fact that the temperature plays an important role in the investigated chemical reaction, as ought to be expected. Namely, under normal conditions (at room temperature) the appearance of bands C, D, and F may be expected only after 6 to 7 days, whereas in this case they are already registered by the integrator after 24 hours. On heating the solution up to 323 K, the concentrations represented by bands C, D, and F suddenly increase so that the bands already appear in the spectrum after 24 hours. By continuous heating at 323 K, bands A, B, C, and D disappear relatively quickly while the intensity of band F constantly decreases. The acid peak simultaneously shifts towards the less intensive field to finally become so wide that it is impossible to determine its position exactly.

Such changes in the proton nmr. spectra were observed in the whole range of used Fl. concentrations and the only difference being made by slightly different change rates, as ought to be expected taking into account the initial concentrations.

DISCUSSION

It can be seen from the literature¹⁻¹⁰ that the systems strong acids — aromatic compounds have been dealt with extensively. However, no data have been found so far on the change with time of the system Fl. — sulphuric acid. Olah *et al.*¹¹⁻¹⁶ and Kresge *et al.*¹⁷⁻²³ published a series of papers on the behaviour of aromatic compounds and their derivatives in strong acids, and in super acids. The results of their investigation have shown that protonation of the hydroxyl group predominates in weakly acidic media at lower temperatures, irrespective of whether mono- or diprotonated derivatives are obtained.

In our previous paper²⁴ we have pointed to a fast O-protonation taking place in the investigated system. Proton nmr. spectra indicate the complexity of the system as has been concluded from the u.v. and vis. spectra, too. Besides O-protonation which could not be recorded in the nmr. spectrum due to the ultra-fast transfer of protons, it is probable that C-protonation also occurs. On the basis of the mentioned authors, works we could conclude by analogy that only C-protonation occurred in our case, too. However, it is hard to believe that the recorded spectrum (Fig. 1a and 1b) represents only C-protonation in the system. By analysing

^1H -nmr. spectra we have found that a molecular species, which may be characterized as a C-protonated form, exists in the solution for more than 30 days at 298 K. It is, however, difficult to believe that the C-protonated form of Fl. is so a stable molecular species. On the other side it is hardly probable that such systems as: H_2SO_4 (96%), HClO_4 (70%), $\text{HF}-\text{BF}_3$, $\text{SbF}_5-\text{HF}-\text{SO}_2\text{ClF}$, $\text{SbF}_5-\text{HSO}_3\text{F}-\text{SO}_2\text{ClF}$, $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SO}_2\text{ClF}$, etc., do not contain a reagent sufficiently strong to „attack“ the aromatic core. Ramsey²⁵ has suggested earlier a quick sulphonation as the only explanation for the nmr. spectra of anisole in sulphuric acid. In our opinion sulphonation is constantly present in the system and causes formation of fairly stable sulphonated forms (Figs 2a and 2b), as can be seen from the proton nmr. spectra, which indicate existence of the molecular species, Fig. 2a, for more than a month. Because of the formation of a new molecular species, Fig. 2b, during sulphonation, as well as because of the existing molecular species, Fig. 2a, two bands appear in a somewhat lower field in the proton nmr. spectrum. This is in agreement with the theory as justified by the appearance of a heterogeneous sulphur atom in a C—O—S bond.

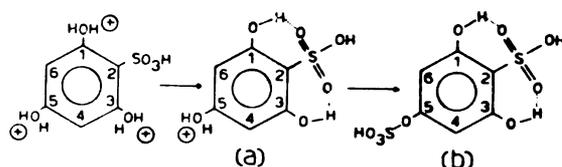


Fig. 2. Structural formulas of the sulphonated products

The two new bands (bands C and D, Fig. 1b) are shifted by a constant value of about 0.2 ppm (12 Hz) indicating that they originate from the same protons as bands A and B. Further sulphonation, in the position 4 or 6, leads to a corresponding change in the ^1H -nmr. spectra indicated by the appearance of band F.

The further course of the reaction can not be defined precisely but the assumption of further sulphonation is supported by two facts. The first is the further increase of absorbance of the vis. band²⁴ indicating further increase of the number of chromophores (in this case of SO_3H groups). Exceptionally high absorptivity ($a=12500$) for a given concentration points to the presence of a greater number of chromophores and justifies the above conclusion. The second fact is that heating enhances the reaction, as shown by the decrease and disappearance of the only remaining band F, which is actually possible only in a completely sulphonated product on the free C-atoms in the benzene core.

ИЗВОД

РЕАКЦИЈЕ ХИДРОКСИБЕНЗЕНА У ЈАКО КИСЕЛИМ СРЕДИНАМА.

II. ПРОТОНСКИ NMR СПЕКТРИ СИСТЕМА 1,3,5-ТРИХИДРОКСИБЕНЗЕН —
— СУМПОРНА КИСЕЛИНА

ДУШАН М. ЈОВАНОВИЋ

*Одељење за катализу Института за хемију, технологију и металургију, Његошева 12,
11000 Београд*

ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ и ДРАГАН А. МАРКОВИЋ

*Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета у Београду, б. бр. 550,
11001 Београд*

Понашање система 1,3,5-трихидроксибензен — концентрована сумпорна киселина испитивано је на бази протонских NMR спектра. Праћење тока реакције вршено је у временском мериоду од 135 дана, да би се што потпуније дефинисао механизам супституције и одредила структура новонасталих једињења. Експериментални резултати су показали да је систем доста сложен и да се реакција одиграва у два ступња. После брзе протонације и сулфонације на ароматичном језгру, други ступањ се одликује даљом сулфонацијом уз истовремено егзистирање већег броја сулфонисаних продуката, те се степен сулфонације због тога и није могао одредити.

(Примљено 10. јула 1980)

REFERENCES

1. D. A. Marković, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **43**, 843 (1978)
2. M. Kilpatrick, F. Luborsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 577 (1953)
3. D. Veselinović, D. Marković, M. Mirjanić, *J. Electroanal. Chem.*, **53**, 468 (1974)
4. P. A. Wyatt, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 490 (1960)
5. R. A. Cox, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1059 (1974)
6. C. G. Swain, A. S. Rosenberg, *Ibid.*, **83**, 2154 (1961)
7. D. S. Veselinović, D. A. Marković, D. M. Jovanović, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **43**, 225 (1978)
8. H. B. Mark, C. L. Atkin, *Anal. Chem.*, **36**, 514 (1964)
9. T. Birchall, A. N. Bourns, R. J. Gillespie, P. J. Smith, *Can. J. Chem.*, **42**, 1433 (1964)
10. T. Birchall, R. J. Gillespie, *Ibid.*, **42**, 503 (1964)
11. G. A. Olah, Y. K. Mo, *J. Org. Chem.*, **38**, 353 (1973)
12. G. A. Olah, G. Liang, J. R. Wiseman, J. A. Chong, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4729 (1972)
13. G. A. Olah, M. B. Comisarow, E. Namanworth, B. Ramsey, *Ibid.*, **89**, 5259 (1967)
14. G. A. Olah, R. H. Schloseberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelley, G. D. Matescu, *Ibid.*, **94**, 2034 (1972)
15. G. A. Olah, T. E. Kivovsky, *Ibid.*, **89**, 5692 (1967)
16. G. A. Olah, Y. K. Mo, *Ibid.*, **94**, 5341 (1972)
17. A. J. Kresge, S. Slac, D. W. Taylor, *Ibid.*, **92**, 6309 (1970)
18. A. J. Kresge, Y. Chiang, L. E. Hakka, *Ibid.*, **93**, 6167 (1971)
19. A. J. Kresge, L. E. Hakka, *Ibid.*, **88**, 3868 (1966)
20. A. J. Kresge, G. W. Barry, K. R. Charles, Y. Chiang, *Ibid.*, **84**, 4343 (1962)
21. A. J. Kresge, Y. Chiang, *Ibid.*, **83**, 2877 (1961)

22. A. J. Kresge, H. J. Chen, L. E. Hakka, J. E. Kouba, *Ibid.*, **93**, 6174 (1971)
23. A. J. Kresge, S. Mylonakis, Y. Sato, V. P. Vitullo, *Ibid.*, **93**, 6181 (1971)
24. D. M. Jovanović, D. S. Veselinović, D. A. Marković, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **45**, 335 (1980)
25. B. G. Ramsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5358 (1966).

HYDROLYSIS OF THE NICKEL(II) ION IN POTASSIUM CHLORIDE MEDIUM

NIKOLA B. MILIĆ*, ŽIVADIN D. BUGARČIĆ, and MIRJANA V. VASIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Svetozar Marković University, P.O. Box 60, YU-34001 Kragujevac

(Received 15 July 1980)

The hydrolysis of the nickel(II) ion in potassium chloride medium was studied by the emf method at 25°C. The data show that the extent of the nickel(II) ion hydrolysis depends both on the concentration of nickel and the potassium chloride medium. Thus, at a definite pH, the extent of the hydrolysis of nickel increases with increasing its concentration, but decreases with increasing concentration of the medium ions. The composition of the hydrolytic complex $Ni_4(OH)_4^{4+}$ and its stability constant were determined by using the general least square Lagr. program. Distribution of the complex is determined by the Halfall program. The observed effect of the ionic medium was considered by the linear free energy relationship.

Hydrolysis of the nickel(II) ion has been studied in potassium nitrate, sodium chloride, lithium and sodium perchlorate media¹. The data indicate that the predominant hydrolytic complex of the nickel(II) ion is $Ni_4(OH)_4^{4+}$. The composition of the other complexes differ slightly in dependence on the nature and concentration of the ionic medium. Values of the stability constant of the same complexes found in various ionic media are also different. The similar data concerning hydrolysis of the thorium and uranyl ions have been explained by the effect of the ionic medium².

In order to gain a better understanding of the mentioned effect, in this work hydrolysis of the nickel(II) ion in potassium chloride medium was studied by the emf method at 25°. The effect of the medium has been considered by the linear free energy approach³.

EXPERIMENTAL

Reagents and analysis. Nickel(II) chloride stock solution was prepared from recrystallized $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, p.a., Merck. To prevent the initial hydrolysis of nickel in the stock solution a small amount of hydrochloric acid was added.

The nickel content in the stock solution was determined by precipitation with dimethylglyoxime⁴. The concentration of the initial acid in nickel solutions was determined by the potentiometric method with standardized potassium hydrogen carbonate. The equivalence point was determined by the Gran plot⁵.

*Author to whom correspondence should be addressed

Potassium chloride stock solution was prepared from recrystallized KCl, p. a., Merck. Its concentration was determined by evaporating a known volume to dryness at 250° and constant weight. Hydrochloric acid solution was prepared from HCl, superpure, Merck, without further purification. Its concentration was determined potentiometrically with standardized sodium hydroxide.

Nitrogen gas for stirring and inert atmosphere was purified by passing through 10% NaOH and 10% H₂SO₄ and saturated with water 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, which was prepared according to Brown⁶. During the measurements the Wilhelm bridge⁷ and the titration vessel were inserted in a paraffin oil thermostat at 25.0 ± 0.2°, which was placed in a room thermostatted to 25.0 ± 0.5°.

Experiments were carried out as potentiometric titrations of various concentrations of nickel(II) ions (0.05, 0.10, 0.20, 0.40 and 0.50 M Ni²⁺) in a constant concentration of the potassium chloride medium (2.0 M (K)Cl)*, and titrations of the constant concentration of the nickel(II) ion (0.1 M Ni²⁺) in various concentrations of the medium (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, and 3.0 M (K)Cl). Titrations were carried out by adding the potassium hydrogen carbonate solution from one burette and the nickel solution of a twice higher concentration in the same portions from the other burette. All solutions were prepared in corresponding concentrations of potassium chloride. In this way, the total nickel concentration (*B*) and the total concentration of chloride ions 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. The 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. According to Biedermann and Sillén⁹ *E*_{*j*} is an approximately linear function of *h* (or *H* = analytical excess of hydrogen ions in the solution which corresponds to the concentration of the free hydrochloric acid).

To determine *E*₀ and *E*_{*j*} a Gran plot was first made to get a better value of *h*, which was used to plot $E - 59.16 \log h$ versus *h* (or *H* before hydrolysis begins). The limiting value of *h* = 0 gave *E*₀, while *j* was obtained from the slope. *E*₀ was determined for each titration directly from the part of the titration where no hydrolysis occurred.

The emf was measured with a Beckman Digital pH meter, Model 4500, which gives the possibility of measuring potentials with an accuracy of ± 0.1 mV.

RESULTS AND DISCUSSION

The emf data for the hydrolysis of 0.5, 0.10, 0.20, 0.40, and 0.50 M Ni²⁺ in 2.0 M (K) Cl medium are represented in Fig. 1, as the dependence of the hydroxide number of nickel, *Z*_{Ni}, on the concentration of the free hydrogen ions, *h*, [*Z*_{Ni} = *f*(-log *h*)]. The hydroxide number of nickel *Z*_{Ni} (average number of OH⁻ ions bonded per nickel ion) was calculated from the analytical excess of hydrogen ions, *H*, the measured concentration of the free hydrogen ions, *h*, and the total concentration of nickel(II) ions, *B*, according to the expression $Z_{Ni} = (h - H)/B$. The data obtained show that the nickel(II) ion hydrolyses between pH 6 and 7.5 in dependence on its concentration. Thus with the increasing of the nickel concentration the beginning of the hydrolysis is shifted to lower pH values. This can be seen from Fig. 2, which shows the dependence of pH of the beginning of hydrolysis on the concentration of nickel(II) ions. For a definite concentration of nickel(II) ions, the extent of hydrolysis, expressed through the hydroxide number, increases with increasing pH (Fig. 1), while at a definite pH the extent of hydrolysis increases with increasing concentration of nickel(II) ions. Since separate curves are obtained

*Denotation of the medium is in accordance with ref. 8.

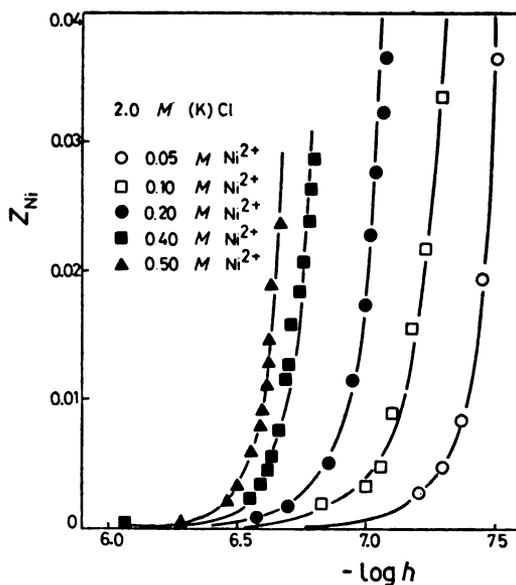


Fig. 1. Hydrolysis of the nickel(II) ion in 2.0 M (K)Cl medium

for each concentration of nickel, it is 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.

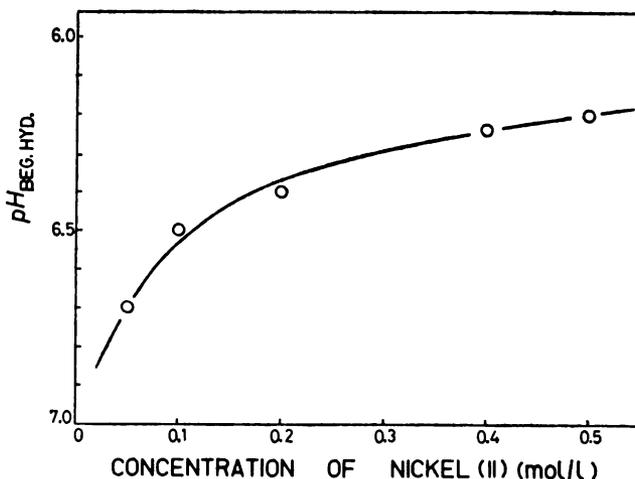


Fig. 2. Dependence of the pH of the beginning of nickel(II) hydrolysis on its concentration

The data for the hydrolysis of 0.10 M Ni²⁺ in 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, and 3.0 M (K) Cl medium are represented in Fig. 3, also as $Z_{Ni} = f(-\log h)$. These data show that the hydroxide number of nickel decreases with increasing concentration

of the medium ions. The separate curves for each concentration of the medium show the different extent of the nickel hydrolysis in various concentrations of

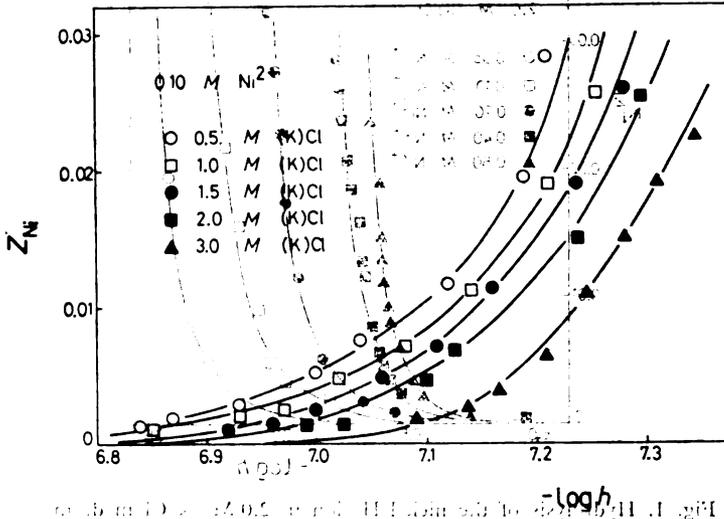


Fig. 3. Hydrolysis of 0.1 M Ni^{2+} in various concentrations of potassium chloride medium

potassium chloride medium as a consequence of the change of activity of both nickel(II) ions and water molecules. To check that, the water activity is calculated through the osmotic coefficient of the potassium chloride solutions¹⁰

$$\ln a_{H_2O} = -\phi \sum m_i \frac{M}{1000} \quad (1)$$

while the activity coefficient of nickel chloride in the presence of various concentrations of potassium chloride is calculated using the Guggenheim expression¹¹

$$\log f_{(x_2y)}^{x_1y} = \log f_{x_1y} - \frac{X_2}{4\mu} \left(k_1 \log f^{x_1y} - k_2 \log f^{x_2y} - \frac{k_3}{1 + \mu^{-1/2}} \right) \quad (2)$$

In eq. (1) ϕ denotes the osmotic coefficient, m_i — the number of ions, M — concentration of the salt in mol/dm³. In eq. (2) $f_{(x_2y)}^{x_1y}$ denotes the activity coefficients of nickel chloride in potassium chloride solution of definite concentration, f_{x_1y} — the activity coefficient of pure nickel chloride solution, f_{x_2y} — the activity coefficient of the pure potassium chloride solution of a concentration which corresponds to the total ionic strength of the mixture, X_2 — molar concentration of the potassium ion, μ — the ionic strength, k_1 , k_2 , and k_3 are constants calculated through charges of the ions: $k_1 = z_K(2z_K - z_{Ni} + z_{Cl})$, $k_2 = z_{Ni}(z_K + z_{Cl})^2 (z_{Ni} + z_{Cl})^{-1}$, $k_3 = 0.5 \cdot z_K z_{Ni} z_{Cl} (z_{Ni} - z_K)^2 \cdot (z_{Ni} + z_{Cl})^{-1}$.

Graphical representation of the dependence of the hydroxide number of nickel on the water activity and activity coefficient of nickel chloride (Fig. 4) shows

that the hydroxide number of nickel increases with increasing both the water activity and activity coefficient of the nickel (II) ion.

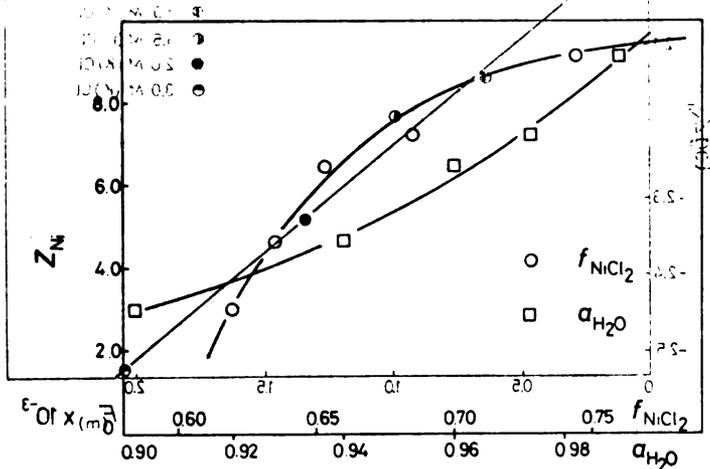


Fig. 4. Dependence of the hydroxide number of nickel(II) on water activity and on the activity coefficient of its ions.

A study of the effect of the ionic media on the hydrolysis of thorium(IV) ions to the establishment of the linear free energy relationship³

$\log Z_{M(w)} - \log Z_{M(m)} = nF_{(m)}$ (3)
 which gives the possibility of following the medium effect on the hydrolysis of metal ions quantitatively. Here, $Z_{M(w)}$ and $Z_{M(m)}$ denote the hydroxide number of metal ions in pure water and the definite ionic medium. The medium factor, $F_{(m)}$, is characteristic of the medium and independent on the reaction, whereas n is determined by the reaction and its conditions. The improved form of the medium factor is given by the expression³

$$F_{(m)} = c_{(a)} E_{h(a)} z_{(a)} + c_{(c)} E_{h(c)} z_{(c)} \quad (4)$$

where E_{h} denotes the energy of hydration of the medium ions (kJ/mol), $c_{(a)}$ and $c_{(c)}$ are concentrations of the anion and cation of the medium (mol/dm³) respectively, and $z_{(a)}$ and $z_{(c)}$ are the charges of the medium ions.

If the hydrolytic processes of nickel follow the linear free energy relationship the representation of the experimental data as dependence

$$\log Z_{M(m)} = f(F_{(m)}), \quad (5)$$

should lead to a straight line.

Application of eq. (3) to the data concerning the hydrolysis of the nickel(II) ion in potassium chloride medium gives the linear dependence of the logarithm of the hydroxide number on the medium factor (Fig. 5). It gives the possibility of predicting the hydrolysis of nickel in other similar ionic media.

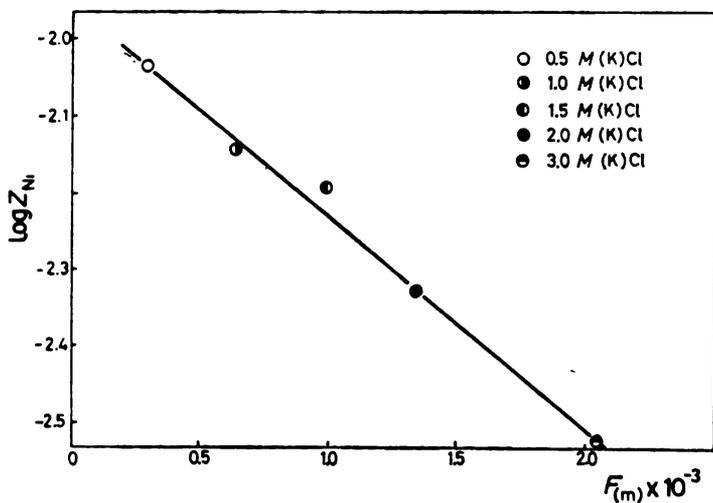
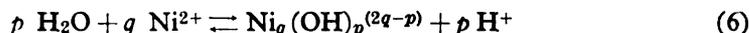


Fig. 5. Dependence of the hydroxide number of nickel(II) on the medium factor

Since the experimental values of the hydroxide number follow the linear free energy relationship, it was interesting to consider the effect of the ionic medium on the composition of the hydrolytic complexes of nickel and their stability constants, which were determined by analysis of data obtained in the equilibrium state.

Suppose that the nickel(II) ion by interaction with water molecules forms one or more hydrolytic complexes of the general formula $Ni_q(OH)_p(2q-p)^+$ or shortly (p, q) , the formation constants β_{pq} for each (p, q) species can be defined as the equilibrium constant of the reaction



(In reaction (6) the hydration of the individual ions and complex formation of nickel with chloride ions are omitted).

Denoting by b and h the concentrations of the free nickel and hydrogen ion respectively, the concentration of the (p, q) complexes is given by the equation

$$c_{pq} = \beta_{pq} h^{-p} b^q. \quad (7)$$

If the total concentration of nickel ions, B (free and in complexes) is

$$B = b + \sum q c_{pq} = b + \sum q \beta_{pq} h^{-p} b^q \quad (8)$$

then the hydroxide number of nickel or the amount (in mol/dm³) of OH⁻ bound to B or which is the same, the amount of H⁺ set free by reaction (6), can be represented by the expression

$$Z = p c_{pq} / B = (\sum p \beta_{pq} h^{-p} b^q) / (b + \sum q \beta_{pq} h^{-p} b^q). \quad (9)$$

The composition of the complexes and their stability constants were determined by the minimization of the error square sum

$$U = \sum (Z_{\text{cal}} - Z_{\text{exp}})^2 \quad (10)$$

using the generalized least squares program Letagrop¹². In eq. (10) Z_{cal} denotes the hydroxide number of nickel calculated from eq. (9), while Z_{exp} denotes the experimental values of the hydroxide number of nickel obtained from the analytical data and measured concentration of h . For various values of (p, q) of the complexes the computer searches for the set of equilibrium constants β_{pq} which will give the lowest values of the squares sum given by eq. (10).

Hydrolysis data of 0.05 — 0.5 M Ni_2^+ in the 2.0 M (K)Cl medium indicate a formation of the polynuclear complex $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ with a stability constant of $\log \beta_{4,4} = -28.16 \pm 0.04$. The same complex is obtained as a result of the calculation of the hydrolysis data of 0.1 M Ni^{2+} in 0.5 — 3.0 M (K)Cl media. This calculation also provides some evidence on the formation of the $\text{Ni}(\text{OH})^+$ complex in 0.5 and 1.5 M (K)Cl, but the existence of this complex is not fully certain. As water activity and the activity coefficient of the nickel(II) ion is different going from one concentration of potassium chloride to another, calculation of these data was done separately for each concentration of the medium. Table I shows that the obtained values of the stability constant of the (4,4) complex, given as $\log(\beta \pm 3\sigma)$, follow changes of the medium factor. Graphical representation of the values of the stability constant of the (4,4) complex and values of the medium factor as a function

$$\log \beta_{pq(m)} = f(F_{(m)}) \quad (11)$$

(Fig. 6) shows a linear dependence indicating the linear change of the free energy in the hydrolytic process of nickel and its correlation with the medium factor. The linearity of the function (11) indicates a general applicability of the established linear free energy relationship in quantitative consideration of the hydrolytic processes of metal ions.

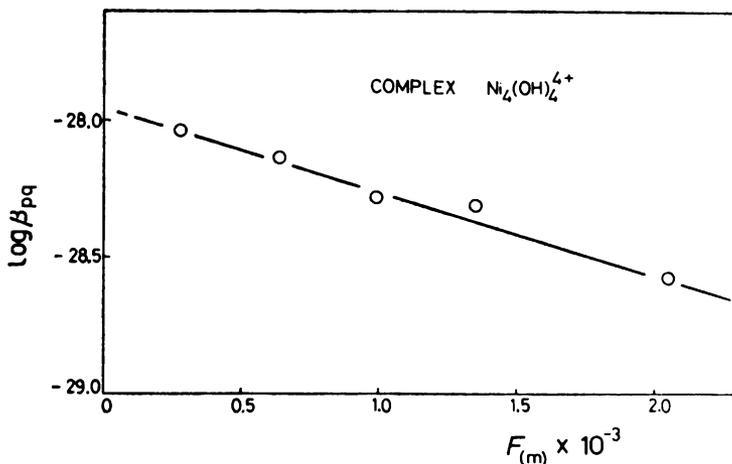


Fig. 6. Dependence of the logarithmic values of the stability constants of $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ on the medium factor

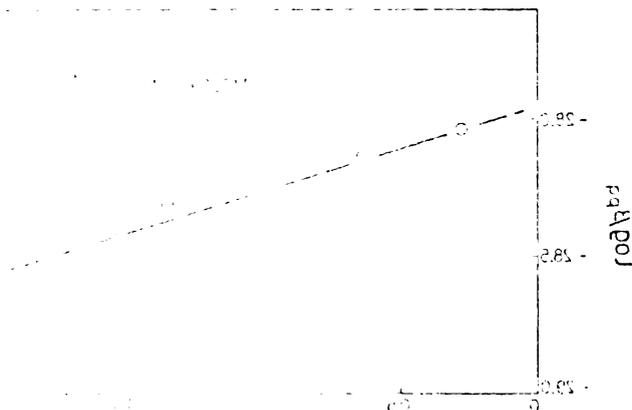
Determination of the distribution of the (4,4) complex using the Haltafall program¹⁴ shows that the concentration of the (4,4) complex follows changes of the extent of hydrolysis of the nickel(II) ion. Thus, at definite pH, the concentration of the (4,4) complex increases with increasing concentration of nickel(II) ions, while its concentration decreases with increasing concentration of the potassium chloride medium.

TABLE I. Stability constants; $\log(\beta_{pq} \pm 3\sigma)$ of the hydrolytic complexes of the Ni^{2+} ion obtained in potassium chloride medium and corresponding values of the medium factor, $F_{(m)}$

Medium M(K)Cl	$F_{(m)}$	$\text{Ni}(\text{OH})_4^{4+}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2^+$
0.5	287	-28.04 ± 0.10	$9.87 \text{ max} - 9.43$
1.0	639	-28.14 ± 0.06	
1.5	990	-28.28 ± 0.06	$10.06 \text{ max} - 9.68$
2.0	1342	-28.24 ± 0.04	
3.0	2045	-28.58 ± 0.06	

Note: In the calculation of the medium factor, $F_{(m)}$, concentrations of the ions of the medium are expressed in mol/dm^3 , the hydration energies in kJ/mol (ref. 13), while z is the corresponding charge.

Concerning literature data¹, the (4,4) complex was found in 3 M (Na)Cl, (Na)ClO₄, (Li)ClO₄ and 1.5 M (Na)ClO₄ media. Its stability constant is different in dependence of the nature and concentration of the medium. Calculation of the medium factor for these media shows that values of the stability constants follow changes of the medium factor. In sodium chloride and perchlorate, beside the (4,4) complex, (1,1) and (1,2) complexes are also found. Thus it is conclusive evidence that the effect of the medium in hydrolytic processes of metal ions plays a significant role.



ИЗВОД

ХИДРОЛИЗА НИКАЛ(II)-ЈОНА У КАЛИЈУМ-ХЛОРИДНОЈ СРЕДИНИ

НИКОЛА Б. МИЛИЋ, ЖИВАДИН Д. БУГАРЧИЋ И МИРЈАНА В. ВАСИЋ

Институт за хемију, Природно-математички факултет, 34001 Крагујевац

Хидролиза никал(II)-јона у калијум-хлоридној средини изучавана је потенциометријском методом на 25°. Добијени резултати показују да обим хидролизе никал(II)-јона зависи од концентрације никла и калијум-хлоридне средине. При одређеној вредности рН обим хидролизе никла расте са порастом његове концентрације, а опада са порастом концентрације калијум-хлоридне средине. Састав хидролитичког комплекса $Ni_4(OH)_4^{4+}$ и његова константа стабилности одређени су програмом Letagor који се заснива на уопштеној методи најмањих квадрата. Расподела комплекса одређена је програмом Halfall. Запажени ефекат јонске средине разматран је приступом правила линеарних промена слободне енергије.

(Примљено 15. јула 1980)

REFERENCES

1. C. F. Beas, R. E. Mesmer, „*The Hydrolysis of Cations*”, Wiley-Interscience Publ., New York 1976
2. N. B. Milić, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 229 (1973)
3. N. B. Milić, to be published
4. I. M. Kolthoff, P. J. Elving, E. B. Sandell, „*Treatise on Analytical Chemistry*”, Interscience Publ., New York 1970
5. G. Gran, *Analyst*, **77**, 661 (1952),
6. A. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 646 (1934)
7. W. Forsling, S. Hietanen, L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, **6**, 901 (1952)
8. „*Stability Constants of Metal-ion Complexes*”, *Chem. Soc. Special Publ.*, No, 17, 1964; No. 25, 1971
9. G. Biedermann, L. G. Sillén, *Arkiv Kemi*, **5**, 425 (1964)
10. R. A. Robinson, R. H. Stokes, „*Electrolyte Solutions*”, Butterworths, London 1968
11. A. S. Glueckauf, *Nature*, 423 (1963)
12. P. Brauner, L. G. Sillén, R. Whiteker, *Acta Chem. Scand.*, **31**, 365 (1968)
13. D. W. Smith, *J. Chem. Ed.*, **54**, 541 (1977).
14. N. Ingri, W. Kakolowicz, L. G. Sillén and B. Warnqvist, *Talanta*, **14**, 1261 (1967).

DIELECTRIC BEHAVIOUR OF SOME POLAR SUBSTANCES IN THE REGION OF PHASE TRANSFORMATIONS AT 10^2 Hz TO 10^5 Hz

NESTO I. DULIĆ and LASLO J. HORVAT

Chair of Physics, Junior School of Engineering, YU-24000 Subotica

(Received 4 April 1980; revised 15 July 1980)

Conductivity and permittivity measurements were performed in the frequency range from 10^2 Hz to 10^5 Hz at different temperatures on 1,2-dichloroethane, chlorobenzene, benzyl alcohol, and benzaldehyde. The temperature range includes their liquid — solid transitions.

Permittivity and conductivity are important characteristics of dielectrics. Their temperature and frequency dependences are particularly interesting. An analysis of them gives important information about intermolecular forces as well as about the structure of the substance in solid and liquid states. These dependences are especially characteristic in the range of phase transformation, therefore it was decided to measure the mentioned values in the temperature region which comprises the change from liquid into solid state of 1,2-dichloroethane, chlorobenzene, benzyl alcohol, and benzaldehyde. Their dielectric behaviour has been examined by some authors: 1,2-dichloroethane¹⁻³, chlorobenzene^{3,4}, benzyl alcohol⁵, benzaldehyde⁶. The dielectric behaviour of 1,2-dichloroethane and chlorobenzene has been examined in more detail in the mentioned references, but the permittivity and the conductivity were measured only at one frequency in the range of phase transformation. The data for other substances are few and there are none in the range of phase transformation. The results in the mentioned temperature and frequency range are mainly the same as these mentioned in references at the points they were measured. The used measuring method enabled the continual measuring of the dielectric behaviour of substances in solid and liquid states with considerable reliance on the obtained results.

THE MEASURING METHOD AND THE MEASURING SETUP

We wanted to examine the behaviour of the permittivity and the conductivity of some polar substances as a function of temperature and frequency with an error in the measurement of the permittivity in the liquid phase below 0.1%. This could be reached when the temperature variation in the whole measuring range did not exceed 0.2°C.

For measurements the contact method with measuring condenser and a ratio-arm bridge⁷⁻⁹ was chosen. The permittivity and the conductivity were then determined by measuring the capacity and conductance of the measuring condenser which was in direct contact with the examined substance. This method enabled the measuring of permittivity with an error of about 0.1% in

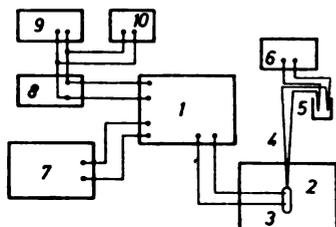
the middle of the frequency range from 10^2 Hz to 10^5 Hz. The error in other parts of the range reached 1%. The error in conductivity measurements attained 2% with a resolution of about 10^{-10} S m^{-1} .

The measuring condenser was made of two platinum electrodes. The surface of the electrodes was about 0.5 cm², and the distance between them about 0.3 mm. The Teflon carrier was the plug for the measuring cell which was made of Pyrex glass. The measuring cell was placed into the thermostat which enabled temperature setting in the range from -180° to 180° with temperature oscillations in the measuring cell not exceeding 0.2° . The detailed description of the thermostat and the measuring cell is given in reference 10. The temperature was measured with a copper-constantan thermocouple.

The capacity and the conductance of the condenser were measured with a Wayne — Kerr B 331 Mk II Autobalance Precision Bridge, at the frequency 1591.55 Hz ($\omega = 10^4$ 1/s). The measurement range of the bridge for capacity is from 100 aF to 1 F and the conductivity from 1 pS to 10 kS. The bridge error for C at the self — frequency was 0.01%.

A Hewlett-Packard 3310 A Function Generator was used as an external source of alternating current and an Orion Selective Measuring Receiver, Type TT-1301 voltmeter with an oscilloscope was used as the null detector to determine the bridge balance.

Fig. 1. The measuring setup



- | | |
|--|-----------------------------------|
| 1. Measuring bridge | 6. Digital voltmeter |
| 2. Thermostat | 7. External detector |
| 3. Measuring cell | 8. External source |
| 4. Thermocouple | 9. Digital voltmeter |
| 5. Reference point of the thermocouple | 10. H P Timer/Counter type 5304 A |

The measuring cell at 20° was calibrated in the way and with substances as recommended in references 8,9,11, and 12. The influence of thermal deformations on the geometry of the measuring condenser was obtained by measuring the characteristics of the measuring cell with air as the dielectric in the temperature range in which the measurements were performed. The correction factor was determined by means of the obtained characteristics and was used in the processing of measured data.

The substances used were Merck products: 1,2-dichloroethane *p.a.*, chlorobenzene *p.a.*, benzyl alcohol *p.a.*, and benzaldehyde of *puriss.* grade purity. Before application they were purified with a molecular sieve Fluka AG Molekularsieb 3A, and by vacuum fractional distillation. For measurements only the middle fractions were used.

RESULTS AND DISCUSSION

The permittivity and conductivity were measured in the frequency range from 2×10^2 Hz to 10^5 Hz near the melting point at different temperatures in liquid as well as in solid states with the substances: 1,2-dichloroethane, chlorobenzene, benzyl alcohol, and benzaldehyde. The results are given in Figs 2—5.

In the theory of dielectric dispersion the change of permittivity ϵ , and conductivity κ , with angular frequency ω^{13-16} is given by:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1)$$

and

$$\kappa(\omega) = \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty) \omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2)$$

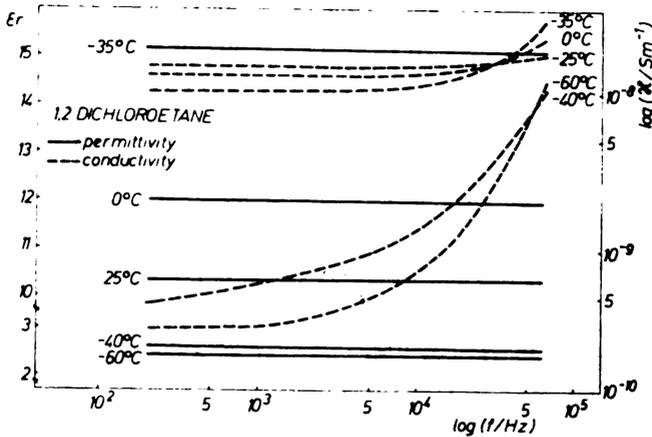


Fig. 2. Variation of permittivity and conductivity with frequency and temperature of 1,2-dichloroethane (m.p. —35.9°)

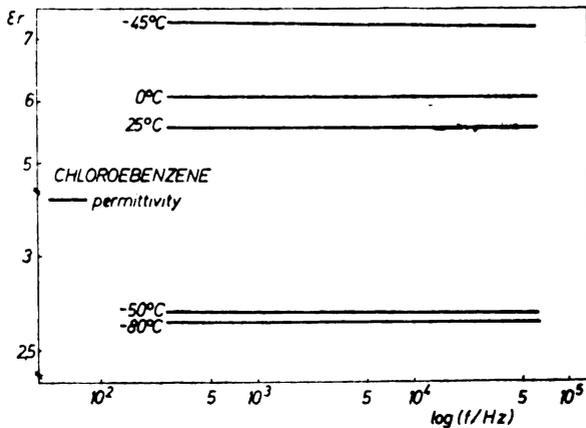


Fig. 3. Variation of permittivity with frequency and temperature of chlorobenzene (m.p. —45.3°)

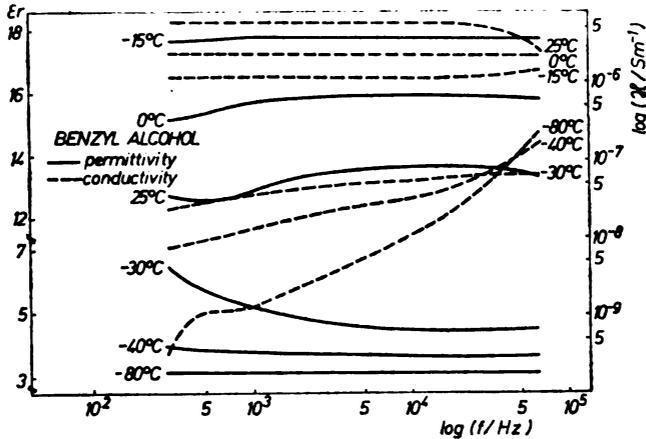


Fig. 4. Variation of permittivity and conductivity with frequency and temperature of benzyl alcohol (m.p. -15.3°)

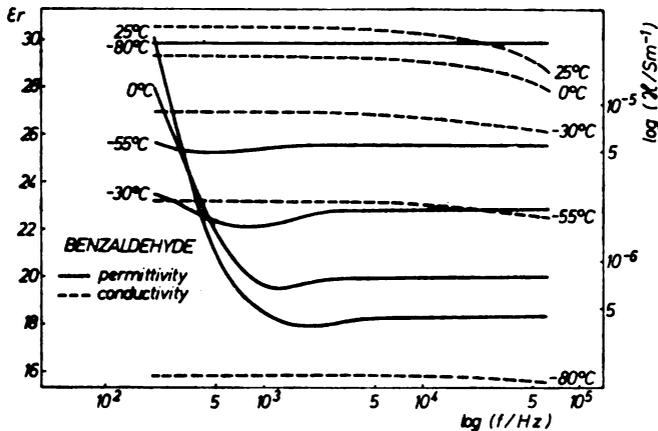


Fig. 5. Variation of permittivity and conductivity with frequency and temperature of benzaldehyde (m.p. -55.6°)

The relaxation time τ is as longer as higher the internal resistance to form polarization. The polarization processes in relation to the relaxation time could be fast or slow. The fast polarization processes are the electronic and atomic polarization with $\tau < 10^{-12}$ s, the processes of orientational polarizations being slower. The relaxation time by these processes depends on the molecular size, that is of associations, internal resistance to rotation, and ranges from 10^{-10} s by the small molecules and small internal resistance to a second or longer in the internal resistance if the rotation is high. In the frequency range where $\omega\tau \ll 1$, the permittivity does not depend on frequency.

Taking this into consideration, the obtained results give the following picture about the examined substances.

1,2-Dichloroethane: It was found that the permittivity in the liquid state is independent of the frequency, and it could therefore be supposed that there are no associations with influence on the dielectric behaviour in this range. The conductivity in the solid state is mainly of a Debye shape. Taking into account eq. (2) and that the measured conductivity does not change with the frequency in the liquid state, the d.c. component is more significant than the Debye one. With decreasing temperature the shape of the conductivity in the liquid state shows a tendency toward the conductivity shape in the solid state. We assume that near the melting point the quasi-crystal structure is more expressed, which is confirmed by the Kirkwood correlation factor¹⁰.

Chlorobenzene: In the examined frequency range the permittivity in the liquid state is independent of the frequency which shows that there are no associations with influence on the dielectric behaviour — it is confirmed by the Kirkwood correlation factor which is close to unity¹⁰. There are only electronic and atomic polarizations in the solid state which are independent of frequency and temperature. The conductivity was less than 10^{-9} S m⁻¹ in the entire examined range.

Benzyl alcohol: The permittivity has a high increase with decreasing temperature in the liquid state which shows an increasing parallel association of molecules¹⁰. The decrease of permittivity with a frequency more than 10^4 Hz in the liquid state is probably the consequence of the mentioned associations. In the solid state near the melting point the orientation polarization is very expressed and disappeared only at very low temperatures. In this range the permittivity decreases with frequency because of a strong internal resistance against rotation. Conductivity in the liquid state does not depend on frequency and is relatively high. On higher temperatures its influence is noticed on the permittivity at lower frequencies. In the solid state at low temperatures the Debye conductivity is prevailing.

Benzaldehyde: The conductivity is relatively high, and above 10^4 Hz it starts to decrease as the frequency increases. This shows a great influence of the d.c. component of conductivity which probably originates from the stronger auto-dissociation of benzaldehyde molecules. The abrupt increase of permittivity at a frequency below 10^3 Hz may be explained by surface polarization which appears as a consequence of high conductivity. Benzaldehyde molecules keep complete orientational polarization to -100° ¹⁰.

ИЗВОД

ДИЕЛЕКТРИЧНО ПОНАШАЊЕ НЕКИХ ПОЛАРНИХ СУПСТАНЦИЈА У ОБЛАСТИ
ФАЗНОГ ПРЕЛАЗА У ФРЕКВЕНТНОМ ПОДРУЧЈУ ОД 10^2 ДО 10^6 Hz

НВСТО И. ДУЛИЋ И ЛАСЛО Ј. ХОРВАТ

Виша техничка школа, Катедра за физику, 24000 Суботица

Извршено је мерење пермитивности и кондуктивности у зависности од фреквенције у интервалу од 10^2 до 10^5 Hz на различитим температурама код 1,2-дихлоретана, хлорбензола, бензилалкохола и бензалдехида. Температурна област је обухватала прелаз из чврстог у течно стање.

(Примљено 4. априла 1980; ревидирано 15. јула 1980)

REFERENCES

1. A. H. White, S.O. Morgan, *J. Chem. Phys.*, **5**, 655 (1937)
2. N. Yasumi, M. Shirai, *Ibid.*, **20**, 1325 (1952)
3. W. M. Heston, E. J. Hennelly, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2172 (1950)
4. R. Philippe, A. M. Piette, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **64**, 600 (1955)
5. N. Koizumi, T. Hanai, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **33** (1), 14 (1955)
6. P. S. Tutundžić, M. Liler, T. Kosanović, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **20**, 481 (1955)
7. A. Rost, „*Messungen dielektrischer Stoffeigenschaften*”, Vieweg, Braunschweig 1978
8. A. J. Sinev, S. D. Remenko, *Zavodsk. Laboratoriya*, **30**, 1141 (1964)
9. B. S. Nagy, „*Dielektrometria*”, Müszaki Könyvkado, Budapest 1970
10. N. Dulić, L. Horvat, *Acta Phys. Chem.*, **24**, 451 (1978)
11. R. Mecke, R. Jockle, G. Klingenberg, *Z. Elektrochem.*, **66**, 239 (1962)
12. *Factory instructions for calibration of Multi-Dekametar DK 06* (1965)
13. H. Fröhlich, „*Theory of Dielectrics*”, Clarendon Press, Oxford 1968
14. C. P. Smyth, „*Dielectric Behavior and Structure*”, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1955
15. A. R. Hippel, „*Dielectric Materials and Applications*”, The M. I. T. Press, Cambridge, Mass. 1956
16. B. K. P. Scaife, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **84**, 616 (1964).

KINETIC DETERMINATION OF ULTRAMICRO AMOUNTS OF Co(II)

RANGEL P. IGOV

Faculty of Science, Priština University, YU-38000 Priština

MILETA D. JAREDIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, YU-11001 Belgrade

TODOR G. PECEV

Faculty of Philosophy, Niš University, YU-18000 Niš

(Received 25 June 1980)

A new catalytic reaction was proposed and a kinetic method was developed for the determination of ultramicro amounts of Co(II) in solution, based on its catalytic effect in the oxidation of the 2-thiosemicarbazone of sodium 1,2-naphthoquinone-4-sulphonate by hydrogen peroxide. The sensitivity of the method is 5 ng/cm³. The relative error ranges between 3.8 and 10.2% for the concentration interval 40 to 7 ng/cm³ Co(II). Kinetic equations were proposed for the investigated process. The effects of certain foreign ions upon the reaction rate were determined for the assessment of the selectivity of the method. A convenient masking agent is found for Cu(II).

Lately, homogeneous catalytic oxidation-reduction reactions are used for the analysis of cobalt(II) traces in solution where hydrogen peroxide is the oxidant and the reductor is, most frequently, a certain organic, aromatic oxy-compound¹⁻⁹. Kinetic methods were elaborated, on the basis of those reactions, with which Co(II) from about 1×10^{-5} to 2 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ could be determined^{1,4,5}. They are all catalysed by means of traces of Co(II) in a more or less alkaline medium which can be the cause of lower selectivity.

In the present paper, a new catalytic reaction is proposed as well as a kinetic method for determining ultramicro amounts of Co(II) in weakly acid solutions. The aqueous solution of the 2-thiosemicarbazone of sodium 1,2-naphthoquinone-4-sulphonate (TNS) is yellow-orange and is stable for several weeks. The solution is practically decolourized after 10—15 minutes if 1M H₂O₂ is used for the oxidation of TNS (approximately 10⁻⁴M) resulting in a colourless oxidation product. The intermediate product of that reaction is of red-violet colour but the most intensive colour is obtained 3—4 minutes after the addition of hydrogen peroxide. The oxidation of TNS was found to be considerably accelerated in the presence of small Co(II) amounts in the reaction mixture. Hence, the reaction mentioned is catalysed by the present cobalt ions, which enabled us to elaborate a kinetic method for determining Co(II) ultramicro amounts in the range from 5 to 50 ng/cm³.

EXPERIMENTAL

A photocolorimetric method was used for following the reaction rate investigated. The measuring of absorbance (A), depending on time (t) was realized by a Lange photoelectric colorimeter, model J, additionally equipped with a thermostat of the reaction system¹⁰. The length of the absorption layer was 25 mm. A yellow-green filter was used with, λ_{\max} 549 nm. For the pH determination of the solutions, a pH-meter Radiometer PHM 29b was used, combined with a glass-calomel electrode, GK 2311. All solutions were continuously thermostated in a thermostat with a water-bath.

Hydrogen peroxide (2M) was prepared from 30% reagent. Potassium dihydrogen phosphate and disodium hydrogen phosphate dihydrate were used for the preparation of phosphate buffers¹¹. TNS was synthesized by the condensation of sodium 1,2-naphthoquinone-4-sulphonate with thiosemicarbazide¹². A $1 \cdot 10^{-3}$ M solution of the reagent was used. Cobalt(II) solution with a concentration of $100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ was prepared from $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The accurate concentration was electrogravimetrically determined from a more concentrated solution. Analytical grade reagents, redistilled water, and polyethylene vessels were used for the preparation of all solutions.

The initial concentration of each of the reactants in turn was systematically varied, the initial concentrations of the other reactants being kept constant.

The selected volumes of the reactants were put into a 50-cm³ standard flask, in the order TNS, buffer (5 cm³), H₂O₂, water to a fixed, but always same volume of the standard flask, vigorously shaken and left for 3 minutes in the thermostat, till the appearance of a red-violet colouring. Later, the catalyst solution was added, water till mark, again being well shaken. With that solution the inner (working) cell of the colorimeter was rapidly washed and the solution to be tested was filled in. The determination of A , depending on t , was carried out every 30 seconds for a period of about 10 minutes. A stopwatch was started when the hydrogen peroxide was added. Instead of the reaction rate (dc/dt), $d \log A/dt$, which is proportional to it, was determined.

$$d \log A/dt = \epsilon l dc/dt$$

where ϵ is the molar absorptivity, l the cell path-length, c the concentration of the coloured intermediate product.

The initial concentrations of the reagent solutions after the dilution to 50 cm³ were: 2×10^{-5} — 1×10^{-4} M TNS, 0.2—0.8 M H₂O₂, 5—50 ng/cm³ Co(II).

The measurements were done at $22 \pm 0.1^\circ$. The calibration curve was also plotted for a temperature of $27 \pm 0.1^\circ$.

RESULTS AND DISCUSSION

An integral variant of the tangent method was used for the processing of kinetic data, because a linear correlation exists between the logarithm of the absorbance and the time during the first 5 to 10 minutes after the addition of the catalyst. The reaction rate was followed by the change in the values of the tangent of the angle ($\tan \alpha$) of the slope of the linear part of the kinetic curve to the abscissa in the coordinates

$$\log A - t^1, \text{ because } \tan \alpha = d \log A/dt.$$

The pH effect and the concentration of the reagent substances upon the reaction rate, in the presence and absence of the catalyst was tested, to select optimal conditions for the determination of ultramicro amounts of Co(II). The highest differences between $\tan \alpha$ of the catalytic and uncatalysed reactions was about pH 6.3. At that pH value, the catalyst is most active, as seen in Fig. 1. From the indicated figure, it could also be seen, that a complicated correlation exists between $\tan \alpha$ and pH, for the whole teste pH interval (from 5.2. to 7.4), suggesting the

alternating order both of the catalytic and uncatalysed reactions as regarding the hydrogen ion. For further work, phosphate buffer was used with a pH of 6.3.

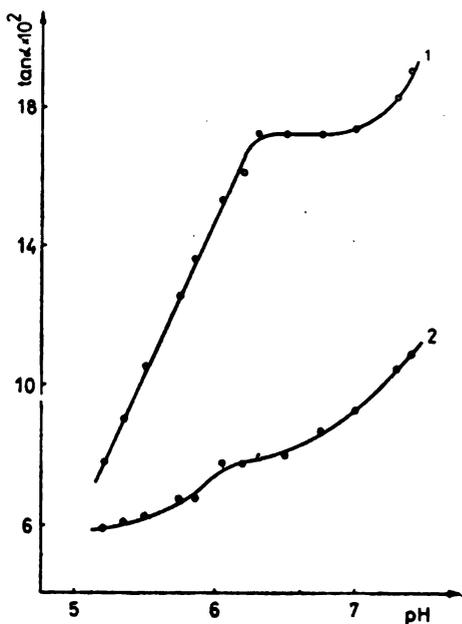


Fig. 1. Dependence of the reaction rate on pH. Initial concentrations: $C_{TNS} 1 \times 10^{-4}M$, $C_{H_2O_2} 0.4M$, $C_{Co} 100 \text{ ng/cm}^3$. 1, catalytic reaction; 2, uncatalysed reaction.

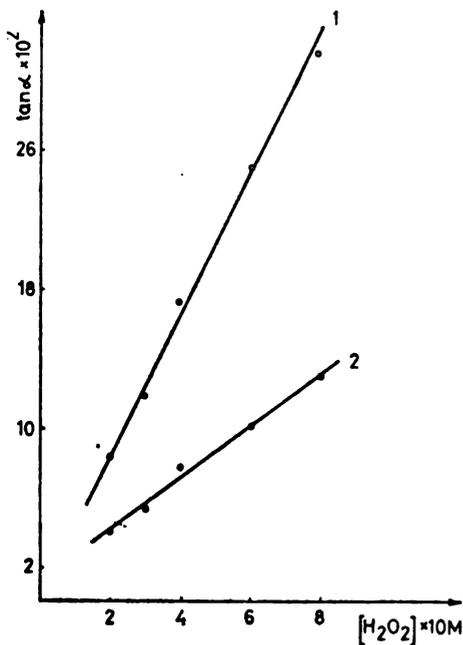


Fig. 2. Dependence of the reaction rate on H_2O_2 concentration. $C_{TNS} 1 \times 10^{-4}M$, $C_{Co} 100 \text{ ng/cm}^3$, pH 6.3. 1, catalytic reaction; 2, uncatalysed reaction.

Figure 2 shows that $\tan \alpha$ is a linear function in the tested interval of hydrogen peroxide concentrations, since both the catalytic and uncatalysed reactions are of the first order in respect to hydrogen peroxide. For further work the concentration of 0.4 M H_2O_2 was chosen.

In Fig. 3, the correlation between $\tan \alpha$ and the TNS concentration is shown. For TNS amounts smaller than $5 \times 10^{-5} M$ a linear correlation could be approximately admitted to exist between $\tan \alpha$ and the TNS concentrations. Greater values than $5 \times 10^{-5} M$ have no effect on the reaction rate. For further work the initial concentration of TNS of $8 \times 10^{-5} M$ was used.

With the selected optimal conditions, the Co(II) concentrations were changed and the corresponding values of $\tan \alpha$ were determined and a calibration line was

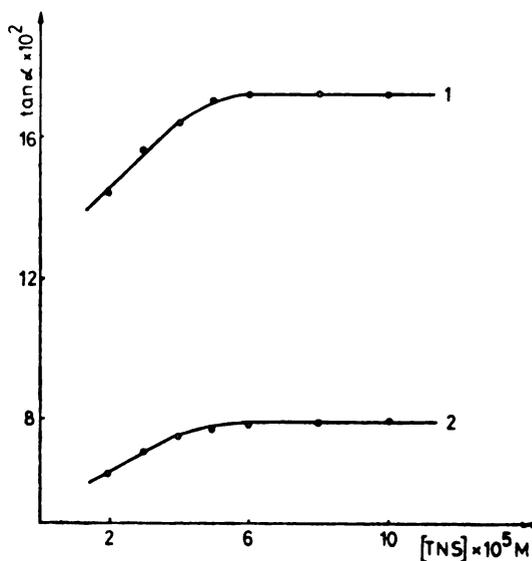


Fig. 3. Dependence of the reaction rate on TNS concentration. Initial concentrations: $C_{H_2O_2}$ 0.4M, C_{Co} 100 ng/cm³, pH 6.3. 1, catalytic reaction; 2, uncatalysed reaction.

plotted on that basis, Figure 4. The straight line 2 is slightly steeper than line 1, being thus more suitable for work. Cobalt(II) ultramicro amounts from 5 to 50 ng/cm³ can be determined by the diagram 4.

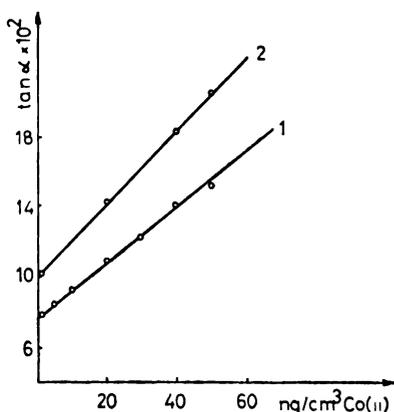


Fig. 4. Dependence of the reaction rate on Co(II) concentration. Initial concentrations: C_{TNS} $8 \times 10^{-5} M$, $C_{H_2O_2}$ 0.4M, pH 6.3. 1, 22°C; 2, 27°C.

The following kinetic equations were deduced on the basis of the graphic correlations obtained for the investigated processes:

For the catalytic process,

$$-\frac{dc}{dt} = K C^x_{\text{H}} C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{TNS}} C_{\text{Co}} \text{ for } C_{\text{TNS}} \leq 5 \times 10^{-5} \text{ M and}$$

$$-\frac{dc}{dt} = K C^y_{\text{H}} C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{Co}} \text{ for } C_{\text{TNS}} \geq 5 \times 10^{-5} \text{ M, where}$$

K is the rate constant of catalytic reaction, and x a variable.

For the uncatalysed process,

$$-\left(\frac{dc}{dt}\right)_0 = K_0 C^y_{\text{H}} C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{TNS}} \text{ for } C_{\text{TNS}} \leq 5 \times 10^{-5} \text{ M and}$$

$$-\left(\frac{dc}{dt}\right)_0 = K_0 C^y_{\text{H}} C_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ for } C_{\text{TNS}} \geq 5 \times 10^{-5} \text{ M, where}$$

K_0 is the rate constant of uncatalysed reaction, and y a variable.

The accuracy and reproducibility of the method are presented in Table I.

TABLE I

Taken ng/cm ³	Found, (\bar{x}) ng/cm ³	n	s ng/cm ³	Error, %
40.00	40.80	6	1.48	3.8
20.00	20.00	6	1.48	7.8
7.00	7.10	6	0.69	10.2

\bar{x} — mean value, n — number of determinations, s — standard deviation

The relative error ranges between 3.8 to 10.2% for the concentration interval from 40 to 7 ng/cm³ Co(II).

The effect of certain foreign ions on the reaction rate was examined for the evaluation of the selectivity of the method with a constant Co(II) concentration — 50 ng/cm³, Table II. The presence (individually, in the ratio to cobalt which is given in brackets) of NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, CH₃COO⁻ and Br⁻ (10⁴:1), Mn²⁺, F⁻, citrate, and H₄C₄O₂²⁻ (10³:1), Al³⁺, Pb²⁺, Sn²⁺, Fe³⁺, and HAsO₄⁻ (10²:1), C₂O₄²⁻ (10:1), Ni²⁺ and Cd²⁺ (5:1) have no practical effect upon the catalytic reaction rate. Cu²⁺ (10:1)¹³ and I⁻ (10²:1)¹⁴ catalyse the reaction. Mo₇O₄²⁻, WO₄²⁻ and VO₃ slightly accelerate the reaction and EDTA (1:1) completely inhibits it.

Copper(II) in the indicated ratio to Co(II) Table II) has a marked catalytic effect on the investigated reaction and impedes cobalt determination. Copper(II) with citric acid (citrate) forms a relatively stable complex ($pK=14.21$), whereas Co(II) forms a weak complex ($pK=4.83$). The citric acid (citrate), per se, had no effect upon the reaction catalysed by Co(II). This was utilized for copper masking

in the kinetic cobalt determinations on the basis of the reaction studied*. The quantity of the masking agent should be several thousand times greater than the Cu(II) quantity in the reaction system, so that the masking could be complete**

TABLE II

Influence of some foreign ions on the determination of ultramicro amounts of Co(II), $C_{Co} = 50$ ng/cm³, $q = C_{Ion} : C_{Co}$

Ion	q	$\tan \alpha \times 10^2$	Ion	q	$\tan \alpha \times 10^2$
—	—	15.62	Cd ²⁺	5	15.20
NH ₄ ⁺	10 ⁴	16.42	Cl ⁻	10 ⁴	15.50
Mg ²⁺	10 ⁴	15.00	SO ₄ ²⁻	10 ⁴	15.60
Ca ²⁺	10 ⁴	15.50	CH ₃ COO ⁻	10 ⁴	15.50
Sr ²⁺	10 ⁴	16.00	I ⁻	10 ²	catalyses
Ba ²⁺	10 ⁴	15.10	Br ⁻	10 ⁴	15.10
Al ³⁺	10 ²	15.00	F ⁻	10 ³	15.20
Zn ²⁺	10	14.84	C ₂ O ₄ ²⁻	10	14.80
Cu ²⁺	10	catalyses	H ₄ C ₄ O ₆ ²⁻	10 ³	15.10
Mn ²⁺	10 ³	15.00	citrate	10 ³	16.00
Pb ²⁺	10 ²	14.85	HAsO ₄ ²⁻	10 ²	15.00
Sn ²⁺	10 ²	16.30	Mo ₇ O ₂₄ ⁴⁻	10 ²	16.80
Ni ²⁺	10 ²	10.80	WO ₄ ²⁻	10 ²	16.80
Ni ²⁺	5	15.10	VO ₃ ⁻	10 ²	16.90
Fe ³⁺	10 ³	16.42	EDTA	1	7.00

*Foreign ions and the masking agent could be added (according to the addition order) immediately after the buffer, whereas Co(II) and Cu(II) are added after H₂O₂ (after 2 minutes), first Co(II) and then Cu(II).

**The citric acid solution should be pretitrated with sodium hydroxide to about pH 6.3.

ИЗВОД

КИНЕТИЧКО ОДРЕЂИВАЊЕ УЛТРАМИКРО КОЛИЧИНА Co(II)

РАНГЕЛ П. ИГОВ, МИЛЕТА Д. ЈАРЕДИЋ* и ТОДОР Г. ПЕЦЕВ**

*Природно-математички факултет, 38000 Приштина, *Природно-математички факултет, 11001 Београд, и ** Филозофски факултет, 18000 Ниш*

Предложена је нова каталитичка реакција и разрађена кинетичка метода за одређивање ултрамикро количина Co(II) у раствору на основу његове каталитичке активности при оксидацији натријум 1,2-нафтохинон-4-сулфоната(2-тиосемикарбазона) водоник-пероксидом. Осетљивост методе износи 5 ng/cm³. Релативна грешка се креће од 3,8 до 10,2% за интервал концентрација 40 до 7 ng/cm³ Co(II). Предложене су кинетичке једначине за проучавани процес. Ради оцене селективности методе испитан је утицај извесног броја страних јона на брзину реакције. Нађено је погодно маскирно средство за Cu(II).

(Примљено 25. јуна 1980)

REFERENCES

1. K. B. Yatsimirskii, „*Kinetic Methods of Analysis*”, 2nd Ed., Khimia, Moscow 1967
2. V. I. Vershinin, V. T. Chuiiko, B. E. Reznik, *Zh. Analit. Khim.*, **26**, 1710 (1971)
3. D. Costache, *Ann. Univ. Bucuresti, Chim.*, **20**, 143 (1971)
4. T. J. Janjić, G. A. Milovanović, *Bull. Soc. chim., Beograd*, **37**, 173 (1972)
5. I. F. Dolmanova, N. M. Ushakova, V. M. Peshkova, *Zh. Analit. Khim.*, **28**, 1131 (1973)
6. I. F. Dolmanova, N. M. Ushakova, E. B. Smirnova, V. M. Peshkova, *Ibid.*, **28**, 1530 (1973)
7. R. P. Pantalar, L. D. Alphonova, A. M. Bulgakova, I. V. Pulyaeva, *Ibid.*, **30**, 946 (1975)
8. R. P. Pantalar, L. D. Alphonova, A. M. Bulgakova, *Ibid.*, **30**, 1834 (1975)
9. R. P. Igov, M. D. Jaredić, *Bull. Soc. chim., Beograd*, **44**, 711 (1979)
10. V. J. Vajgand, R. P. Igov, G. Z. Miletić, *Ibid.*, **40**, 341 (1975)
11. Yu. Yu. Lure, „*Handbook of Analytical Chemistry*”, Khimia, Moscow 1971
12. M. D. Jaredić, *Dissertation*, Faculty of Science, Belgrade 1976
13. R. P. Igov, M. D. Jaredić, T. G. Pecev, *Talanta*, **27**, 361 (1980)
14. R. P. Igov, M. D. Jaredić, T. G. Pecev, *Mikrochim. Acta*, **2**, 171 (1979).

КОНДУКТОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ ПРИМАХИНА*

РАДОМИР Б. ПОПОВИЋ, КОСТА И. НИКОЛИЋ и МИЛАНКА Д. БОДИРОГА

Војномедицинска академија, Апошџека, Београд и Институт за физичку хемију Фармацеутичког факултета, 11001 Београд

(Примљено 21. маја 1980)

Описана је метода за кондуктометријско одређивање примахина. Титрација је извођена са перхлорном и силиковолфрамовом киселином и натријум-хидроксидом у растворима различитих структура. У овим испитивањима добијене су кондуктометријске криве погодног облика за тачно одређивање завршне тачке титрације. Однос између титранда и титранта у титрацији са перхлорном и силиковолфрамовом киселином је 2:1, док је при одређивању са натријум-хидроксидом тај однос био 1:1. Добијени резултати показују задовољавајућу тачност, а добра репродуктивност се постиже у одређивању малих количина што представља предност ове методе у квантитативној анализи примахина.

Примахин је 8-(4-амино-1-метилбутиламино)-6-метоксихинолин, а по својим фармаколошким особинама спада у групу антималярика са деловањем на егзоеритроцитарне облике паразита и делује на све гаметоците, те се употребљава у профилакси и терапији маларије^{1,2}. Због значајних терапеутских особина официналан је у нашој и другим светским фармакопејама³⁻⁷ у којима су наведени прописи квалитативне и квантитативне анализе чисте супстанције и лековитих препарата.

У овом раду предложена је кондуктометријска метода за одређивање примахин-фосфата са титрантима перхлорном и силиковолфрамовом (СВК) киселином као и са натријум-хидроксидом, чиме је дат прилог квантитативној анализи ове супстанције.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Апаратура

Кондуктометријска титрација извођена је са кондуктометром „Conductivity meter“, Type CDM 3, фирме „Radiometer“, Copenhagen са кондуктометријском ћелијом „PP 1042“. Кондуктометар је преко „REA 112 High Sensitivity Unit“ повезан са уређајем за аутоматску титрацију „RTS 622 Recording System“. Додавање титранта из „ABU 12“ бирете подешено је на оптималну брзину, при чему су добијене репродуктивне кондуктометријске криве. Мерења су извођена на собној температури.

Титриметријски раствори, реагенси и индикатори

- Натријум-хидроксид, 0,05 М раствор.
- Перхлорна киселина, 0,05 М раствор.

*Рад је финансирао Фонд Заједнице науке СР Србије.

— Силиковолфрамова киселина, $1,25 \cdot 10^{-2}$ M раствор: 40,93 g $H_4[Si(W_3O_{10})] \cdot 22 H_2O$, р.а., „Merck“, раствори се у води у одмерној тиквици од 1000 ml и допуне водом до ознаке. Фактор киселине је одређиван на тај начин што се одмери 50 mg папаверин-хлорида, претходно сушеног до константне тежине на $102-105^\circ$. Ова количина се раствори у 20 ml воде, дода 3 капи индикатора конгоцрвено и меша док се талог настао између алкалоида и индикатора не раствори. Затим се раствор, уз стално мешање, титрује са $1,25 \cdot 10^{-2}$ M раствор СВК док црвенољубичаста боја не пређе у плаву. 1 ml $1,25 \cdot 10^{-2}$ M раствора СВК одговара 18,78 mg папаверин-хлорида.

- Метанол, р.а., „Merck“
- Папаверин-хлорид, *rigum*, „Merck“
- Сирћетна киселина, глацијална, р.а., „Merck“
- Конгоцрвено (i): 0,2 g конгоцрвено раствори се у 100 ml воде.

За квантитативну анализу коришћен је примахин-фосфат у чистом стању, који се употребљава за израду лековитих препарата. Степен чистоће и садржај ове супстанције одговарао је захтевима фармакопејског прописа².

Посиљах рада

Примахин-фосфат, од кога су припремани основни раствори за кондуктометријске титрације са разним титрантима, претходно је осушен до константне тежине на $102-105^\circ$.

- а) Титрација са 0,05 M раствором перхлорне киселине

Основни 0,1% раствор примахин-фосфата добијен је растварањем одговарајуће количине супстанције у глацијалној сирћетној киселини. Количине овог раствора које садрже 2, 5 и 10 mg примахин-фосфата пренесу се у посуду за титрацију и допуне глацијалном сирћетном киселином до 50 ml. Раствори се аутоматски титрују са 0,05 M раствором перхлорне киселине, а завршна тачка титрације се графички одређује.

- б) Титрација са $1,25 \cdot 10^{-2}$ M раствором силиковолфрамове киселине.

Основни 0,1% раствор примахин-фосфата припремљен је тако што се 100 mg супстанције раствори у одмерној тиквици од 100 ml у 4 ml воде и допуне до ознаке метанолом. Запремине од по 2, 5 и 10 ml овог раствора пренесу се у посуду за титрацију, допуне метанолом до 50 ml и титрују са $1,25 \cdot 10^{-2}$ M раствором СВК на начин описан под а).

- в) Титрација са 0,05 M раствором натријум-хидроксида.

Претходно се припреми 0,1% водени раствор примахин-фосфата. Количине овог раствора које одговарају 1, 2, 5 и 10 mg примахин-фосфата пренесу се у посуду за титрацију и допуне водом до 50 ml. Раствори се кондуктометријски титрују са 0,05 M раствором натријум-хидроксида на начин описан под а).

Један ml 0,05 M раствора $HClO_4$ односно 1 ml $1,25 \cdot 10^{-2}$ M раствора СВК одговара 11,38375 mg примахин-фосфата, а 1 ml 0,05 M раствора NaOH одговара 22,7675 mg примахин-фосфата.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У табlici I приказани су резултати кондуктометријских одређивања примахин-фосфата титрацијом са перхлорном киселином, СВК и натријум-хидроксидом.

Добијени резултати показују да је ова метода тачна и репродуктивна и да се најбоља репродуктивност постиже при одређивању малих количина, што је од посебног значаја.

У саставу примахина је хинолински прстен на који је везана у положају 8, преко азотовог атома, метилбутиламино група, па ово једињење због присуства три азотова атома може, под извесним условима, имати и трибазне особине. Ради овако комплексне структуре примахина могу се изводити разне хемијске трансформације у сврху квалитативне и квантитативне анализе.

При избору најподеснијих услова за извођење кондуктометријске титрације са перхлорном киселином, због могућности вишеструког протоновања изабране су такве структуре раствора у којима примахин има протоне на азотовом атому хинолинског прстена и азотовом атому примарног метилбутиламина.

ТАБЛИЦА I TABLE

Резултати кондуктометријских анализа примахин-фосфата
Results of the conductometric analysis of primaquine phosphate

Узета количина Amount taken mg	Број титрација No. of titrations	Нађена количина у mg — Amount found in mg		
		Титрант Перхлорна киселина Perchloric acid	Титрант Силиковолфрамова киселина Silicotungstic acid	Титрант Натријум хидроксид Sodium hydroxide
1,0	7			1,01 ± 0,05*
2,0	7	2,03 ± 0,06	2,04 ± 0,07	2,04 ± 0,04
5,0	7	5,05 ± 0,06	5,0 ± 0,1	5,0 ± 0,1
10,0	7	10,02 ± 0,05	10,0 ± 0,1	9,9 ± 0,1

*Стандардна девијација средине — Standard deviation of the mean

Кондуктометријска крива добијена при титрацији примахина у глацијалној сирћетној киселини са перхлорном киселином приказана је на слици 1.

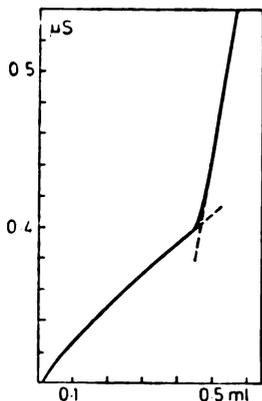
Иако се врши протонација азотових атома на примарној амино групи и хинолинском прстену, оне се не могу запазити појединачно на кондуктометријској кривој, јер постоји само једна превојна тачка која означава завршну тачку титрације, после које настаје већи пораст у проводљивости због присуства вишка водоникових јона. Карактер кондуктометријске криве омогућава тачно графичко одређивање завршне тачке титрације. У границама одређиваних количина нису запажене реакције солволизе које би непожељним конкуретним реакцијама утицале на тачност резултата.

И на билогаритамској потенциометријској кривој, добијеној при титрацији примахина у глацијалној сирћетној киселини са перхлорном киселином, не могу се запазити две превојне тачке које означавају појединачне протонације азотових атома примахина, па се из тога може закључити да глацијална сирћетна киселина има нивелишући ефекат. Стога, под овим условима одређивања, стехиометријски однос између перхлорне киселине и примахина је 2:1.

Карактер кондуктометријске криве (слика 2) добијен при титрацији примахина са СВК разликује се од криве добијене при титрацији са перхлорном киселином.

Све до завршне тачке титрације проводљивост опада, јер се из провођења уклања протонована база примахина, која реагује са СВК. У близини завршне тачке титрације и непосредно по њој проводљивост се поступно мења, јер вероватно настаје повећана дисоцијација у титрацији насталог једињења примахина са СВК, те се добија онакав карактер криве који је

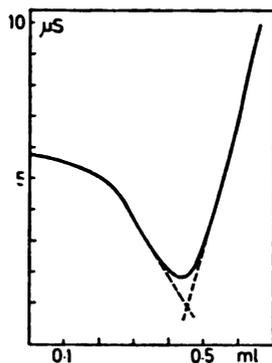
типичан када се реакцијом ствара нерастворно једињење. По завршној тачки титрације проводљивост у почетку спорије расте, да би затим нагло порасла због присуства вишка водоникових јона. Иако карактер кондуктометријске криве није као код одређивања са перхлорном киселином, постиже се задовољавајућа тачност у одређивању.



Слика 1 Figure

Титрацијска крива при-
махин-фосфата са 0,05 М
перхлорном киселином

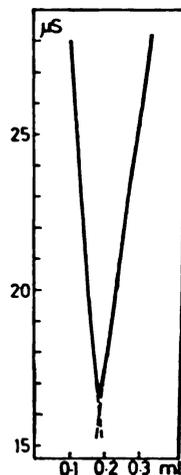
The titration curve of pri-
maquine phosphate with
0.05 M perchloric acid



Слика 2 Figure

Титрацијска крива при-
махин-фосфата са $1,25 \cdot$
 10^{-2} М силиковолфра-мо
вом киселином

The titration curve of pri-
maquine phosphate with
 1.25×10^{-2} M
silicotungstic
acid



Слика 3 Figure

Титрацијска крива при-
махин-фосфата са 0,05 М
натријум-хидроксидом

The titration curve of pri-
maquine phosphate with
0.05 M sodium hydroxide

На слици 3 приказана је крива титрација примахина са натријум-хидроксидом.

Проводљивост раствора опада све до завршне тачке титрације због депротонације извршене на примарној amino групи која има базнији карактер у воденом раствору од азота хинолинског прстена. По завршеној протонацији азотоваг атома у метилбутиламино групи проводљивост раствора нагло расте, и по њој се не може запазити очекивана депротонација азотоваг атома на хинолинском прстену. Константовано је, да је депротоновање азотоваг атома у хинолинском прстену извршено у 0,05 М раствору натријум-хидроксида када настаје таложње базе примахина, која губитком другог протона постаје нерастворна у води. Пошто се при титрацији са натријум-хидроксидом врши депротонација само једног азотоваг атома у одговарајућој структури раствора и под датим условима, то је у овом случају однос између титранта и титранда 1:1. Карактер кондуктометријске криве је врло погодан и за одређивање количине примахина од 1 mg.

Приказана метода кондуктометријског одређивања примахина проширује област квантитативне анализе овог једињења и омогућава да се у специфичним аналитичким условима може са успехом применити.

S U M M A R Y

CONDUCTOMETRIC DETERMINATION OF PRIMAQUINE

RADOMIR B. POPOVIĆ, KOSTA I. NIKOLIĆ, and MILANKA D. BODIROGA

The Pharmacy, Military Medical Academy, Belgrade, and Institute of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Belgrade University, P.O. Box 146, YU-11001, Belgrade

A conductometric method for determination of primaquine is recommended with perchloric and silicotungstic acids and sodium hydroxide as titrants. Conductometric curves obtained in titration with various titrants differ in their shape, which depends on the changes occurred in conductivity of the solution before and after the titration end point, and their character is such that the titration end point can be accurately and reproducibly determined. In titration with perchloric acid no individual protonations have been noticed on conductometric curves, as there appears only one inflexion point, although both nitrogen atoms are protonated. Also in titration of primaquine with silicotungstic acid one inflexion point is obtained, so that the ratio between the titrand and titrant was in both cases 2. In titration with sodium hydroxide deprotonation is effected only on the primary primaquine amine, so that the ratio between the titrand and titrant in this case is 1.

(Received 21 May 1980)

ЛИТЕРАТУРА

1. L. S. Goodman, A. Gilman, „*The Pharmacological Basis of Therapeutics*”, Fifth Edition, Macmillan Publishing Co., Inc, New York 1975
2. G. Erhart, H. Ruschig, „*Arzneimittel*”, Bd. 5, Verlag Chemie, Weinheim 1972
3. *Farmakopeja SFRJ*, III izd., Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu, Beograd 1972
4. *The International Pharmacopoeia*, Ed. II, World Health Organization, Geneva 1969
5. *The United States Pharmacopoeia*, XIX Revision, United States Pharmacopoeial Convention, Inc., Rockville 1975
6. *British Pharmacopoeia 1973*, Her Majesty's Stationery Office, London 1973
7. *Pharmacopée Française*, IX Ed., L'Adrapharm, Paris 1976.

РЕЦЕНЗИЈА КЊИГЕ

*Универзитетски уџбеник „Теоријски основи аналитичке хемије“,
III измењено и допуњено издање, од др Томислава Јањића*

Недавно је изашло из штампе III измењено и допуњено издање универзитетског уџбеника „Теоријски основи аналитичке хемије“, од др Томислава Јањића, редовног професора Универзитета у Београду. Књига има 228 страница, 37 таблица и 77 слика. Поред тога, у књизи се налазе 85 примера решавања различитих аналитичких проблема, као и 83 задатка за вежбање студената са решењима. Најзад, књига садржи и 10 лепо одабраних огледа из аналитичке хемије, који могу да послуже било за вежбање студената, било за демонстрирање појединих појава у току предавања.

Ново издање се знатно разликује од пређашњег, мада су наслови појединих поглавља готово исти. Сва поглавља су више или мање прерађена, са циљем да се књига усагласи са најновијим научним сазнањима, а у исто време градиво учини разумљивије читаоцу. Због тога ово издање садржи око 50% новог текста. За разлику од прошлог издања, сада су при састављању многих таблица и дијаграма употребљени подаци добивени електронским рачунаром, што је обезбедило велику тачност како графичких, тако и табеларних приказа. У новом издању извршене су многе измене ознака и јединица физичких величина у складу са новим Међународним системом јединица (SI). Међутим, аутор у примени тога система не иде даље од онога што је данас општеприхваћено у најновијој светској научној и уџбеничкој литератури у области аналитичке хемије.

Књига је писана савременим начином. Тако је за објашњење киселинско-базних процеса доследно примењена протолитичка теорија, која у многим случајевима, чак и у воденим растворима, омогућује знатно боље разумевање киселинско-базних процеса него што се постиже применом класичне Аренијусове теорије. Књига садржи велики број логаритамских и других дијаграма, којима се често веома сложени узајамни односи компонената које стоје у равнотежи лако могу разумети. Таквим дијаграмима приказане су равнотеже како у монофазним системима (киселинско-базне равнотеже, равнотеже при образовању комплекса, равнотеже редокс-процеса), тако и у полифазним системима (процеси таложења и екстракције).

Како је II издање ове књиге распродато почетком 1978. године, то ће појава новог издања попунити празнину насталу у уџбеничкој литератури у овој области. Мада је књига „Теоријски основи аналитичке хемије“ намењена пре свега студентима који изучавају Аналитичку хемију, она ће бити корисна и ширем кругу читалаца, који су заинтересовани за савремене теоријске основе аналитичке хемије.

Издавач: Научна Књига, Београд. Цена: 170 дин.

М. Ђелап

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 Хемijsког друштва Београд“ публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 50 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Югословенска књига“, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

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

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIC

Conseil de Rédaction

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

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, 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. VELIČKOVIĆ

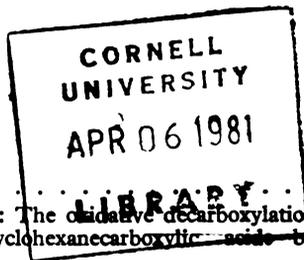
Éditeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnegie, B. p. 462, YU-11001 Belgrade

САДРЖАЈ

In memoriam: Проф. др Боžo Тежак, 1907-1980	313
* <i>М. Љ. Михаиловић, В. Андрејевић и А. В. Теодоровић:</i> Оксидативна декарбоксилација диастереомерних 4- <i>терц</i> -бутил-1-фенил-1-циклохексанкарбоксилних киселина помоћу олово-тетраацетата	315
* <i>М. Љ. Михаиловић, В. Андрејевић и А. В. Теодоровић:</i> Олово-тетраацетатна оксидација диастереомерних 4- <i>терц</i> -бутил-1-фенил-1-циклохексанметанола	327
* <i>Д. М. Јовановић, Д. С. Веселиновић и Д. А. Марковић:</i> Реакције хидроксибензена у јако киселим срединама. I. Спектрофотометријско испитивање система 1,3,5-трихидроксибензен — сумпорна киселина	335
* <i>Д. М. Јовановић, Д. С. Веселиновић и Д. А. Марковић:</i> Реакције хидроксибензена у јако киселим срединама. II. Протонски NMR спектри система 1,3,5-трихидроксибензен — сумпорна киселина	343
* <i>Н. Б. Милић, Ж. Д. Бугарчић и М. В. Васић:</i> Хидролиза никал(II)-јона у калијум-хлоридној средини	349
* <i>Н. И. Дулић и Л. Ј. Хорват:</i> Диелектрично понашање неких поларних супстанција у области фазног прелаза у фреквентном подручју од 10^2 до 10^8 Hz	358
* <i>Р. П. Игов, М. Д. Јаређић и Т. Г. Пецев:</i> Кинетичко одређивање ултрамикро количина Co(II)	365
<i>Р. Б. Појовић, К. И. Николић и М. Д. Бодирога:</i> Кондуктометријско одређивање примакина	373
<i>М. Ђелач:</i> Универзитетски уџбеник „Теоријски основи аналитичке хемије“, III измењено и допуњено издање, од др Томислава Јањића (Рецензија књиге)	379

*На страном језику

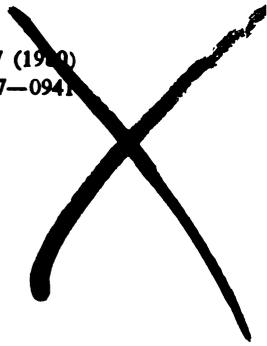
CONTENTS



*In memoriam: Prof. Dr. Božo Težak, 1907-1980	313
<i>M. Lj. Mihailović, V. Andrejević, and A. V. Teodorović:</i> The oxidative decarboxylation of the diastereomeric 4- <i>tert</i> -butyl-1-phenyl-1-cyclohexanecarboxylic acids by means of lead tetraacetate	315
<i>M. Lj. Mihailović, V. Andrejević, and A. V. Teodorović:</i> The lead tetraacetate oxidation of the diastereomeric 4- <i>tert</i> -1-phenyl-1-cyclohexanemethanols	327
<i>D. M. Jovanović, D. S. Veselinović, and D. M. Marković:</i> Reactions of hydroxybenzenes in strongly acidic media. I. Spectrophotometric investigation of the 1,3,5-trihydroxybenzene — sulphuric acid system	335
<i>D. M. Jovanović, D. S. Veselinović, and D. M. Marković:</i> Reactions of hydroxybenzenes in strongly acidic media. II. Proton nmr. spectra of the 1,3,5-trihydroxybenzene — sulphuric acid system	343
<i>N. B. Milić, Ž. D. Bugarčić, and M. V. Vasić:</i> Hydrolysis of the nickel (II) ion in potassium chloride medium	349
<i>N. I. Dulić and L. J. Horvat:</i> Dielectric behaviour of some polar substances in the region of phase transformations at 10^2 Hz to 10^8 Hz	358
<i>R. P. Igov, M. D. Jaredić, and T. G. Pecev:</i> Kinetic determination of ultramicroamounts of Co(II)	365
* <i>R. B. Popović, K. I. Nikolić, and M. D. Bodiřoga:</i> Conductometric determination of primaquine	373
* <i>M. Ćelap:</i> The university textbook „Theoretical Foundations of Analytical Chemistry“, by Tomislav Janjić, 3 rd edition (Book review)	379

*In Serbo-Croatian

GHDBAX 45 (10) 381—457 (1980)
YU-ISSN 0017—0941



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 45 VOLUME

СВЕСКА 10 NO



1980

БЕОГРАД

PHYSICAL SCIENCE

APR 6 1981

LIBRARY

Гласник Хемиској друштва Београд је гласило Српској хемиској друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примену хемију Универзитетској у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део шрошкова штампања часописа покривен је доприносом Републике заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемиског друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примене 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: СТЕЈАН 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. КОПЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК,
М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ,
А. СТОЈЊКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. БЕЛАП и В. ШВЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемиско друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11001 Београд

REVUE — ПРЕГЛЕД

MOLTEN SALTS AS MATERIALS FOR THERMAL ENERGY STORAGE

IVAN GAL* and JOSEPH SILVERMAN

Institute for Physical Science and Technology, University of Maryland, College Park, MD 20742, U.S.A.

(Received 11 September 1980)

- I. Introduction
- II. Basic principles and requirements
- III. Sensible heat storage systems
- IV. Latent heat storage systems
- V. Conclusion

I. INTRODUCTION

Most chemists apply the expression molten salts to those liquids obtained by melting solid crystalline salts. It is convenient to classify them into five groups: (1) simple ionic salts such as the halides of alkali and alkaline earth metals which are essentially fully ionized; (2) simple salts of oxyanions (carbonates, sulfates, nitrates, etc.); (3) polymeric salts (polyphosphates, silicates, etc.) of homo- or hetero-oxyanions; (4) polynuclear salts such as halides or beryllium or zinc; and (5) salts of organic cations and/or anions.

For the present, we shall deal only with the first two groups of salts; therefore, we can look upon the melt as a simple ionic liquid which retains many properties of the solid crystal. As in the crystalline state, the melt contains particles of opposite charges, and the main interaction between the particles is of electrostatic nature. Although long-range order is less pronounced in molten salts than in crystals, melts conserve the short-range order and quasi-crystalline structure around an ion. Thus the nearest neighbor interaction is that of oppositely charged particles, and the next-nearest-neighbor interaction is that of particles having the same charge. The structure and physical properties of simple molten salts can often be described in terms of statistical mechanical models based on the quasi-crystalline concept of ionic liquids¹⁻². Several experimental data confirm the quasi-crystalline structure of molten salts, particularly in the vicinity of the melting point: (1) the similar values of specific heats in the solid and liquid states, (2) similarity of the vibrational absorption spectra in the solid and liquid states (translational and sometimes rotational freedoms are in both states hindered, and there is no translational contribution to thermodynamic properties, as in the case of gases); (3) although volume increases upon fusion can be as high as 30%, interatomic distances in the ordered portion of the liquid differ only slightly (5%)

*On leave from the Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade

from those of the solid; (4) X-ray studies of melts and the radial distribution functions obtained show convincingly that the ionic liquid has a quasicrystalline arrangement, interrupted occasionally by defects and random vacancies³. From a theoretical standpoint molten salts are important liquids; they are infinitely concentrated electrolyte solutions, and some theories applied to molten salts can be extended⁴ to aqueous electrolyte solutions. Molten salts can be considered at present as a testing ground for the theories of ionic liquids.

Industrial applications of molten salts were established long ago and are well known to chemists and chemical engineers. However, in the last three decades, new applications have emerged, especially new chemical syntheses. The new branch of chemistry which has developed, molten salt chemistry, encompasses at least several hundred new chemical procedures,⁵ some of them of considerable interest to chemical industry⁶⁻⁸.

According to Janz,⁹ industrial application of molten salts can be classified into five broad fields:

- (1) electrometallurgy, electroplating, surface preparation;
- (2) chemical processes, synthesis;
- (3) environmental technology (air-cleaning, liquid and solid waste treatment);
- (4) solid-state electrochemical technology (single crystal growth, semi-conductors); and
- (5) energy technology.

The last field of application, energy technology, is of particular concern to all nations. As a field of molten salt application, it is not new, but there is a newly aroused, worldwide interest in energy technology, partly due to the shortage and increasing cost of premium fossil fuel. As far as molten salts are concerned, three kinds of energy technology applications are now under development:

- nuclear technology (molten salt reactors);
- electrical technology (fuel cells, batteries);
- thermal energy technology (heat transfer, heat storage).

It is the last application, particularly the use of molten salts for thermal energy storage, that is the field of interest of the present paper. The next chapter contains an analysis of the principles, requirements and criteria for thermal energy storage in molten salts. This is followed by a chapter on the storage capabilities of melts in terms of sensible heat without phase-change of the system, and another chapter on the heat storage capabilities based on the latent heat of fusion. The last chapter is devoted to critical remarks and to problems which require further research and evaluation (corrosion, hardware engineering, hazards, etc.).

Of course, molten salts are not the only materials suitable for thermal energy storage, nor is heat storage the only way to store energy. Many energy storage systems have been proposed or are already under development, but the difficult job of making critical comparisons and evaluations of various storage systems is yet to be performed.* It is particularly difficult to assess the potential role to be played by molten salts in storage applications because of the inadequate data base

*An effort along these lines can be found in the „Transactions of the First International Assembly on Energy Storage”, J. Silverman, Ed., Pergamon Press Ltd., Oxford, U.K., in press (1980).

for salt systems currently available for engineering analysis. Hence, the present paper has the limited objectives of critically discussing the principles and requirements for heat storage in molten salts, and informing the reader about recent developments and problems.

II. BASIC PRINCIPLES AND REQUIREMENTS

Many chemical reactions are accompanied by considerable changes in free energy and enthalpy, and have other favorable properties which make them potentially valuable for energy storage. Some of them, as well known oxidation of hydrogen and hydrocarbons and the formation of hydrogen chloride gas,¹⁰ are suitable for electrical energy storage. Other reactions such as



are among the many which have been proposed for thermal energy storage. The dissociation equilibrium of CaCO_3 has been extensively studied by a Britishelectric company¹¹ „with the aim of developing a high-temperature heat storage for power stations.“ The hydrogenation of benzene (reaction (2)) has been studied¹² as a heat-storage system for a solar energy collection device. Reaction (3) has been proposed for thermal energy storage for space heating and cooling applications¹³; it has also been used as solar hot water heating systems. The three reactions cited above illustrate the principle of energy storage in chemical form, through the heat of reaction. In contrast, no chemical reaction is involved when molten salts are used in thermal energy storage. For these storage materials it is either their heat capacity or the latent heat which is associated with a phase change (usually fusion) which is exploited.

In the former case, the heat stored and exchanged is given by the following equation:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} mc_p dT \quad T_1 > T_m$$

Here, m is the mass of the melt, c_p its specific heat, T_2 is the upper temperature of the system and T_1 , which is always above the melting point (T_m), is the lower one. This is simply the enthalpy change between the upper and lower temperatures, assuming no phase-transition occurs within these limits.

The principle of heat storage by this method is usually called sensible heat storage (or S-mode), in contrast to latent heat storage (L-mode), which is the latent heat of fusion L_f , per unit mass multiplied by the mass of the melt:

$$\Delta H = L_f m.$$

The two principles of heat storage differ in two noteworthy respects: (1) S-mode operation requires that the salt temperature is always above the melting point, hence always at higher temperature than if the same material is used in

the L-mode; and (2) the S-mode operation is non-isothermal, while the L-mode of operation is isothermal.

An important difference between the two modes of operation is also revealed in connection with the energy storage capacity. When operated isothermally in the L-mode, the heat storage capacity per unit mass is constant and equal to L_f . While operated according to the S-mode, the heat storage capacity per unit mass is

$$\int_{T_1}^{T_2} c_p dT,$$

which is a function of the temperature limits and the temperature coefficient of c_p . Table 1 provides some insights regarding the differences between the two modes of operation with some data for two simple salts, NaCl and NaNO₃.

TABLE 1. *Thermal Properties of NaNO₃ and NaCl*

	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_b(^{\circ}\text{C})$	$L_f(\text{J g}^{-1})$	$c_p(\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1})$ at T_m
NaNO ₃	307	d 380	181.8	1.82
NaCl	801	1413	481.5	1.14

In the case of NaCl, with the assumption that c_p is approximately constant, the melt must be heated up to at least 1220° in order to achieve in the S-mode of operation the same heat-storage capacity as in the L-mode (i.e. 481.5 J g⁻¹). In the case of NaNO₃, although c_p is higher and L_f lower than the corresponding values for NaCl, the S-mode of operation is again less advantageous. To achieve a heat storage capacity equal to the L_f value, NaNO₃ must be heated to 100° above its melting point, but as seen from Table 1, the salt begins to decompose at least 20° below the breakeven temperature.

Of course, a correction must be taken into account concerning the quality of the stored heat (i.e., the temperature at which it is stored). However, if the melting point of a latent-heat storage material matches the input temperature of the heat conversion device, storage at higher temperature is not desired. Generally speaking, the efficiency of a thermal storage can be defined:

$$\eta = \frac{(\text{Output amount of energy}) \times \eta_{\text{out}}}{(\text{Input amount of energy}) \times \eta_{\text{init}}}$$

where η_{init} = the efficiency of the energy conversion device if storage is not used (energy directly fed into device).

η_{out} = the efficiency of the energy conversion device if storage is used (energy from storage fed into device).

On the basis of these and related considerations we can establish qualitative advantages and disadvantages associated with the two modes of operation.

The main advantages of the L-mode are:

- isothermal input and output of heat (preferred for many processes);
- fewer problems with corrosion, side reactions and loss of salt due to evaporation,

since heat-transfer takes place at lowest possible temperature, namely, the melting point;

- no movement (circulation) of the melt is envisaged, hence, no need for pumps or air-lifts in contact with molten salts.

Some disadvantages related to the L-mode of operation are as follows:

- problems with undercooling the melt and local overheating the crystals;
- slow crystallization of melt accompanied by side reactions;
- large volume change upon fusion.

Of course, the two modes of heat storage can be merged, in principle, so that both the latent heat and the sensible heat is used for energy storage. It seems, however, that little is gained by combining the two modes, whereas engineering problems are considerably increased. Namely, the L-mode of storage is essentially static; the melt lies in reservoirs which are heat-exchangers (Chapter IV). It is frozen when energy is withdrawn and it melts upon input of energy. The melt does not circulate. In the S-mode of storage, the melt is always liquid and is used essentially as a heat-exchange fluid; it circulates through heat-exchangers. In the latter case, obviously, crystallization of the melt must be avoided. In the former case, the heat storage capacity of the melt could be increased by heating it far above the melting point. However, troubles are also increased: accelerated corrosion, increased vapor pressure (causing loss of salt in open vessels, or build-up of pressure in closed vessels). Besides, an important advantage is lost: isothermal heat output and input.

After all factors are taken into account, it seems that the use of latent heat of phase-change for thermal energy storage in molten salts is a more promising principle of operation. However, the first use of molten salts in industry as heat-exchange and heat-storage fluids, more than 25 years ago, was in the S-mode¹⁴ (Chapter III).

After this brief review of operating principles, it is interesting to discuss the advantages of molten salts relative to other materials of potential value for thermal energy storage, and the requirements for a storage system. But first, let us define the temperature level at which thermal energy should be stored in practical applications. According to Janz,⁹ the salient storage programs that have emerged in the last decade may be grouped into five categories (Table 2).

TABLE 2. *Thermal Storage Temperature Classification*⁹

Purpose	Storage Temperature (°C)
1. Absorption-Cooling System	10—16
2. Solar heating of buildings	27—60
3. Electric power plant generators	
a) moderate temperatures	up to 300
b) intermediate temperatures	300—600
c) high temperatures	above 600

Electric power plants using steam turbines now require thermal energy input at a level between 500—800°C. Possible future developments may raise

it as high as 1000°C. If we skip over the low range application where aqueous and organic solutions and hydrated salts are quite suitable, and focus our attention on the range of 100—1000°C, molten salts are unique and potentially the best choice for heat storage materials. Three main groups of advantages can be listed:

First, there is an extremely large number of single salts with different melting points, and even more binary and ternary mixtures forming low melting eutectics, so that it becomes possible to match the desired storage temperature and application exactly. For example, more than 70 eutectics are available with melting points within 230—260°C, illustrating that a „tailor-made“ salt system can be fitted to almost any specified requirement.

Second, molten salts and mixtures of salts have large values of latent heat of fusion, larger than almost all aqueous and organic systems, especially if the heat of fusion is compared per unit volume, which is the really important value for engineering design. Even metals which are better heat-conductors than salts have usually lower latent heats of fusion in the temperature range 100—1000°C.

Third, some potentially promising materials, as, for example, low melting metals have many disadvantages compared with molten salts. Thus, liquid sodium and other alkali metals are chemically very aggressive, mercury is very toxic, whereas liquid zinc, lead and their alloys are readily oxidized at high temperature. Moreover, liquid metals are considerably more expensive than molten salts.

In summary, molten salts are probably second to none as a potential heat-storage material.

In the temperature range of interest, the thermal energy storage capability of molten salts can be adapted for the following uses:

- intermediate load and peak electrical power for utilities;
- heat-exchange and heat-storage coupled with fluidized bed coal-conversion plants;
- solar energy storage;
- process heat in plants.

For each application, a detailed knowledge of many physical and chemical properties of the salt systems is essential. The following data are required to evaluate the heat-storage capability and the physical-chemical behavior of the melt:

1. density*
2. heat capacity*
3. latent heat of fusion
4. vapor pressure*
5. latent heat of evaporation
6. melting point and boiling point
7. volume change on fusion
8. thermal conductivity*
9. viscosity*
10. cryoscopic constants
11. surface tension*
12. corrosion behavior*

13. chemical stability*
14. hazards (toxicity, safety aspects).

For the data marked by an asterisk, the dependence on temperature is required. For a particular application, the selection of a suitable molten salt system will depend on many criteria¹⁵.

Primary Criteria

1. Suitable melting point
2. High specific heat (for S-mode applications)
3. High heat of fusion per unit mass and unit volume (for L-mode applications)
4. Small change in volume upon fusion
5. Chemical stability and low vapor pressure
6. Low corrosiveness
7. Low cost

Secondary Criteria

1. High thermal conductivity
2. Rapid and simple crystallization kinetics
3. Low expansivity and viscosity
4. No serious hazards for environment.

For most single salts all the necessary data are published, but the data are incomplete for binary salt mixtures and scarce for ternary mixtures. Moreover, they are scattered among many journals, proceedings and other periodicals.

It is estimated that about 1,500 scientific and technical publications dealing with molten salts appear yearly in 290 journals and proceedings issued in 16 countries. Ninety per cent of fundamental and technical research papers come from the U.S.A., USSR, UK, Japan, France and Germany. Fundamental research in the field of molten salt chemistry appear regularly in well-known scientific journals of inorganic chemistry and physical chemistry, particularly in: *Zh. Neorg. Khim.* (USSR), *Izv. Akad. Nauk* (USSR), *Inorganic Chemistry* (USA), *J. Electroanal. Chem.* (International), and *J. Chem. Soc. (Dalton)* (UK).

The Molten Salts Data Center which provides a special documentation service specializing in reference retrieval, and which covers several fields of physics and chemistry of molten salt, has been active in the U.S.A. for many years. It publishes NSRDS Molten Salts Data Series. The founder and manager is Prof. George Y. Yanz, Cogswell Laboratory, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY 12181.

We end this chapter with Table 3, a comparison of physical properties of three liquids: water, benzene and molten sodium chloride. This table illustrates the similarity and the difference between a molten salt and two common liquids.

TABLE 3. Comparison of Some Physical Properties of Liquid NaCl, H₂O and C₆H₆

Property	NaCl	H ₂ O	C ₆ H ₆
Temperature, °C	850	25	25
Surface tension, $\times 10^3$ N m ⁻¹	119	72	28
Viscosity, 10^3 Pa s ⁻¹	1.25	0.89	0.62
Density, g cm ⁻³	1.55	1.00	0.88
Refractive index	1.41	1.33	1.50
Melting point, °C	801	0.00	5.53
Boiling point, °C	1413	100.0	80.1
Heat of fusion, kJ mol ⁻¹	28.13	6.00	9.83
Heat of fusion, kJ g ⁻¹	0.48	0.33	0.13
Heat of fusion, kJ cm ⁻³	0.75	0.33	0.11
Heat of vaporization, kJ mol ⁻¹	170.6	40.7	30.7
Heat capacity, c_p , near T_m :			
J mol ⁻¹ K ⁻¹	66.9	75.2	136.7
J g ⁻¹ K ⁻¹	1.14	4.18	1.75
J cm ⁻³ K ⁻¹	1.77	4.18	1.54
Thermal cond. near T_m , $\times 10^3$ J s ⁻¹ cm ⁻¹ K ⁻¹	15.9	5.8	1.6

III. SENSIBLE HEAT STORAGE SYSTEMS

Molten salts were used for many years as heat-exchange fluids and as suppliers of process heat in chemical plants. Experience gained in many industrial applications stimulated further studies for their use as sensible-heat storage materials. The present chapter discusses salt systems for which a considerable amount of data is available, and for which practical experience in industrial application has been gained.

Under the name Hitec[®] or HTS (heat transfer salt) DuPont Company developed and marketed a nitrite-nitrate ternary eutectic¹⁶ whose composition and main physical properties are listed in Table 4. Studies of physical-chemical behavior of HTS are available¹⁷⁻²⁰. Other salt systems of similar composition have also been used or proposed for heat-transfer (Dowtherm, Hydrotherm),²¹ but the most promising among simple alkali nitrate salts appears to be the equimolar binary eutectic 0.5 NaNO₃ — 0.5 KNO₃ (0.46—0.54 on a weight fraction basis), known as „draw salt“. It has been extensively studied²²⁻²⁷ and its physical characteristics are given in Table 4. From that table it can be seen that while both HTS and draw salt have specific heats lower than water, this is partly compensated by higher density. For sensible-heat storage systems the heat capacities, shown in Table 5, are of paramount importance.

HTS and draw salt compare favorably with other high-temperature heat-transfer fluids on the basis of thermal transport characteristics. A comparison of seven candidate systems for heat storage is given in Table 6. If all data are taken into account and carefully weighed, draw salt appears to be the best choice. Du Pont's HTS (or Hitec) has been used industrially in large quantities, of the order of 10³ tons, as a heat-exchange fluid, so that considerable experience in handling liquid nitrate melts is available. Also data on long-range chemical stability, corrosion behavior and decomposition reactions have been obtained²⁸⁻³¹. Thus various

TABLE 4. *Physical Characteristics of Hitec and Draw Salt*

Property	Hitec (HTS)	Draw
Composition, W%	40NaNO ₃ , 7NaNO ₂ , 53KNO ₃	46NaNO ₃ , 54KNO ₃
Melting point, °C	142	220
Density, kg m ⁻³ , at 260°C	1890	1921
Density, kg m ⁻³ at 540°C	1680	1733
Specific heat, J kg ⁻¹ K ⁻¹ mean between 260—540°C	1560	~1.6 · 10 ³
Viscosity, Pa s ⁻¹ , at 260°C	4.3 · 10 ⁻³	4.3 · 10 ⁻³
Viscosity, Pa s ⁻¹ , at 540°C	1.2 · 10 ⁻³	1.1 · 10 ⁻³
Thermal conductivity, Wm ⁻¹ K ⁻¹	0.61	0.57
Heat transfer coeff., Wm ⁻² K ⁻¹ , between 260—540°C	(4.6—16) · 10 ³	(4.3—15) · 10 ³

TABLE 5. *Heat Capacities (at Melting Points) of Single Alkali Salts*

Salt	T _m (°C)	c _p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	
		Solid	Liquid
LiNO ₃	264	119.1	111.2
NaNO ₃	307	159.7	154.7
KNO ₃	334	120.3	123.3
LiCl	614	58.5	62.7
NaCl	801	63.9	66.9
KCl	776	62.3	66.9
LiF	842	61.4	64.8
KF	846	59.8	66.9
NaF	988	63.9	68.5

TABLE 6. *Comparison of Heat Transfer Media for Use at High Temperatures*

Medium	Temp. range (°C)	Cost ^a (\$/kg)	Melting point(°C)	Heat capacity (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	Film coefficient ^b
Dowtherm A	180—370	0.22	13	2760	600
HTS	205—540	0.44	142	1560	1400
Draw salt	260—550	0.25	220	~1600	1320
Na	125—760	0.57	98	1300	4000
NaK	40—760	3.50	18	1050	3000
Pb	370—930	0.44	327	159	2080
Hg	370—540	8.80	-39	138	1100

^a) Based on average prices in 1975. ^b) Comparative values at 315°C at velocity to require 7.5 kW transfer in a 300 m, 7.6 cm dia. pipe.

applications in energy technology are envisaged for nitrate salts and several proposals for sensible heat storage materials have been advanced²⁷⁻³². Some are briefly discussed in this chapter, but the reader should refer to the original literature for more details.

An interesting proposal for the use of nitrate melts as a sensible heat storage coupled to a nuclear electric power plant has been developed by ORNL²⁷. Its aim is to provide intermediate-load and/or peaking-load electric power during heavy load demands. The ratio of intermediate-load to base-load electric power generation depends, of course, on the specific need of the utility. Figure 1 illustrates

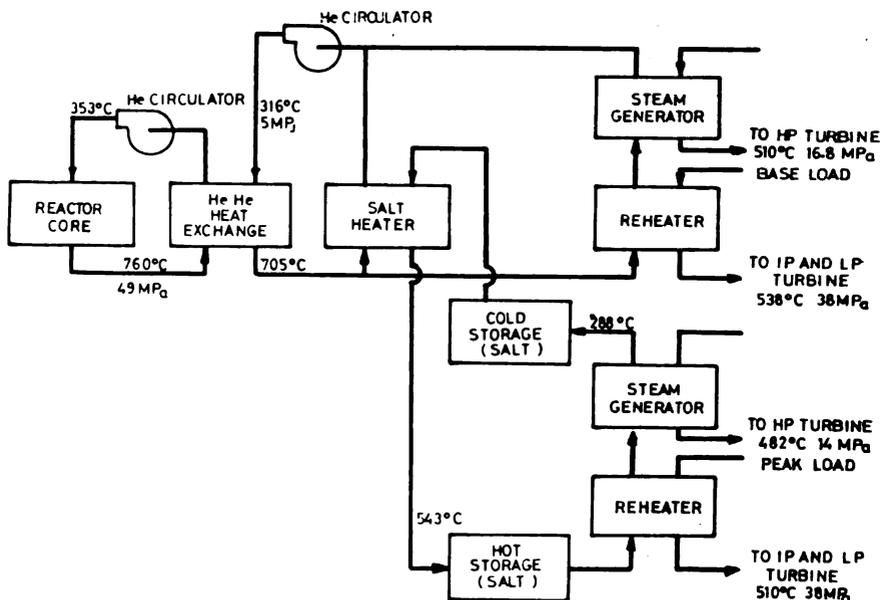


Fig. 1. Salt storage system with intermediate helium loop²⁷

the proposal. It is based on a study for 2,000 MW(t) HTGR (High-Temperature-Gas-Cooled Reactor) electric power station of the General Atomic Company; 1120 MW(t) would be base-loaded and 2550 MW(t) would be stored as sensible-heat in molten nitrate salts to be delivered on a daily eight-hour demand cycle.

Sensible-heat storage coupled with an electric power generating unit is desirable as a means of separating the thermal energy generation system from the thermal-to-electric-energy conversion system. Thus the energy required by a large intermittently operated electric generator and its steam-turbine drive is supplied by a smaller thermal energy generator which is operated continuously; thermal energy not consumed by the electric generator is stored. The trade-off implied by this concept is the substitution of a large thermal energy reservoir and its associated hardware for about 1/2—2/3 of the instantaneous thermal energy generation capability. This trade-off could be attractive if it permits the substitution of lower-cost nuclear fuel or low-grade coal for the scarce and expensive premium-quality fuels (gas, oil). It would also eliminate the use of old and inefficient electric-power generating units to meet the intermediate and peak-load power demands.

Another ORNL proposal for sensible heat storage in nitrate melts is connected to the efficient utilization of low-quality coal in fluidized bed combustors²⁷. The fluidizing bed technology has a unique advantage of burning high-sulfur coal and still maintaining the prescribed low-level sulfur dioxide emissions. Fluidized bed burners operate smoothly and most efficiently at constant power output and, therefore, heat storage is needed for low-demand periods. The ORNL proposal is illustrated in Figure 2.

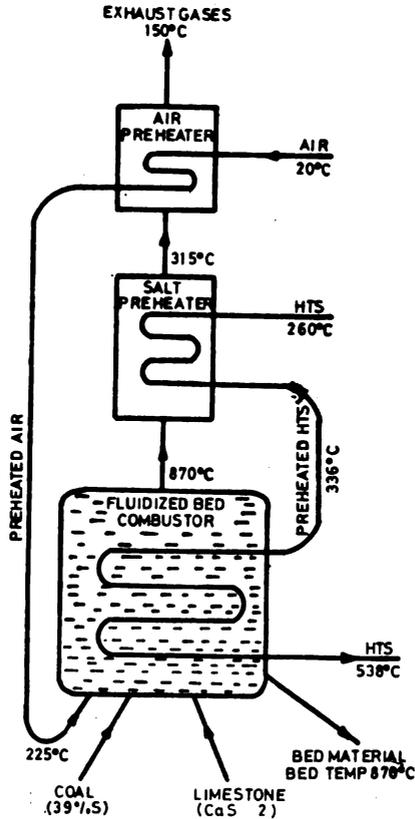


Fig. 2. Fluidized-bed, coal-fired combustor for HTS energy storage system (heat recovery from products²⁷)

Efficient utilization of solar energy requires suitable energy storage system, which could extend the generating cycle when solar energy supply is limited. Several proposals for using molten salts as sensible-heat storage or as latent heat of fusion storage have been under consideration³². A conceptual design proposed by Martin-Marietta Company³³ envisions storing thermal energy as sensible heat in HTS or draw salt melts. Other proposals prefer to store thermal energy in the form of the latent heat of fusion. A critical survey of energy storage for utilization of solar energy³² appeared in 1976.

IV. LATENT HEAT STORAGE SYSTEMS

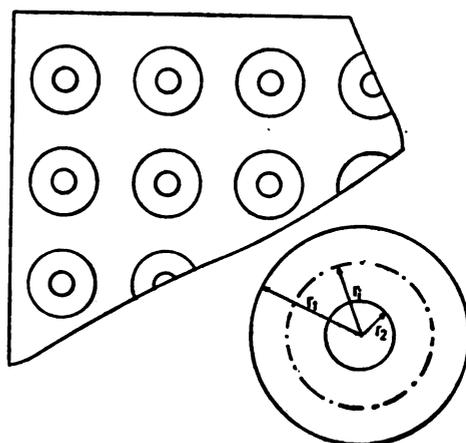
The utilization of the latent heat of phase change, mostly the latent heat of fusion, is thermodynamically more attractive than the storage of sensible heat. The principal reason behind that view is the large values of heats of fusion, usually in the range 10—50 kJ mol⁻¹; but other advantages, such as the possibility of isothermal heat transfer, might also be important. Nevertheless, several technical difficulties have so far delayed any large-scale practical application. First, it is not easy to design an efficient heat-exchange unit if one fluid component is subject to a liquid-solid phase transition. Second, the volume changes upon fusion can cause problems in the hardware design. Third, the crystallization kinetics of most systems are not well known, so that the effects of undercooling of the melt and overheating of the crystals, as well as unwanted side reactions, are often unpredictable.

Table 7 lists the latent heats of some single salts and of binary and ternary eutectics. For most of the systems listed, thermodynamic and heat-transfer data are available^{15,27,32,34} as well as phase diagrams^{15,27}. Table 7 is a compilation of data taken from extensive surveys of potentially useful heat storage materials^{15,27,32}. In order to select a suitable system, the melting point of the salt system should match the operational temperature range of the heat-conversion system. In most electric power plants this range is within 500—800 °C, and several systems can be considered as potentially attractive in that range. The cost of the salt inventory of a thermal energy storage depends on the desired total storage capacity and on the latent heat of fusion per unit weight, while the cost of the associated hardware depends on the heat of fusion per unit volume of the melt. Table 8 gives the list of selected salt systems, their melting points, heats of fusion per unit volume of melt, and, in the last column, a relative cost-efficiency expressed as energy storage capacity per dollar invested in salt inventory. The last term is based on the 1974 USA price of salts based on 1 lb. quantities of certified quality chemicals¹⁵. It does not include the hardware costs, quantity discounts and inflation, so that the last column does not list accurate figures. At best, it provides a relative, comparative value.

As mentioned earlier, the cost of hardware will depend mainly on the heat of fusion per unit volume, so that the last two columns of Table 8 are nearly of equal importance in the choice of a suitable salt system. The data of Table 8 are compiled from extensive surveys of inorganic salts and their physical and thermodynamic characteristics,^{15,27,32,34,39} which show that at temperatures above 450 °C, the most suitable salt systems are the alkali and alkaline earth chlorides and fluorides. Sodium chloride, the cheapest salt, has a theoretical heat-storage capacity (based on latent heat of fusion only) of 748 kJ dm⁻³, which is moderately good, but far below the value of 2125 kJ dm⁻³ for 0.66 LiF + 0.44 MgF₂. However, pure NaCl has a melting point above the practical temperature range of energy input for most contemporary steam-turbine conversion systems.

For high-temperature chloride and fluoride melts, less data on long-range corrosion are available³². Also there are few design and engineering studies. Heat-transfer studies dealing with fusion of salts are scarce and mostly restricted to simple models³⁵⁻³⁸. Very few experimental data on heat-transfer are available for high temperatures^{37,39,40}. Some heat-exchange calculations are based on a containment which serves as a heat-exchanger, as depicted in Figure 3^{32,38}.

Fig. 3. A grid of circular, concentric tubes has been proposed as a containment and heat exchanger for the salt medium. Heat input is through the outer surface at r_1 , heat output through the inner surface at r_2 . The salt melts and solidifies within the concentric double-walled space. The solid-liquid interface of the salt medium is at a distance r_i from the center of the inner tube. Depending on the temperature, r_i varies between r_1 and r_2 . For details, see ref. 38.



So far, only a small number of experimental and conceptual heat-of-fusion storage systems have been developed. Most of them are for small-size solar energy storages in space vehicles, or thermal energy storage in nuclear submarines^{32,41,45} and utilize lithium hydride or a mixture of LiH-LiF as the thermal storage material. Lithium hydride has a high heat of fusion but is an expensive and reactive compound and, therefore, not suitable for large-scale conventional plants. Other conceptual designs or experimental small-scale storage systems propose sodium hydroxide^{42,43} or a mixture of NaOH + NaNO₃⁴⁴. Honeywell Corporation is involved in the design of a 10 MW(e) solar pilot plant that uses the latent heat of fusion of a NaOH—NaNO₃ mixture for thermal energy storage⁴⁴. Sodium hydroxide is an inexpensive chemical with a relatively low heat of fusion but an energetic solid-solid phase transition takes place below its melting point (318°C). The combined effect of both transitions amounts to 318 kJ kg⁻¹ (see Table 7). The NaOH—NaNO₃ mixture is a moderate temperature storage system which can be useful in the development of the first generation of solar electric power generators. Several surveys are devoted to the problem of energy storage in connection with solar energy application^{32,46,47} and to process heat supply in chemical industry⁴⁸.

TABLE 7. Melting Point and Latent Heat of Fusion of Some Salt Systems for Heat Storage

Salts	T_m (°C)	Latent Heat of Fusion kJ kg ⁻¹
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	49	209
LiNO ₃	254	370
NaNO ₃	307	182
NaOH	318	317*
Ca(NO ₃) ₂	561	130
NaCl	801	482

Binary Eutectics (mole fraction)		
0.5 NaNO ₃ +0.5 KNO ₃	220	137
0.52 NaCl+0.48 MgCl ₂	450	321
0.48 NaCl+0.52 CaCl ₂	500	280
0.5 NaCl+0.5 KCl	658	409
0.4 NaF+0.6 MgF ₂	1000	886
Ternary Eutectics (mole fraction)		
0.435 Li ₂ CO ₃ +0.315 Na ₂ CO ₃ +0.250 K ₂ CO ₃	397	368
0.465 LiF+0.115 NaF+0.420 KF	454	418
0.58 KF+0.35 NaF+0.07 MgF ₂	685	577
0.65 NaF+0.23 CaF ₂ +0.12 MgF ₂	745	556
0.644 LiF+0.056 KF+0.300 MgF ₂	713	940

*including a solid-solid phase transformation.

TABLE 8. Heat of Fusion Per Unit Volume of Melt and Relative Cost Efficiency of Some Molten Salts for Thermal Energy Storage

Salts	T _m (°C)	ΔH_f J cm ⁻³	Relative Cost Efficiency (kJ/\$)
Single Salts			
NaCl	801	748	97
CaF ₂	1360	969	45
Binary Eutectics (mole fraction)			
0.5 NaNO ₃ +0.5 KNO ₃	220	258	19
0.59 NaBr+0.41 MgBr ₂	431	544	65
0.67 NaCl+0.33 MgCl ₂	450	744	67
0.45 NaCl+0.55 CaCl ₂	500	622	46
0.50 NaCl+0.50 KCl	658	632	70
0.66 LiF+0.44 MgF ₂	741	2125	89
0.4 NaF+0.6 MgF ₂	1000	1989	103
Ternary Eutectics (mole fraction)			
0.155 NaCl+0.129 KCl+0.716 MgCl ₂	385	749	53
0.465 LiF+0.115 NaF+0.420 KF	454	1300	55
0.425 NaCl+0.058 KCl+0.517 CaCl ₂	504	618	44
0.65 LiF+0.05 KF+0.30 MgF ₂	713	2008	85

V. CONCLUSION

There are two possible modes of operating a molten salt system for heat storage: (1) storing of the sensible heat, and (2) storage of the latent heat of a phase transition. The former has been used safely in many applications in the process industry leading to the development of equipment and components for handling large quantities of melts up to about 450°C. Because of their favorable early development and abundant experience related to their use, sensible heat storage materials have been proposed for utilization of solar power, for intermediate-load and peak-load electric energy generation, and for thermal energy output leveling of fluidized bed coal burners. The salt systems which have been proposed for sensible heat storage are mainly mixtures of nitrates, principally $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$. An operational temperature range of 200–540°C has been suggested. However, there is not enough experience on long-range corrosion behavior, chemical stability and rate of decomposition of nitrate salts above 450°C, so that temperatures above 500°C might be unsafe.

In the long run, a thermodynamically more favorable mode of operation is the storage of latent heat of fusion in salt systems. Owing to difficulties in engineering and design, but also owing to our poor understanding of the kinetics of salt crystallization, the heat-of-fusion storage system has never been applied on a large scale. However, heat-of-fusion of salts has been recently envisaged as a way of storing energy in the utilization of solar energy, and a few experimental facilities for thermal heat storage as latent heat have been tested. New research projects in this field are dealing mainly with moderate-temperature melts (200–400°C) such as NaOH or $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3$. Such an approach might be a reasonable first step in the development of latent heat storage, but it cannot be an answer to the global demand for large-scale thermal energy storage. What is really needed are large, high-temperature, latent-heat molten salt storage units coupled with electric power plants. The required temperature range of 500–800°C, may soon be raised to 1000°C. Suitable salt systems for high temperatures are the fluorides and chlorides of alkali and alkaline-earth metals. Nitrates and the alkali hydroxides are decomposed at high temperatures and cannot be recommended.

The choice of a suitable salt system depends on many criteria, primarily on the desired input-output temperature, heat of fusion, relative cost-effectiveness (energy storage capacity per unit cost), the melt volume, heat-transfer characteristics, corrosion behavior, chemical stability, safety and hazards aspects, etc. For the most promising salt systems, data relevant to those criteria are available. However, the criteria mentioned may still overlook several important non-equilibrium effects. These include the kinetics of phase transition, possible supercooling and superheating at the melting point, and the rate of self-decomposition of salts due to thermal cycling. Data relevant to those effects are scarce or nonexistent, and, therefore, basic research in those fields are required.

Estimates of the salt-inventory cost per unit energy storage capacity and comparison of the cost for thermal storage in various salts have been made. Nevertheless, one must not be misled by assuming that any analysis of material costs for salts will resolve the question of which salt system will best serve as a latent-heat storage system in a given temperature range. The cost of the storage medium is only a portion of the total cost. The choice of the storage medium has a great influence on the hardware and the design criteria. Thus, a total system analysis is necessary to select that materials for a latent heat storage system.

Total system analysis includes, of course, design and engineering which are probably the most neglected aspects of thermal energy storage at high temperatures. More efforts oriented towards heat exchanger for phase transition media and towards high-temperature corrosion-resistant equipment and components are needed. There is also a lack of high-temperature heat-transfer studies in media undergoing phase transition.

In spite of all the shortcomings, it seems that the present energy crunch will accelerate some large projects involving thermal energy storage in molten salts. The low- and moderate-temperature systems (below 500°C) of sensible and latent heat mode of operation will be the first to appear. They are easier to realize and suitable for gaining engineering and operational experience. The main and really important development which could influence the global energy consumption and energy waste, the high-temperature large-scale latent-heat storages coupled to the electric power plants, will follow.

Acknowledgments. The support of the Division of Energy Storage Systems of the U.S. Department of Energy is gratefully acknowledged.

ИЗВОД

РАСТОПИ СОЛИ КАО МАТЕРИЈАЛИ ЗА ЧУВАЊЕ ТОПЛОТНЕ ЕНЕРГИЈЕ

ИВАН ГАЛ* и JOSEPH SILVERMAN

Институт за физичке науке и технологију Универзитета у Мериленду, Колеџ Парк, Мериленд, САД

Чланак даје преглед развоја једне новије гране хемије стопљених соли: примена растопа соли у чувању (складиштењу) топлотне енергије. У уводу је дат кратак преглед индустријске примене стопљених соли и њихов значај у модерној енергетици. Друго поглавље излаже принципе чувања топлотне енергије у стопљеним солима, њихову предност над другим материјалима, и захтеве у практичној примени. Треће поглавље описује коришћење топлотног капацитета растопа соли у чувању топлотне енергије и анализира постојеће и потенцијалне примене у енергетици, а четврто поглавље обрађује исте теме за случај коришћења латентне топлоте топљења соли. Закључак даје критички осврт на досадашњи развој и потенцијалне могућности.

(Примљено 11. септембра 1980)

*Институт за хемију Природно-математичког факултета у Београду

REFERENCES

1. M. Blander (ed.), „*Molten Salt Chemistry*” Wiley, New York 1964
2. B. R. Sundheim (ed.), „*Fused Salts*”, McGraw-Hill, New York 1964
3. G. J. Janz, „*Molten Salt Handbook*”, Academic Press, New York 1967
4. H. Bloom (ed.), „*The Chemistry of Molten Salts*”, Benjamin Press, New York 1967
5. J. Braunstein, G. Mamontov and P. Smith (eds.), „*Advances in Molten Salts*”, Vol. 11, Plenum Press, New York 1973
6. B. W. Hatt and D. H. Kerridge, *Chemistry in Britain*, **15**, 78 (1979)
7. A. E. Cover, W. C. Schreiner and G. T. Skaperdas, *Energy Digest*, March 1973, p. 2
8. See articles in *Chem. Engr. J.* of June 29, 1974
9. G. J. Janz, *Proc. 5th Biennial Int. CODATA Conference*, pp. 383—388, Pergamon Press New York 1977
10. S. Srinivasan, R. S. Yeo and A. Beaufrere (ORNL), *ERDA Conf. Rep.* 761134 (1976)
11. R. Barker, *Electr. Council Research Centre Capenhurst (UK)*, ECRC-N 571 (1972)
12. A. B. Ritter and G. B. Delancey, *ERDA Conf. Rep.* 761134 (1976)
13. S. Yanazava and M. Onoruko (Kureha Chem. Ind., Ltd.) Japan, Kokai (patent) 76-96788 (1976)
14. W. E. Kirst, M. W. Nagle and J. B. Castner, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **36**, 171 (1940)
15. A. Borucka, ERDA Report No. 59 (1975)
16. „DuPont HITEC Heat Transfer Salt”, E. I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware, USA (Report)
17. W. E. Kirst, M. W. Nagle and J. B. Castner, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **36**, 371 (1940)
18. J. Alexander and S. G. Hindin, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1044 (1947)
19. H. P. Vosnick and V. W. Uhl, *Chem. Eng.*, **70**, 129 (1963)
20. H. W. Hoffman and S. I. Cohen, *Fused Salt Heat Transfer*, ORNL-2433 (1960)
21. „Hydrotherm Molten Salt Heat Transfer System”, American Hydrotherm Corp., New York, 10016 (Report)
22. J. R. Fried, *Chem. Eng.* **80**, 89 (1973)
23. K. Leschewski and W. Dagenhard, *Ber.*, **72B**, 1763 (1939)
24. E. S. Freeman, *J. Phys. Chem.* **60**, 1487 (1956)
25. E. S. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 838 (1957)
26. R. F. Bartholomew, *J. Phys. Chem.* **70**, 3442 (1966)
27. M. D. Silverman and J. R. Engel, ORNL/TM 5682 (1977)
28. Yl. I. Sozokin and Kh. L. Tseitlin, *Khim. Prom.*, **61**, 64 (1965)
29. A. M. Sukhotin, *Sov. Chem. Ind.*, **6** (1974)
30. A. Baraka, A. I. Rohman and El. Hosazy, *Br. Corros. J.*, **11**, 1 (1976)
31. T. Notoya and R. Midorikawa, *Denki Kagaku (Jap.)*, **39**, 930 (1971)
32. T. T. Bramlette (ed.), Report SAND-75-8063, Sandia Laboratories, Albuquerque, New Mexico, USA (1976)
33. Martin-Marietta Company, *Summary Progress Report*, MCR-76-121 (1976)
34. J. Schöder, *Thermal Energy Storage and Control*, ASME Meeting, 17—22, November 1974, Paper No. 74-WA
35. F. Megerlin, *Forsch. Ing.-Wes.*, **34**, 40 (1968)
36. K. Stephan, *Kältetechnik*, **23**, 42 (1971)
37. G. DeVries, H. E. Karig and G. Drage, *J. Hydronautics*, **3**, 191 (1969)
38. A. Horsthemke and E. Marschall, *Brennstoff-Wärme-Kraft*, **28**, 18 (1976)
39. D. V. Hall, M. J. Cooper and M. J. O'Neill, „*Phase-Change Materials Handbook*”, NASA CR-61363 (1971)
40. T. L. Etherington, *Heating-Piping-Air-Conditioning*, December 1967, p. 147
41. R. T. Caldwell, J. W. McDonald and A. Pietsch, *Solar Energy*, **9**, 48 (1965)
42. „Heat Storage Using Sodium Hydroxide”, (editorial article), *The Engineer*, 842 (1966)

43. R. E. Rice, Comstock & Wescott, Inc., Report June 25, 1975
44. Honeywell, Inc., *Solar Pilot Plant*, (See Quarterly Reports beginning 1975)
45. F. Bundy, U. S. Patent No. 3, 848, 416 (1974)
46. A. M. Severson and G. A. Smith, „Salt Thermal Energy Storage for Solar Systems”, *Proc. Int. Congress on Solar Energy*, Los Angeles (1975)
47. M. Telkes, Solar Energy Storage, *ASHRAE Journal*, **10**, 38 (1974)
48. J. Huntsinger et al., *Process Heat in Petroleum Refinery Applications*, GA-A13406, Report, February 1976.

OXYGEN REDUCTION ON ELECTRODE SURFACES
MODIFIED BY FOREIGN METAL ADATOMS: BISMUTH ADATOMS
ON GOLD

RADOSLAV R. ADŽIĆ^{1,2}, NENAD M. MARKOVIĆ¹, and AMALIJA V. TRIPKOVIĆ¹

¹*Institute of Electrochemistry, ICTM, and* ²*Centre for Multidisciplinary Studies, Belgrade University,
P.O. Box 815, YU-11001 Belgrade*

(Received 4 September 1980)

Oxygen reduction on gold in alkaline solutions is considerably catalysed by bismuth adatoms. A two-electron reduction of O_2 to HO_2^- on Au changes into a four-electron process of O_2 reduction to OH^- on Au modified by bismuth adatoms. The O_2 reduction on the Au/Bi ad surface involves a „series” mechanism, with only minute quantities of HO_2^- leaving the electrode surface. The reduction of HO_2^- is considerably catalysed. The mechanism of this reaction changes in a narrow potential range from the rate determining chemical step into the charge transfer rate determining step. At more negative potentials the reaction is diffusion controlled. The rate determining step of the O_2 reduction involves the first charge transfer, $O_2 + e \rightarrow O^-$ (ads). The reduction of HO_2^- most probably involves a direct process.

Oxygen reduction is of paramount importance for the electrochemical energy conversion. That is the reason of a renewed interest for this reaction. It was shown recently that the foreign metal adatoms cause considerable catalytic effects on oxygen reduction on gold in acidic¹ and alkaline^{2,3} electrolytes. Gold ranks among the best catalysts for oxygen reduction in alkaline media in contrast to the situation in acid electrolytes where it exhibits poor characteristics. Improvement of this catalyst appears of considerable interest from theoretical and practical points of view. In this work we report in more detail the effects of bismuth adatoms and discuss the nature of the catalytic effects.

EXPERIMENTAL

The measurements were performed using a rotating ring-disc (Au/Au) electrode in 1M NaOH prepared from triply distilled water and Analar sodium hydroxide. The reagents have been kept and the preparation of solution was made in a N_2 -filled glove-box in order to minimize the contamination by CO_2 . Gold served as a counter, and Hg/HgO as a reference electrode. The temperature was 22°. All potentials are given vs. a standard hydrogen electrode. The electronic circuitry consisted of a Tacussel bi-potentiostat, a PAR universal programmer, and Hewlett-Packard recorders. Bismuth was added to the electrolyte as dissolved bismuth oxide.

RESULTS AND DISCUSSION

Disc-ring measurements of O_2 reduction

The underpotential deposition (u.p.d.) of bismuth in alkaline solutions is given in Fig. 1. For the small Bi^{3+} concentration, which gives the highest catalytic effect, only one peak is seen in the given potential region. The increase of the Bi^{3+} concentration causes the appearance of the second peak. In alkaline solutions

bismuth ions are in the form of $\text{Bi}(\text{OH})_3$ or $\text{Bi}(\text{OH})^-$. They undergo a discharge at $E^\circ = -0.46$ V. The presence of Bi^{3+} in solution alters the shape of the voltammetry curve for Au in the whole potential region. It is seen that the pseudocapacitance associated with the formation and reduction of the AuOH species, a pre-

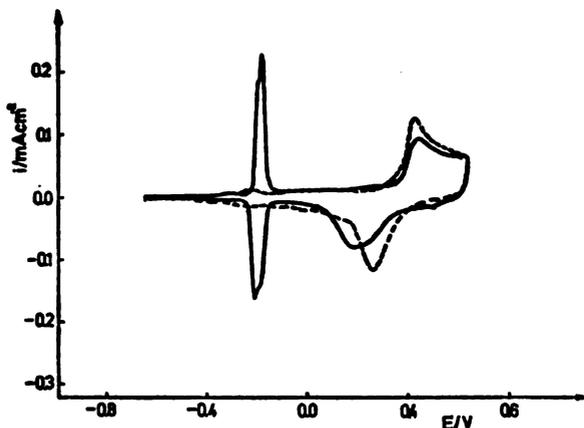


Fig. 1. Voltammetry curves of Au electrode in 1M NaOH in the absence (— — —) and in the presence of 2×10^{-6} M $\text{Bi}(\text{OH})_4^-$. Sweep rate 50 mV s^{-1} .

cursor of oxide formation on gold, is decreased indicating an interaction of Bi^{3+} and AuOH. The oxide formation and reduction on gold are also affected. The nature of this interaction is beyond the scope of this work, and since it does not interfere with O_2 reduction it will not be further analysed.

Oxygen reduction of gold in alkaline solutions has been extensively studied by various authors⁴⁻⁸. Several works indicate that the O_2 reduction on Au proceeds only by the „series“ mechanism, with adsorbed HO_2^- as an intermediate. The disc-ring measurements made in this work agree in the main features with previous findings. Fig. 2 shows the data obtained for O_2 reduction on Au and Au/ Bi_{ad} in 1 M NaOH. The electrode was „cycled“ into the oxide region which, upon oxide reduction, ensured a clean surface for O_2 reduction. This is an efficient way to obtain a reproducibly clean surface provided that excessive cycling is avoided. The sweep in anodic scan shows a small hysteresis, indicating that the contamination of the surface does not take place in that time interval, and that the reduction of oxide in cathodic scan was completed before the O_2 reduction commenced. The ring was potentiostated at 0.25 V, where the oxidation of HO_2^- is under diffusion control. The ring also was subjected to „cycling“ in the oxide region to clean the surface before each measurement. This greatly improved the results.

The presence of bismuth in the electrolyte and the u.p.d. causes considerable changes of the O_2 reduction on Au (Fig. 2). The beginning of O_2 reduction is shifted to more negative potentials but the diffusion limiting current is doubled. The production of HO_2^- is drastically decreased. The curves obtained with ring, as a function of disc potential, have a structure which indicates various states and changes of the coverage of Bi on the Au surface. At more negative potentials a change in the reaction mechanism apparently appears which decreases the O_2

reduction current and causes an increase in HO_2^- oxidation. The plot of i_D vs. $\omega^{1/2}$ is linear for both surfaces with a two-fold larger slope for Au/Bi_{ad}.

A two-fold increase of the diffusion limiting current density is due to a change of the O_2 reduction to HO_2^- on Au, through a two-electron process, to the reduction to OH_2^- on Au/Bi_{ad}, which involves a four-electron process. This is clearly proved by a negligible ring current of the oxidation of HO_2^- in the case of the Au/Bi_{ad} surface. There are, however, several unanswered questions con-

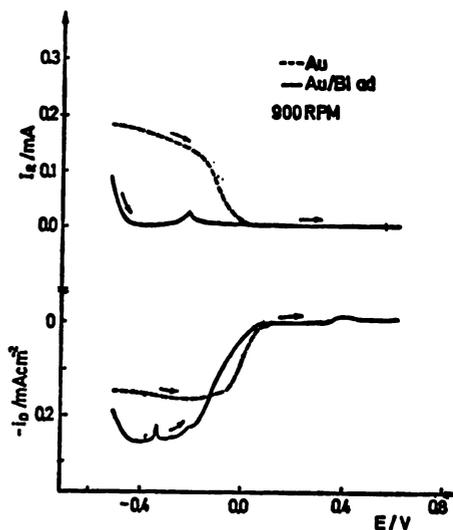


Fig. 2. Disc-ring measurements of O_2 reduction on Au and Au modified by Bi in 1M NaOH. Ring potential 0.3 V; ring area 0.416 cm^2 ; $5 \times 10^{-6} \text{ M Bi(OH)}_4^-$; sweep rate 50 mV s^{-1} ; rotation rate 900 rpm.

cerning the explanation of the inhibitory effect at potentials where the u.p.d. of Bi does not take place and the nature of the catalytic effects of Bi adatoms themselves. The analysis of the disc-ring measurements will clarify some of these questions.

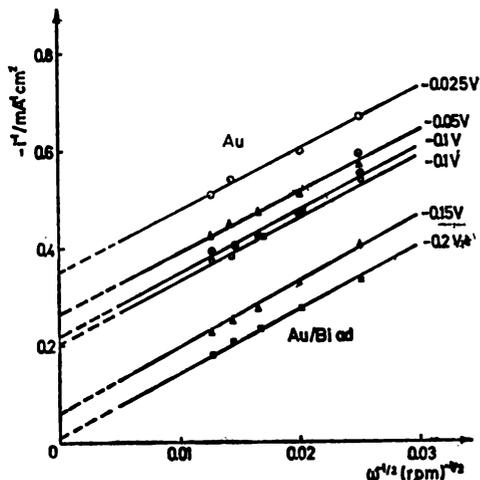


Fig. 3. Plot of $1/i$ vs. $\omega^{-1/2}$ obtained from the rotating disc data for Au and Au/Bi_{ad} electrodes.

For the first order kinetics with respect to dissolved O_2 the experimental disc currents would be related to the rotation rate by the equation,

$$1/i = 1/i_k + 1/i_D$$

where i_k is the kinetic limiting current density for O_2 reduction and $i_D = B \omega^{1/2}$ is the corresponding limiting current density. B is a constant given as⁹,

$$B = \left(\frac{2\pi}{60}\right)^{1/2} nF\nu^{1/2} C_0 [0.621 S^{-2/3} (1 + 0.298 S^{-1/3} + 0.145 S^{-2/3})] \quad (1)$$

where ν is the kinematic viscosity, F the Faraday, n the number of electrons per mole of O_2 , C_0 the concentration of dissolved O_2 in mol/cm³, and $S = \nu/D$ is the Schmidt number, where D is the diffusion coefficient. Fig. 3 shows the plot of $1/i$ vs. $1/\omega^{1/2}$ for O_2 reduction on Au and Au/Bi_{ad} at various disc potentials. The linearity of the plots indicates that O_2 reduction is first order with respect to dissolved O_2 . The experimental values of B obtained for Au from Fig. 3 for a two-electron reduction is $B = 3.5 \times 10^{-2} \text{mA (rpm)}^{-1/2}$. The value obtained from eq. (1), using the data of Gubbins and Walker¹⁰ for the solubility and diffusion coefficient of O_2 , is $B = 3.3 \times 10^{-2} \text{mA (rpm)}^{-1/2}$. The agreement of calculated and experimental values is good.

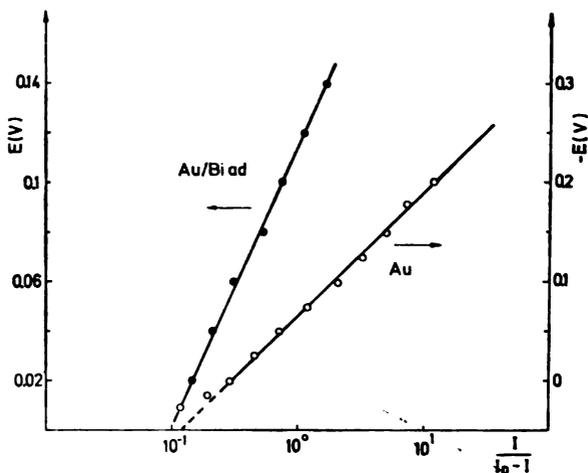


Fig. 4. Tafel plots for O_2 reduction obtained from the rotating disc data for Au and Au/Bi_{ad} in 1M NaOH.

If the first charge transfer is rate controlling for combined kinetic and diffusion control at higher overpotentials, the Tafel plots of O_2 reduction on Au and Au/Bi_{ad} can be obtained from measurements made as a function of rotation rate. The slope of -120 mV has been obtained on Au and $\sim -120 \text{ mV}$ on Au/Bi_{ad} surface (Fig. 4). This suggests a rate control by an initial one-electron transfer process on both surfaces.

Analysis of the disc-ring measurements

The data obtained from the disc-ring measurements serve as diagnostic criteria in distinguishing the pathways of O_2 reduction⁴⁻⁸. Fig. 5 shows a plot of $N I_D/I_R$ vs. $\omega^{-1/2}$. Straight lines are obtained at various potentials. At more

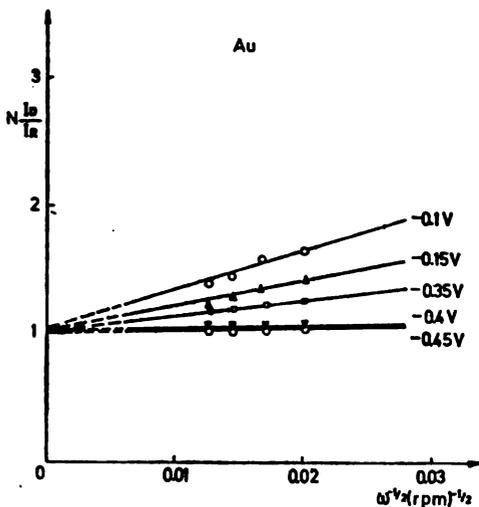


Fig. 5. Dependence of $N I_D/I_R$ on $\omega^{-1/2}$ at various disc potentials for O_2 reduction on Au in 1M NaOH

negative potentials there is no potential dependence of these lines. The intercept is independent of potential, $J=1$, indicating that $k_1=0^7$. Fig. 6 shows the data

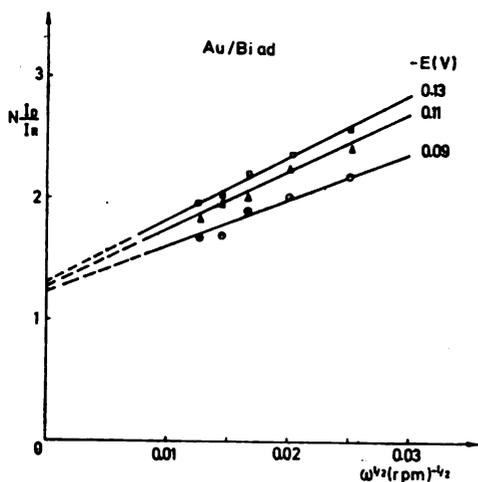
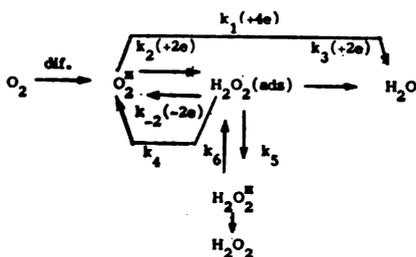


Fig. 6. Dependence of $N I_D/I_R$ on $\omega^{-1/2}$ at various disc potentials for O_2 reduction on Au/Bi_{ad} in 1M NaOH.

obtained with the Au electrode modified by bismuth. The intercept in this case, shows a dependence on potential indicating a different mechanism of O_2 reduction on this surface.

A generalized scheme for O_2 reduction⁷ can be represented in the following way,



A recent refinement⁷ of criteria for analysing disc-ring measurements^{4-8,11} allows a distinction between the „parallel“ and „series“ mechanisms of O_2 reduction. The first involves a reduction to H_2O , or OH^- . The series mechanism involves a formation of H_2O_2 in the absence of a four-electron process.

The rate constant k_4 in the above scheme corresponds to the catalytic decomposition of HO_2^- . The asterisks indicate the species in the solution phase, but in the vicinity of the disc electrode. For this reaction sequence the ratio of the disc to ring current is given⁷ as:

$$I_D/I_R = 1/N[1 + 2k_1/k_2 + A + (k_6/Z \omega^{1/2}) A] \quad (2)$$

where $A = (k_1/k_2 k_5) (k_{-2} + k_3 + k_4) + (2k_3 + k_4)/k_5$, and $Z = 0.62 D^{2/3} \nu^{-1/6}$. For the series mechanism ($k=0$) eq. (2) reduces to

$$I_D/I_R = 1/N[1 + (2k_3 + k_4)/k_5 + (k_6/Z \omega^{1/2}) (2k_3 + k_4)/k_5] \quad (3)$$

which is similar to those obtained by Zurilla and Yeager⁴ and Tarasevich *et al.*⁶

Equation (3) predicts for a parallel mechanism that the relation between the intercept, J , and the slope, S , of the plots (NI_D/I_R) vs. $\omega^{-1/2}$, has the following form,

$$J = 1 + 2k_1/k_2 + SZ/k_6 \quad (4)$$

When $k_1 \neq 0$, but k_1 and k_2 have the same potential dependence, the $J-S$ plot should be linear with the intercept larger than 1:

$$J' = 1 + 2k_1/k_6$$

For the series mechanism equation (4) predicts that

$$J = 1 + SZ/k_6$$

i.e., a linear dependence with the intercept $J'=1$.

Fig. 2. Shows that a very small amount of HO_2^- is produced on the surface which exists before the second peak of the u.p.d. of Bi. This suggests that a very small amount of HO_2^- leaves the electrode surface, where it is further reduced to OH^- , or a direct reduction of O_2 to OH^- is operative. Fig. 7 shows the plot of

S vs. J for both surfaces. For Au $J' = 1$, which means that the O_2 reduction leads to a formation of HO_2^- which is stable on Au surface, in agreement with the literature data⁴⁻⁷.

For Au/Bi_{ad} surface $J' > 1$ suggesting a different reaction mechanism than for Au. The above analysis suggests a parallel mechanism i.e., a four-electron process represented by pathway k_1 and two-electron process, represented by k_2 .

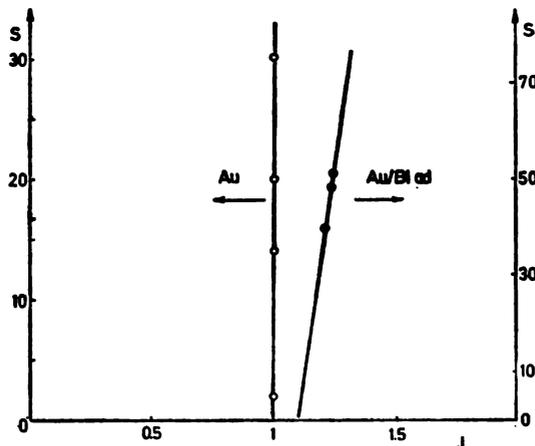


Fig. 7. Plots of the intercepts vs. slopes of the straight lines obtained from Figs 5 and 6 at various potentials.

The analysis, however, does not allow a distinction between the pathway k_1 and a series mechanism, which involves a further reduction of HO_2^- to OH^- (k_3) without HO_2^- leaving the electrode surface. There is a way to make a distinction between

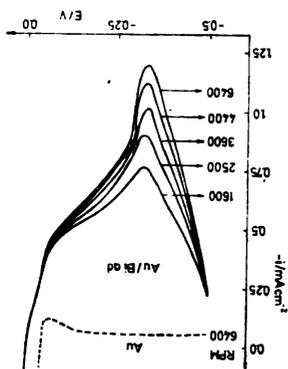


Fig. 8. Rotating disc measurements of HO_2^- reduction on Au and Au/Bi_{ad} in 1M NaOH. $5 \times 10^{-6}M$ Bi³⁺ and $3 \times 10^{-3}M$ HO_2^- in electrolyte. Sweep rate 50 mVs^{-1} .

these two mechanisms. It is based on a degree of inhibition of O_2 reduction due to a site exclusion for O_2 adsorption by certain adatoms¹². The reduction of HO_2^- on Au in the presence of Bi provided data necessary to make such a distinction. It will be given in the next section.

As a summary of the ring-disc measurements several rate constants obtained from them are given below. For O_2 reduction on Au the rate constant k_2 determined from Fig. 2 and eq. (1) is $k_2 = 1.2 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$. For the Au/Bi_{ad} surface $k_2 = 1.9 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$.

HO_2^- reduction

Since HO_2^- appears as the intermediate in O_2 reduction on Au the measurement of its reduction on Au modified by Bi ions and adatoms has been undertaken. Fig. 8 shows that bismuth causes a striking catalytic effect. HO_2^- reduction on Au is under kinetic control showing a little dependence on the rotation rate (Fig. 8). This agrees with the data in the literature^{4,5,8}. In the presence of Bi, the beginning of reduction shifts to more positive potentials, and in a narrow potential range it becomes controlled by diffusion. Now, the diffusion limiting current density obeys Levich's equation¹³.

The linearity of i^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ plot indicates that the reaction is first order with respect to HO_2^- . The slow chemical step on Au⁴ changes into the slow first charge transfer step on Au/Bi surface, giving a -120 mV Tafel slope.

A large catalytic effect on reduction of HO_2 strongly suggests that the „series“ mechanism of O_2 reduction is operative on this surface. It is represented by the pathway which includes k_2 and k_3 , and it leads to only minute quantities of HO_2^- leaving the electrode surface. Therefore, with the help of this experiment the criterion $J' > 1$ can be interpreted as the indication of the „series“ mechanism of O_2 reduction to OH^- without HO_2^- leaving the electrode surface. This conclusion is applicable only to the surface existing before the u.p.d. of Bi occurs.

In the potential region of the u.p.d. of Bi the O_2 reduction is under a diffusion control. In such a situation it is difficult to discuss the mechanism of the electrode reaction. Fig. 2 shows that the bismuth adatoms at larger coverages slightly increase the amount of HO_2^- . A deposition of Bi beyond the monolayer considerably increases the production of HO_2^- , bringing back a two-electron reduction of O_2 to HO_2 on the bulk bismuth surface. This clearly shows the difference between the bismuth adatoms formed by the u.p.d. and the bulk bismuth.

Discussion of the catalytic effects and mechanistic consideration

The behaviour of Au in alkaline solutions is complicated by the existence of the oxide precursor at a potential several hundred millivolts more negative than the oxide formation. In that potential region Au is covered by adsorbed OH species. This species is only partially discharged, which causes a strong lateral repulsion, and leads to very broad peaks for OH adsorption and a small coverage (Fig. 1). Kozłowska *et al.*¹⁴ have estimated that the coverage of OH is 0.35, indicating the electroadsorption valence γ of 0.35, i.e., the OH species approximately as $OH^{(1-0.35)-}$.

Such a surface, with negative end of the OH dipoles pointing into a solution, is not very convenient for O_2 reduction since the adsorption of O_2 with its electron pair, as well as O_2^- and HO_2^- , is not favourable on it. It has been shown³ that lead ions make that surface a better catalyst for O_2 reduction. At the most positive potentials of O_2 reduction, the bismuth ions have an opposite effect. They cause a small inhibition, a shift of $\sim 40 \text{ mV}$ of the half-wave potential to more negative values. The inhibition increases with increasing the bismuth ion concentration.

Catalytic effects appear, however, at potentials more positive than the u.p.d. of bismuth, which takes place only on a metallic gold surface.

The initial inhibition of O_2 reduction suggests that the bismuth ions are adsorbed on the AuOH surface, probably as anions thus blocking the adsorption of O_2 and O_2^- . The catalytic effect of lead ions in 1 M NaOH in the same potential region has been explained³ by the adsorption of plumbites, which in the process lose their anionic character. That gives rise to the interaction of Pb^{2+} with $OH^{(\alpha-\gamma)-}$, thus reducing its charge and making the surface more suitable for adsorption of O_2 , O_2^- , and HO_2^- . In the case of bismuth such an interaction apparently requires more negative potentials. A difference may be due to a different hydrolysis behaviour of Pb^{2+} and Bi^{3+} ¹⁵.

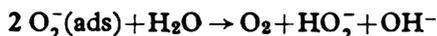
The adsorption of cations on oxide surfaces of gold and platinum has been recently reported¹⁶. It is possible that in alkaline solutions bismuth ions are adsorbed in the form of cations below certain potential. An interaction with AuOH is seen in Fig. 1 from a decreased pseudocapacity associated with the AuOH formation. Bismuth cations may be interacting with OH adsorbed on gold which would decrease its negative charge and make that surface more suitable for adsorption of O_2 and O_2^- , which is the cause of the catalytic effect. The charge of bismuth cations is considerably decreased in the interaction with $OH^{(\alpha-\gamma)-}$.

A decrease of the partial charge of OH^- is not the only cause of the catalytic effect, otherwise the O_2 reduction would be enhanced on bare Au at more negative potentials where AuOH is completely reduced. The interaction of O_2 and the intermediates of its reduction with adsorbed Bi ions is quite probable. Such an electrophilic surface is much more suitable for adsorption of O_2 than Au or AuOH surfaces. It has been estimated¹⁷, which an allowance for repulsion interaction, that the heat of physical adsorption of O_2 on bare Pt surface amounts only to -13 kJ/mol for an O_2 molecule-metal surface distance of 0.2 nm. The heat of adsorption of O_2 on the surface with bismuth ions and adatoms is likely to be considerably more negative.

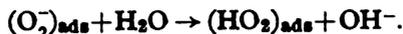
The ring-disc measurements and the reduction of HO_2^- seem to provide strong evidence that the O_2 reduction on the AuOH surface modified by Bi ions proceeds through a „series“ mechanism and involves a four-electron process. This means that the O_2 reduction first leads to the formation of HO_2^- species (k_2), which is further reduced to OH^- (k_3). A detailed mechanistic study of the O_2 reduction on Au has been recently reported by Yeager and coworkers⁴. The Tafel slope of -120 mV on both Au and Au/ Bi_{ads} (Fig. 4) suggests that the first electron transfer step is rate controlling on both surfaces. As with Au⁴, the first step for Au/ Bi_{ads} is probably



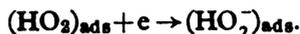
The formation of HO^- can occur in several ways. These data do not provide sufficient information about that step. It may be formed in the dismutation step as on Au⁴,



In the absence of more information for determining the reaction mechanism, the following steps have to be considered as possible. The adsorbed $O_2^-(ads)$ may react with a water molecule,

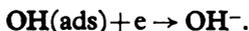


This is followed by discharge of another electron,



The AuOH surface modified by Bi can accommodate a considerable coverage of the negatively charged species such as O_2^- which supports the above assumptions.

The four-electron reduction of O_2 to OH_2^- in a „series“ mechanism requires a further reduction of HO_2^- . As mentioned above, the most important change in the mechanism of O_2 reduction occurs in this step. The HO_2^- reduction becomes controlled by the charge transfer, as suggested by the -120 mV slope obtained from Fig. 8. Having in mind this striking catalytic effect a „direct“ reduction of HO_2^- on this surface appears as a reasonable assumption,



Since the -120 mV slope has been obtained for the overall reduction of O_2 to OH^- , it seems that the reaction (5) is the rate controlling step.

ИЗВОД

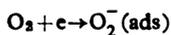
РЕДУКЦИЈА КИСЕОНИКА НА ЕЛЕКТРОДНИМ ПОВРШИНАМА МОДИФИКОВАНИМ АДАТОМИМА СТРАНИХ МЕТАЛА: АДАТОМИ БИЗМУТА НА ЗЛАТУ

РАДОСЛАВ Р. АЦИЋ^{1,2}, НЕНАД М. МАРКОВИЋ¹ и АМАЛИЈА В. ТРИПКОВИЋ¹

¹Институт за електрохемију, ИХТМ и ²Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета у Београду, б.бр. 815, 11001 Београд

Редуција кисеоника на злату у алкалним растворима је значајно катализована адатомима бизмута. Двоелектронска редуција O_2 до HO_2^- на Аи мења се у четвороелектронску редуцију O_2 до OH_2^- на Аи модификованом адатомима бизмута. Редуција O_2 на површини Аи/ Bi_{ad} одвија се по „серијском“ механизму, уз трагове HO_2^- која напуштају електроодну површину. И редуција HO_2^- је значајно катализована. Механизам ове реакције се мења у уском опсегу потенцијала од хемијског ступња до преноса набоја као ступња који одређује брзину реакције. На негативнијим потенцијалима реакција постаје контролисана дифузијом.

Ступањ који контролише брзину редуције O_2 је први пренос набоја,



Редуција HO_2^- највероватније иде по директном процесу.

(Примљено 4. септембра 1980)

REFERENCES

1. R. R. Adžić, A. R. Despić, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, **98**, 95 (1975)
2. R. R. Adžić, A. V. Tripković, R. T. Atanasoski, *J. Electroanal. Chem.* **94**, 231 (1978). R. R. Adžić, *Proc. Intern. Assembly on Energy Storage*, Dubrovnik, Yugoslavia, 1979, in press
3. R. R. Adžić, A. V. Tripković, N. M. Marković, *J. Electroanal. Chem.*, **114**, 21 (1980)
4. R. W. Zurila, R. K. Sen, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1103 (1978)
5. B. A. Podlibner, L. N. Nekrasov, *Elektrokhimiya*, **5**, 340 (1969)
6. M. R. Tarasevich, K. A. Radyshkina, V. Yu. Filinovskii, R. Kh. Burstein, *Ibid.*, **6**, 1522 (1979)
7. H. S. Wroblowa, Y. D. Pan, G. Razumney, *J. Electroanal. Chem.*, **60**, 195 (1976)
8. A. Damjanović, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *Ibid.*, **15**, 173 (1967)
9. J. Newman, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1327 (1966)
10. K. E. Gubbins, R. D. Walker, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 469 (1965)
11. Yu. V. Pleskov, V. Ya. Filinovskii, „*The Rotating Disc Electrode*”, Consultants Bureau, New York 1976
12. R. R. Adžić, M. D. Spasojević, R. T. Atanasoski, *Proc. 155th Meeting of the American Electrochem. Soc.*, pp. 353, Boston 1979
13. V. G. Levich, „*Physicochemical Hydrodynamics*”, Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1962
14. H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, B. Barnett, J. Mozota, *J. Electroanal. Chem.*, **100**, 417 (1979)
15. C. F. Beas, Jr., R. E. Mesmer, „*The Hydrolysis of Cations*”, J. Wiley and Sons, New York 1976
16. R. R. Adžić, N. M. Marković, *J. Electroanal. Chem.*, **102**, 263 (1979)
17. A. J. Appleby, in „*Modern Aspects of Electrochemistry*”, vol. 9, ed. by B. E. Conway and J.O'M. Bockris, Plenum Press, New York 1974.

ELECTROCHEMICAL REACTIONS OF THE $\text{Na}_2\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ MELT ON A PLATINUM ELECTRODE

MILJAN G. PJEŠČIĆ

Faculty of Engineering, Titograd University, YU-81000 Titograd

and

SLAVKO V. MENTUS

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade

(Received 8 September 1980)

The cyclic voltammetry technique was used to determine the electrochemical reaction of Na_2AlF_6 —10% Al_2O_3 melt on a platinum working electrode at 1000°C. It was found that the depolarization of the electrode, both in cathode and anode regions, starts before the equilibrium potential of aluminium and/or oxygen electrode is achieved. These depolarization processes are attributed to the reactions of platinum with the electrode-deposited material: formation of a Pt-Al alloy at cathode polarization, and formation of a passivating film of PtO at anode polarization. Addition of 5% LiF to the melt does not affect the nature of the electrochemical reaction.

Electrochemical and structural features of the molten $\text{Na}_2\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ system have been largely investigated thanks to the practical importance of it for industrial production of aluminium. Experimental investigations are rather difficult to carry out due to both the high working temperatures involved (over 950°) and the chemical aggressiveness of the melt.

On the basis of the density investigations¹, by cryoscopic measurements^{2,3}, and results obtained by Raman spectroscopy⁴⁻⁶, the basic structural components of the cryolite melt are the ions Na^+ , AlF_2^- , AlF_4^- , and F^- . The cryoscopic measurements^{7,8} and Raman spectra⁹ have shown that by adding alumina to the cryolite melt, the following oxygen containing structural components are formed:

Al_2OF_4^- , $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^-$ and, to a small extent, $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ and $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6^{2-}$.

By the electrolysis of Al_2O_3 in the cryolite melt, aluminium, which is in liquid state due to the high temperature, will be separated on the cathode whilst oxygen is separated on the anode. The aluminium density is somewhat higher than that of the melt, and consequently it settles on the bottom of the bath, thus avoiding the contact with air and oxidation. The electrolysis is carried out at voltages fairly higher than the theoretical decomposition voltage, thus ensuring its satisfactory rate.

The overvoltage is applied with the aim of restraining the Ohmic resistance of electrolytes. Namely, Thonstad and Rolseth^{10,11} have proved that the overvoltage caused by the slow transfer of electrons over the electrode/electrolyte boundary is very low and is not in excess of a few mV.

Since the value of the electrolysis overvoltage is inversely proportional to the utilization of electric energy, the current practice is to reduce it by adding to the basic electrolyte components which tend to increase its electrolytic conductance. Grjotheim *et al.*¹² have studied the influence of adding various components on the electric conductivity and the density of cryolite melt and proved that the addition of LiF will contribute to the most rapid increase in its electric conductivity.

Investigations of electrode kinetics in the cryolite melt are mostly carried out on graphite electrodes since graphite is one of the most stable materials in this melt and, besides, this simulates the industrial process. The nature and kinetics of anode reactions on the graphite electrode were studied by Calandra *et al.*¹³. Electrodes of other materials were seldomly used. Antipin¹⁴ has used molybdenum electrodes and found four plateaus on the polarization curve at cathode polarization and Silny¹⁵ has found two plateaus on the polarization curve at a cathode polarization of platinum in cryolite melt.

Investigations of electrode reactions in molten salts, by using solid metal electrodes, have often been aggravated by different chemical reactions of the electrode with the deposited material. So, formation of passivating films on platinum was discovered during separation of oxygen^{16,17} and chlorine¹⁸ as well as formation of a platinum alloy with the separated metals on it¹⁸⁻²⁰.

This work deals with investigations of electrochemical reactions of a molten $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ system on platinum working electrodes and the influence of adding LiF to the melt.

EXPERIMENTAL

Measurements were taken on a Polarographic analyser 174A with an Omnigraphic Houston 2000 recorder which had to be shunted because of high currents involved. A three-electrode cell connected to the analyser is shown in Fig. 1. Working and reference electrodes were of platinum, whereas the graphite vessel, containing the melt under investigation, was used as an auxiliary electrode. A constant spacing between electrodes was obtained by inserting the working and the reference electrodes into the boron nitride cover which was firmly pressed onto the carbon vessel. The cell was heated to 1000° in the furnace with a controlled temperature, the variations

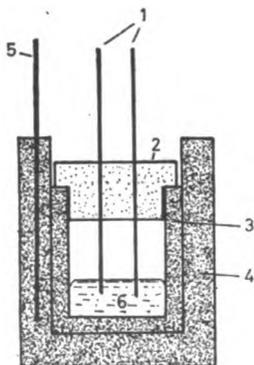


Fig. 1. The electrolytic cell. 1-Platinum working and reference electrodes, 2-boron nitride cover, 3-internal carbon crucible-auxilliary electrode, 4-external carbon crucible, 5-tungsten rod, 6-melt

being $\pm 5^\circ$ at the working temperature. An inert atmosphere was not maintained. To prevent burning of the vessel with the melt, it was inserted in to a separate, more massive graphite vessel. Slow burning of this separate vessel at the working temperature kept a CO_2 atmosphere in the cell. The depth to which the electrodes were immersed into the melt could be defined from the change of the brightness of the immersed part of the electrode. The chemicals used, cryolite (Na_3AlF_6) and alumina (Al_2O_3), are used for the production of aluminium in the Aluminium Factory in Titograd. The investigated melt consisted of 10% Al_2O_3 in cryolite.

RESULTS AND DISCUSSION

Cyclovoltammograms were recorded in dependence on the working electrode potential and the rate of polarization. Examples shown in Fig. 2 refer to a potential interval of +1 to -0.5 V and the rate of polarization of 10 and 100 mV/s. The essential characteristics of the cyclovoltammograms are the increase of the cathode current at potentials which are more negative than 0 V and increase of the anode current at potentials which are more positive than 0.3V. The corresponding voltage difference is considerably below the actual decomposition voltage of Al_2O_3 in the cryolite melt (approx. 1.3V) which further leads to the conclusion that the abovementioned increases in cathode and anode currents have to be ascribed to the mutual influence of the platinum electrode and the melt under investigation.

Analysis of the process involving cathode polarization of the working electrode

It has already been described elsewhere that depolarization of the cathode-polarized metal electrode may occur at potentials more positive than the equilibrium potential of the separated metal in cases when the separated metal forms an alloy with the electrode¹⁸⁻²⁴. This happens with alloys having a more positive equilibrium potential than is the case with pure metal which would be deposited on the electrode without alloy formation.

According to calculations made by Kabanov *et al.*²⁴, if the rate of alloy formation is limited by the rate of metal ion reduction, then the depolarization current will exponentially depend on the electrode potential. Cyclovoltammograms shown

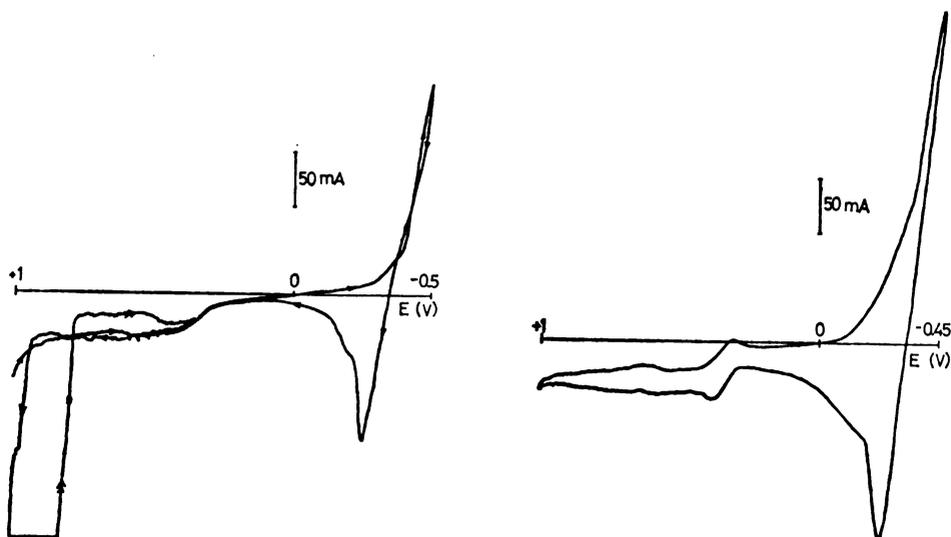


Fig. 2. The cyclovoltammograms obtained in molten $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 10\% \text{Al}_2\text{O}_3$ at 1000°C , using the platinum working and reference electrodes. a) Polarization rate 10 mV/s, b) Polarization rate 100 mV/s.

in Fig. 2 point out that the Al(III) separation current, which starts at 0 V, is exponentially dependent on the potential. This indicates that there is a formation of

a Pt — Al alloy at the rate controlled by the rate of electron transfer across the electrode/electrolyte boundary.

The composition of the alloy formed on the surface of the platinum electrode cannot be determined by means of electrochemical measurements only²³.

By extrapolation of the $I-V$ curve in the part which relates to the alloy formation, up to the intersection with the V axis, it is possible to determine roughly that the equilibrium potential of the newly obtained Pt—Al alloy in the melt under investigation is about $-0.15V$ with regard to the Pt reference electrode.

The aluminium reduction current on the Pt—Al electrode asymptotically passes into the aluminium reduction current on the aluminium electrode when an increase in cathode polarization occurs. The current at which the overvoltage of the Pt—Al electrode becomes equal to the overvoltage of the Al electrode will be the higher as the rate of polarization is higher.

It was found that even at polarization rates of 500 mV/s , the current separating aluminium on the Pt—Al electrode would not reach its maximum. That means that the rate of aluminium atom diffusion through the Pt—Al alloy formed on the surface and through platinum is sufficiently high and does not represent a limiting factor for the separation reaction up to the polarization rate of 500 mV/s .

The equilibrium potential of the aluminium electrode in the melt under investigation, obtained at zero-current, and with regard to the Pt-reference electrode, is $-0.32V$. A linear $I-V$ dependence for separation and dissolution of aluminium on the aluminium electrode leads to the conclusion that the rate of the aluminium electrode reactions under the investigated conditions is limited only by the Ohmic resistance of electrolytes. This complies with the obtained minimum overvoltage resulting from the electron transfer rate of only a few mV (ref. 10).

If one does not tend towards too large cathode potentials, when the potential returns to more positive values, one may expect to obtain two separate anode peaks which correspond first to the free aluminium and then to the aluminium alloy. However, if by strong cathode polarization, free aluminium is deposited, the anode peak of free aluminium dissolution may overlap the aluminium alloy dissolution peak.

Analysis of the process involving anode polarization of the working electrode

By shifting the potential of the working electrode to the anode region, the increase in anode current at a potential of $+0.3V$ will occur, reaching its maximum at $+0.4V$. After this maximum, the anode current experiences a plateau extending to $+1\text{ V}$. Inversion of the polarization direction from positive values to more negative ones, when a potential of 0.4 V is involved, the anode current will decrease. At low polarization rates, the anode currents in this region will practically coincide if polarization in both directions is involved. However, with higher polarization rates towards more negative potentials, the anode current will decrease more rapidly in accordance with the higher rate of polarization, so that at $+0.3V$ it will be featured as a minimum which passes into the cathode current region if polarization rates are sufficiently high.

The value of the anode current maximum at -0.4 V is proportional to the square root of the polarization rate. This maximum may be attributed to the formation of a passivating PtO film on the working electrode.

The assumption that the mentioned anode current maximum results from the formation of PtO is in accordance with the investigations carried out by Sequeira *et al.*¹⁶ who have found that a film of PtO is formed on platinum in alkali sulphate melts at potentials close to 0 V with regard to the Ag/Ag⁺ reference electrode.

That the anode current peak at +0.4 V represents the peak of passivation as a result of PtO film formation on the working electrode, is also supported by the fact that the anode current on the plateau between +0.5 and +1 V is unstable, especially at lower polarization rates. This may be ascribed to the partial break-through of the passivating PtO film.

Since the presence of free O²⁻ ions was not discovered in the Na₃AlF₆—Al₂O₃ melt⁷⁻⁸, oxygen separation on platinum at +0.3V must have taken place with previous oxidation of complex ions containing oxygen: Al₂OF₆²⁻ or Al₂O₂F₄²⁻. Oxygen is then absorbed on the electrode, and diffused into the electrode, surmounting the boundary surface. As the extent of the electrode surface covered with the PtO film increases, the increase in current slows down. According to Barradas *et al.*²⁵, a current maximum at the increase of passivating film will be reached when the surface is covered for 65%. Further increase in anode polarization will result in an anode current plateau available up to the potential of +1 V. Then the potential of the oxygen electrode in the observed melt will be reached and separation of gaseous oxygen will occur.

As the addition of LiF to the observed melt may serve to increase the degree of utilization of electric energy when aluminium is electrolytically produced, a separate experiment was undertaken to determine the influence of added LiF on the nature of the electrode reactions. It was found that adding of LiF up to the concentration of 5% has no noticeable effects on the nature of the electrode reactions of the Na₃AlF₆ — Al₂O₃ melt on platinum, except that it slightly increases the slope of the *I*—*V* curve in the aluminium separation region on the aluminium electrode as well as the oxygen on the oxygen electrode. This may be ascribed to the increase in electric conductivity of the melt.

ИЗВОД

ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКЕ РЕАКЦИЈЕ РАСТОПА Na_3AlF_6 — Al_2O_3 НА ПЛАТИНСКОЈ ЕЛЕКТРОДИ

МИЉАН Г. ПЈЕШЧИЋ

Технички факултет Универзитета у Титограду, 81000 Титоград

и

СЛАВКО В. МЕНТУС

Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет Универзитета у Београду, 11001 Београд

Методом цикличне волтаметрије испитане су електрохемијске реакције растопа Na_3AlF_6 — 10% Al_2O_3 на температури од 1000° на платинској радној електроди. Нађено је да деполаризација електроде и у катодној и у анодној области почиње пре него што се достигне равнотежни потенцијал алуминијумске, односно кисеоничне електроде. Ови процеси деполаризације приписани су реакцијама платине са електродно депонованим материјалом: стварању легуре Pt—Al при катодној поларизацији и стварању пасивног слоја PtO при анодној поларизацији. Додатак 5% LiF у растоп не утиче на природу електрохемијских реакција.

(Примљено 8. септембра 1980)

REFERENCES

1. W. B. Frank and L. M. Foster, *J. Phys. Chem.*, **64**, 95 (1960)
2. J. Brynestad, K. Grjotheim and S. Urnes, *Metallurg. Ital.*, **52**, 495 (1960)
3. M. Rolin and M. Bernard, *Bull. Soc. Chim. France*, 423, 429 (1962)
4. B. Gilbert, G. Mamantov and G. M. Begun, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **10**, 1123 (1974)
5. S. K. Ratkje and E. Rytter, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1499 (1974)
6. B. Gilbert, G. Mamantov and G. M. Begun, *J. Chem. Phys.* **62**, 950 (1975)
7. J. L. Holm, *Disertation*, The University of Trondheim, Norway 1971
8. T. Forland and S. K. Ratkje, *Acta Chem. Scand.*, **27**, 1883 (1973)
9. B. Gilbert, G. Mamantov and G. M. Begun, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **12**, 415 (1976)
10. J. Thonstad and S. Rolseth, *Electrochim. Acta*, **23**, 223 (1978)
11. J. Thonstad and S. Rolseth, *Ibid.*, **23**, 233 (1978)
12. K. Grjotheim, K. Matiasovsky and M. Malinovsky, *Ibid.*, **15**, 259 (1970)
13. A. J. Calandra, C. E. Castellano and M. Ferro, *Ibid.*, **24**, 425 (1978)
14. L. N. Antipin, *Zh. Fiz. Khim.* **29**, 1668 (1955)
15. A. Silny, M. Malinovsky and K. Matiasovsky, *Chem. Zvesty*, **23**, 561 (1969)
16. C. A. C. Sequeira and M. G. Hocking, *Electrochim. Acta*, **23**, 381 (1978)
17. B. W. Burrows and G. J. Hills, *Ibid.*, **15**, 445 (1970)
18. M. V. Šušić and S. V. Mentus, III. International Conference on Molten Salt Chemistry, Karpacz, Poland, May 1979.
19. N. Chovnyk and A. Fominchev, *Elektrokhimiya*, **7**, 130 (1971)
20. N. Chovnyk and A. Fominchev, *Ibid.*, **10**, 284 (1974)
21. A. H. I. Ben Bassat and Anath Azrad, *Electrochim. Acta*, **23**, 63 (1977)
22. H. B. Sierra Alcazar and J. A. Harrison, *Ibid.*, **22**, 627 (1977)
23. J. Balej, *Ibid.*, **22**, 1105 (1977)
24. B. N. Kabanov, I. I. Astakhov and I. G. Kiseleva, *Ibid.*, **24**, 167 (1979)
25. R. G. Barradas, F. C. Benson and S. Fletcher, *Ibid.*, **22**, 1197 (1976).

ON THE EQUALITY OF VIBRATIONAL INFRARED AND RAMAN FREQUENCIES. AN EXPERIMENTAL EXAMINATION

STOJAN R. STOJKOVIĆ and SLOBODAN V. RIBNIKAR

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550,
YU-11001 Belgrade*

(Received 5 September 1980)

Frequencies of band maxima of fourteen vibrational bands of liquid CS_2 , C_6H_6 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , and CCl_4 were remeasured in both i.r. and Raman spectra. In nine cases it was found that the band maxima coincide within the experimental errors. In three cases the recorded differences are only apparent and occur because of differing band widths in the two types of spectra. In only two cases real differences were established. These are the CCl_4 bands of ν_3 and $2\nu_3$. In the first case no convincing explanation was found for the 3 cm^{-1} higher Raman frequency. The overtone $2\nu_3$ shows a 13 cm^{-1} lower frequency in the Raman and can be accounted for by the splitting of the upper level and different selection rules for i.r. and Raman transitions. Such differences can be expected in many cases where higher vibrational levels of degenerate vibrations are involved.

Utilization of vibrational frequencies from literature or reviews is frequently accompanied with a dilemma when different values of infrared and Raman frequencies are given for the same transitions. These discrepancies are undoubtedly mostly of an instrumental origin. In the spectra of gases and vapours there are often difficulties in the determination of band origins, especially when the rotational structure is not resolved. This should however not apply to the spectra of liquids and solutions, except the observed differences arising from the association of strong dipoles¹.

Examples of differences with nonpolar substances, which seem to exceed experimental errors, are the frequencies of ν_3 of liquid carbon tetrachloride which is given as 790 cm^{-1} in the Raman spectrum² and as 783 cm^{-1} in the i.r.³, or ν_1 of liquid carbon disulphide where the reported Raman and i.r. values are 656.5 cm^{-1} and 652.8 cm^{-1} respectively^{4,5}.

The aim of the present investigation was to remeasure both the i.r. and Raman frequencies of chosen bands of several simple liquids such as carbon disulphide, benzene, dichloromethane, chloroform, and carbon tetrachloride in order to resolve some of the existing ambiguities.

EXPERIMENTAL

All the used liquids were products of E. Merck, Darmstadt, of p.a. grade purities. Prior to recordings of the spectra they were distilled and dried with appropriate drying agents.

The i.r. spectra were recorded with a Perkin-Elmer Model 457 spectrophotometer. In many instances the instrument atmosphere was flushed with dry nitrogen.

The Raman spectra were excited with a Spectra Physics 164-03 Ar⁺ laser utilizing the 514.5 nm line and resolved with a Spex 1401 double monochromator equipped with a thermoelectrically cooled photon counter.

The recordings were made with samples at ambient temperatures of the instruments (i.e. slightly above room temperature) without particular temperature control. Low temperature i.r. spectra were recorded using an RIIC low temperature cell, Model VLT-2.

In the i.r. the wavenumber scale was calibrated by using spectra of atmospheric water vapour and CO₂, low pressure acetylene and ammonia. Only weak lines were used in order to avoid the effects of instrumental lag. The calibration points were the ones recommended by Downie *et al.*⁶ and IUPAC⁷. The Raman frequencies were compared with a simultaneously recorded laser discharge ArII spectrum, using wavelength data listed by Striganov and Sventitskii⁸. All wavenumbers were corrected to vacuum.

In the procedure of graphical resolution of composite bands, the band shapes were approximated with functions of the type⁹ $I = I_0(1 + ax^2 + bx^4)^{-1}$ with $a = 0.9$ and $b = 0.1$.

RESULTS AND DISCUSSION

Table I summarizes the results of the measurements. The error limits given are standard deviations resulting from repeated measurements and do not reflect on possible systematic errors of calibration.

Table I. Measured i.r. and Raman frequencies and their differences

Liquid	Transition ^a	Symmetry species	Frequency		$\nu_R - \nu_{i.r.}$
			Infrared	Raman	
CS ₂	ν_2	Π_u	391.4±0.1	394.2±0.4*	+2.8±0.4
	ν_1	Σ_g^+	653.2±0.3*	655.4±0.1	+2.2±0.3
C ₆ H ₆	ν_{14}^b	e_{1u}	1033.8±0.1	1033.9±0.3*	+0.1±0.3
	ν_{13}^b	e_{1u}	1478.8±0.5	1479.0±0.5*	+0.2±0.7
CH ₂ Cl ₂	ν_3	a_1	702.9±0.5	702.6±0.2	-0.3±0.5
	ν_9	b_2	738.7±0.7	739.2±0.2	+0.5±0.7
CHCl ₃	ν_3	a_1	365.0±0.1	367.7±0.3	+2.7±0.3
	ν_2	a_1	667.9±0.1	667.7±0.2	-0.2±0.2
	ν_5	e	756.7±0.5	757.7±0.1	+1.0±0.5
CCl ₄	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 + \nu_4 \\ \nu_3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} F_2 \\ F_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 759.6±0.4 \\ 785.1±0.3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 760.2±0.3 \\ 788.1±0.2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0.6±0.5 \\ +3.0±0.4 \end{array} \right.$
	$\left\{ \begin{array}{l} 2\nu_1 + 2\nu_4 \\ 2\nu_3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} A_1+E+F_2 \\ A_1+E+F_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1514.5 \\ 1549.5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1513 \\ 1536 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1.5±3 \\ -13.5±1 \end{array} \right.$
	$\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$	$A_1+E+F_1+F_2$	1585	1587.5	+2.5±3

^a Levels connected by braces are in Fermi resonance

^b Designations according to G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand, Princeton, N.J., 1945, pp 364-5

* Bands of forbidden transitions

It can be seen that both benzene frequencies, both dichloromethane frequencies, ν_2 and ν_5 of chloroform, and $\nu_1 + \nu_4$ of carbon tetrachloride show equal values within the error limits. For the rest of the six bands the differences exceed the estimated error limits and separate analyses are given in the following.

ν_1 and ν_2 of carbon disulphide

Inspection of Figs 1 and 2 shows that the superimposed band shapes differ considerably. The reason for this is obviously caused by the fact that the symmetric stretching frequency ν_1 is forbidden in the i.r., while the opposite is true with the bending fundamental ν_2 . The recorded forbidden bands show considerably greater widths compared to the allowed ones. The result is a loss of resolution of accompanying bands. At lower frequencies of ν_1 the isotopic $C^{32}S^{32}S$ and $C^{32}S^{34}S$ bands and the 'hot' transitions $20^{00}-10^{00}$, $11^{10}-01^{10}$, etc. are situated¹⁰. In the Raman spectrum they are merged with the main peak producing thus a shift of the band maximum.

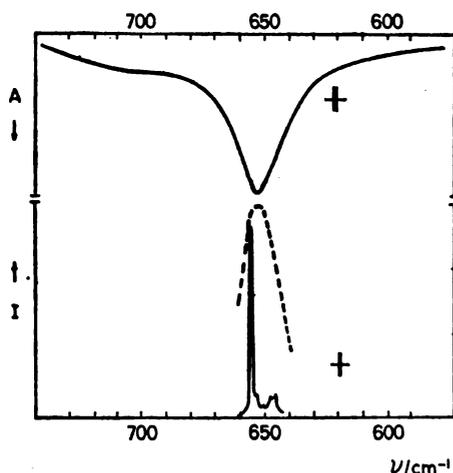


Fig. 1. The i.r. and Raman bands of ν_1 of carbon disulphide. The dashed line is a contour constructed of broadened accompanying bands.

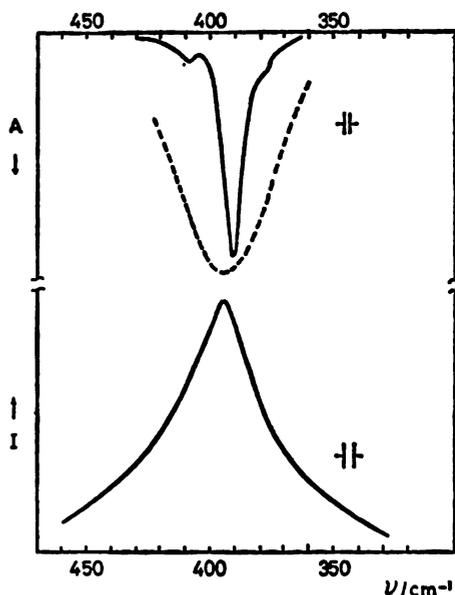


Fig. 2. The i.r. and Raman bands of ν_2 of carbon disulphide.

A band contour made by addition of all the resolved Raman components, but with enlarged band widths, shows a maximum coinciding fully with the i.r. maximum (dashed line in Fig. 1).

An analogous but inverted situation is seen with the band of ν_2 . The broad Raman band is an unresolved sum of the main transition band and the accompanying bands of $02^{00}-01^{00}$ and $11^{10}-10^{00}$ ^{5,10}. A full match is obtained after synthesizing the composite contour, as shown in Fig. 2.

ν_3 and ν_5 of chloroform

The ν_3 band of chloroform produces a situation which is similar with the CS_2 bands above. In the Raman spectrum the band splits into four isotopic sub-bands due to ^{35}Cl and ^{37}Cl , and the measured frequency corresponds to $\text{CH}^{35}\text{Cl}_3$. The unresolved i.r. spectrum averages the isotope bands. A complete match is obtained when the Raman spectrum is recorded with a wider slit.

The difference of $1.0 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ found between the ν_5 bands could easily be unrealistic. There are considerable difficulties for precise determination of the i.r. maximum due to the great half-width of the band ($\approx 40 \text{ cm}^{-1}$). In addition, because of the great intensity of this band, it was being recorded in capillary films, which do not yield stable spectra.

 ν_3 of carbon tetrachloride

Both i.r. and Raman spectra show here a partially resolved doublet of comparable intensities, consisting of ν_3 and $\nu_1 + \nu_4$, which are in Fermi resonance. The shapes of the doublet in both spectra are very similar (which is not true with the gas spectra) without signs of other participating bands. After graphical resolution it was found that the $\nu_1 + \nu_4$ bands are practically at the same frequencies, but that the Raman band of ν_3 appears at a $3.0 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$ higher frequency.

The explanation of this difference was first sought in a possible influence of gas-like rotation-vibration bands, which should not be excluded in cases of liquids consisting of symmetrical nonpolar molecules. Since their appearance can be suppressed by dissolution in polar solvents¹², both spectra of 10 per cent solutions in nitromethane were recorded. Except for a slight upward shift in both cases, the picture did not change in respect of the frequency differences, ruling out thus the above assumption.

According to Kenney and Powell¹³, who have thoroughly analysed the Raman spectrum of this doublet, it „is essentially all difference bands“. Although it is difficult to accept all their conclusions, difference (‘hot’) bands could produce shifts, despite the quite small degree of anharmonicity of the CCl_4 molecule¹⁴. Recordings of i.r. spectra at temperatures down to the freezing point at -23° , did not show a noticeable presence of difference bands in this spectrum, a finding in agreement with the observation of King¹⁵.

This diad is closely tied to the difference bands $\nu_3 - \nu_4$ and $\nu_1 + \nu_4 - \nu_4$ which appear in the i.r. at 447 and 475 cm^{-1} ¹⁴. Addition of 314 cm^{-1} (ν_4) to these values yields frequencies considerably closer to the Raman values than to the i.r. ones. In addition, in the calculation of anharmonicity constants of CCl_4 ¹⁴, use of the higher, Raman value of ν_3 yielded a considerably more consistent set of constants.

A presence of a third, unidentified band in the i.r. producing the shift of the maximum should not be excluded, but in completely resolved matrix-isolated spectra of this diad^{15,16} no such band could be identified. The question remains therefore unanswered.

2ν₃ of carbon tetrachloride

A quite substantial difference of $13.5 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ is recorded in the frequencies of the band maxima in this case, as shown in Fig. 3. The Raman band consists of at least four sub-bands with the strongest at 1536 cm^{-1} . The i.r. group definitely

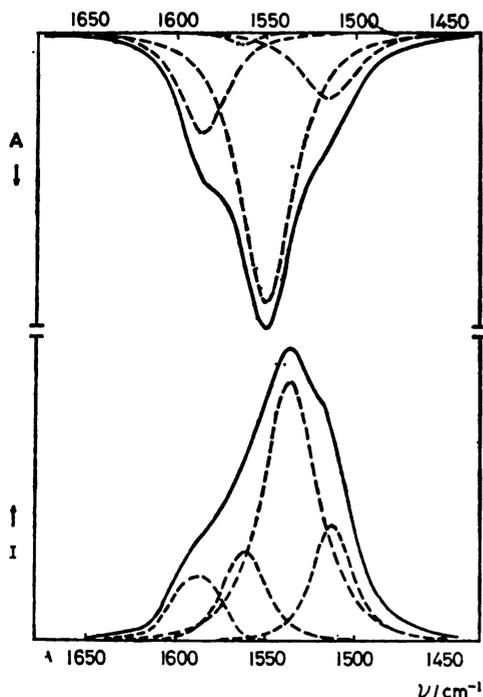


Fig. 3. The i.r. and Raman bands of the carbon tetrachloride triad 2002/0020/1011.

shows three components and a questionable weak one. The dominating strong band appears at 1549.5 cm^{-1} . It is noteworthy that the rest of the resolved components show practically equal frequencies.

The strongest central component in the i.r. has been assigned¹⁴ as $2\nu_3$. The lower frequency band should be $2\nu_1 + 2\nu_4$, while the high frequency one is $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$.^{*} These levels are in a quite intense Fermi resonance. Their symmetry species are listed in Table I.

An explanation of the observed differences can be found in the different selection rules for i.r. and Raman transitions. In the i.r. only the F_2 species combines with the ground state (a_1), while in the Raman the transitions $A_1 - a_1$ and $E - a_1$ come additionally into consideration. The involved levels should have different energies, which follows from the theories of both Hecht¹⁷ and Sadullaev and Sushchinskii¹⁸. For the former one there are no sufficient data (anharmonicity constants) to evaluate the energy splitting. The latter theory, when applying the anharmonicity constants of Ref. 14, predicts the splitting of levels 0020 and 2002, but does not give a clue as to which level among A_1 , E and F_2 they apply. The level 0020 splits accordingly into six sublevels with two groups of three sublevels

each with equal energies. The calculated frequency difference between the two groups is 12.5 cm^{-1} , which is very close to the observed difference of the central band positions of 13.5 cm^{-1} . One may therefore conclude that the i.r. band at 1549.5 cm^{-1} belongs to the $F_2 \rightarrow a_1$ transition (F_2 being triply degenerate), while the Raman band at 1536 cm^{-1} predominantly belongs to either $A_1 \rightarrow a_1$ or $E \rightarrow a_1$ transitions, or to both. The level 2002 should similarly split into two groups 4 cm^{-1} apart.

It is at this point quite difficult to explain the rest of details in the spectra, first of all the two band pairs with practically unchanged frequencies, and the appearance (or intensification) of the fourth band seen at about 1562 cm^{-1} .

CONCLUSIONS

Out of fourteen analysed bands in nine cases a practical equality of i.r. and Raman frequencies was established. Estimated uncertainties are 0.7 cm^{-1} or less, except of the triad components where the error limits are somewhat larger.

In three cases the established differences of the band maxima are caused by unequal band widths of the two spectra, and the differences are only apparent

The difference of 3 cm^{-1} in the case of ν_3 of CCl_4 remains incompletely explained. On the other hand, the difference of 13.5 cm^{-1} between the i.r. and Raman bands of $2\nu_3$ of CCl_4 can be accounted for by a splitting of the upper level and different selection rules applying to its sublevels.

In connection with the last case, one may expect differing i.r. and Raman frequencies in cases where higher vibrational levels of degenerate vibrations are involved (overtones and combination bands) where the energy levels are in the majority of cases split into sublevels of various symmetry species.

Acknowledgements. The authors recall with gratitude a brief but enlightening discussion with Professor K. Narahari Rao. Discussions with Professor Lev A. Gribov have cast light on some unresolved theoretical problems. Thanks are due to Dr Živojin V. Knežević for furnishing of some critical spectra.

*The frequencies of the triad found in this research differ somewhat from the ones of Ref. 14. This introduces a change of magnitudes of some of the anharmonicity constants. Actually, the presently found *two* different sets of frequencies are leading to an additional uncertainty in their values. The calculated frequencies are consequently less reliable. The assignment of the central band as $2\nu_3$ remains however still as the most probable one.

ИЗВОД

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ПРОВЕРА ЈЕДНАКОСТИ ИНФРАЦРВЕНИХ И РАМАНСКИХ
ВИБРАЦИОНИХ ФРЕКВЕНЦИЈА

СТОЈАН Р. СТОЈКОВИЋ и СЛОБОДАН В. РИБНИКАР

*Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет Универзитета у Београду,
й.бр. 550, 11001 Београд*

Фреквенције 14 максимума вибрационих трака течних CS_2 , C_6H_6 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 и CCl_4 измерене су паралелно у инфрацрвеном и раманском спектру. У 9 случајева нађено је да се максимума одговарајућих трака поклапају у оквирима грешака мерења. У три случаја запажене су разлике које су се показале као привидне због веома различитих полуширина трака у два типа спектра. Само у два случаја запажене су стварне разлике и то код трака ν_2 и $2\nu_2$ CCl_4 . У првом случају није нађено задовољавајуће објашњење за разлику од 3 cm^{-1} . Виши хармоник $2\nu_2$ показује за 13 cm^{-1} нижу фреквенцију у раманском спектру и може се квантитативно објаснити цепањем одговарајућег вибрационог нивоа и различитим правилима избора за инфрацрвене и раманске прелазе. Овакве разлике могу се очекивати у бројним случајевима када се побуђују виши вибрациони нивои дегенерисаних вибрација.

(Примљено 5. септембра 1980)

REFERENCES

1. M. L. Josien in „*Molecular Spectroscopy of Dense Phases*” (edited by M. Grossmann, S. G. Elkoms and J. Ringeissen) Elsevier, Amsterdam 1976, p.583
2. H. L. Welsh, M. F. Crawford, G. D. Scott, *J. Chem. Phys.*, **16**, 97 (1948)
3. B. Lefranc, J. Jacob, J. Vincent-Geisse, *Spectrochim. Acta*, **22**, 1057 (1966)
4. J. A. Creighton, T. J. Sinclair, *Ibid.*, **29A**, 817 (1973)
5. S. V. Ribnikar, O. S. Puzić, *Ibid.*, **29A**, 307 (1973)
6. A. R. Downie, M. C. Magoon, T. Purcell, B. Crawford Jr., *J. Opt. Soc. Amer.*, **43**, 941 (1953)
7. IUPAC, „*Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers*”, 2nd Ed. (Compiled by A. R. H. Cole) Pergamon Press, Oxford 1977
8. A. R. Striganov and N. S. Sventitskii, „*Tablicy spektral'nykh limi neutral'nykh i ionizovannykh atomov*”, Atomizdat, Moscow 1966
9. S. V. Ribnikar, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **44**, 591 (1979)
10. H. W. Kroto, J. J. C. Teixeira-Dias, *Spectrochim. Acta*, **28A**, 1497 (1972)
11. B. N. Šukarova, S. V. Ribnikar, *Bull. Chemists Technol. Macedonia*, **2**, 11 (1975)
12. J. Lascombe, P. V. Huong, M.-L. Josien, *Bull. Soc. Chim. France*, 1175 (1959).
13. J. T. Kenney, F. X. Powell, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3220 (1967)
14. S. R. Stojković, S. V. Ribnikar, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **45**, 29 (1980)
15. S. T. King, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1321 (1968)
16. H. J. Becher, Hg. Schnöckel, H. Willner, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **92**, 33 (1974)
17. K. T. Hecht, *J. Mol. Spectry*, **5**, 355 (1960)
18. B. L. Sadullaev, M. M. Suschinskii, *Opt. i Spektroskopiya*, **23**, 46 (1967).

ПРЕДСКАЗИВАЊЕ ТЕРМОДИНАМИЧКИХ ВЕЛИЧИНА РАВНОТЕЖЕ ПАРА — ТЕЧНОСТ ЈЕДНОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМА МОДИФИКАЦИЈАМА REDLICH-KWONG-ОВЕ ЈЕДНАЧИНЕ СТАЊА

АНЂЕЛКА МИХАЈЛОВ ДУДУКОВИЋ и МОМЧИЛО СТЕВАНОВИЋ

*Институт за петрохемију, гас, нафту и хемијско инжењерство, Технолошки факултет
Универзитет у Новом Саду, 21000 Нови Сад*

(Примљено 6. јуна 1980; ревидирано 12. септембра 1980)

Применом модификација Soave, Graboski-Daubert, Kato-Chung-Lu, Namam-Chung-Elshayal-Lu и Wilson и оригиналне Redlich-Kwong-ове једначине стања вршено је одређивање термодинамичких величина (молских запремина и коефицијената фугацитета засићених фаза, напона пара, енталпија и ентропија испаравања) у равнотежи пара — течност, у опсегу редукованих температура од 0,44 до 0,99, за 14 чистих супстанци — компонената природних смеша угљоводоника. Преко одређивања одступања прорачунатих од експерименталних вредности, утврђивана је тачност при предсказивању термодинамичких величина. Поређењем износа одступања за поједине величине, добијене применом сваке од модификација које су изведене из експерименталних података и критеријума равнотеже пара — течност, са одступањима добијеним коришћењем Redlich-Kwong-ове и Wilson-ове модификације, као и Benedict-Webb-Rubin-ове једначине, утврђене су могућности појединих модификација у предсказивању термодинамичких величина при описивању стања равнотеже пара — течност чистих супстанци.

Познавање термодинамичких величина у области равнотеже пара-течност један је од важних фактора при пројектовању и симулацији сложених, пре свега сепарационих система. Експериментално одређивање ових величина, посебно за сложеније системе, није лако изводљиво, а и промене радних услова диктирају коришћење различитих низова података, што опет захтева развијање различитих модела за потпуно одређивање процеса. Стога, методе предсказивања које базирају на што је могуће мањем броју експерименталних података у последње време доживљавају своју праву сатисфакцију кроз примену у инжењерској пракси.

За предсказивање термодинамичких величина при описивању равнотеже пара — течност система чију основу чине угљоводоници, од једначина стања се најчешће користе вишепараметарска Benedict-Webb-Rubin-ова (BWR)¹, двопараметарска Redlich-Kwong-ова (RK)² једначина стања и њихове модификације, пре свега због тачности предсказивања која се њима постиже.

Осмпараметарска BWR једначина стања је веома тачна у предсказивању термодинамичких величина нижих угљоводоника и њихових смеша. Израчунавање параметара ове једначине, које захтева велики број експерименталних података, применом електронских рачунара престаје да буде проблем. Како више сетова вредности појединих параметара једнако добро представљају запреминско понашање и даје вредност термодинамичких величина исте поузданости, коришћење параметара се ограничава за све параметре на вред-

ности из истог низа. Код недовољно проучених комплексних смеша ова чињеница може да представља тешкоћу³. До данас је развијен велики број врло успешних модификација BWR једначине, посебно за представљање равнотеже пара — течност. Иако се генерализација вишепараметарских једначина теже изводи, успешно су изведене модификације ове једначине са параметрима датим у функцији материјалних константи преко општих релација⁴.

Несумњиво је да BWR једначина и њене модификације описују добро понашање чистих супстанци у широком опсегу услова, укључујући и равнотежу пара — течност. Међутим, чињенице да је решавање BWR једначине и њених модификација по запремини упућено на комплексне нумеричке методе⁴⁻⁶ и да њихова комплексност захтева већи утрошак компјутерског времена, односно употреба рачунских машина са већом меморијом при термодинамичким прорачунима, чине да једначине са мањим бројем параметара, пре свих RK и њене модификације, добијају све више на значају.

Оригинална двопараметарска RK једначина стања даје изненађујуће добре резултате у поређењу са многим сложенијим једначинама тако да је уочено да комплексност једначине не условљава аутоматски и тачност која се постиже при предсказивању термодинамичких величина³. Међутим, оригинална RK једначина

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)} \quad (1)$$

$$a = \Omega_a R^2 T_c^{2.5} / P_c \quad b = \Omega_b RT_c / P_c \quad (2)$$

са константним вредностима параметара ($\Omega_a = 0,42748$; $\Omega_b = 0,08664$), даје слабе резултате при предсказивању термодинамичких величина супстанци сложеније структуре и уопште при описивању равнотеже пара-течност, посебно течне фазе.

Да би се искористиле основне предности RK једначине — једноставност, одлична флексибилност за корелисање и могућности за генерализацију — бројним модификацијама RK једначине се смањује недовољна тачност коју даје основни облик, повећава се тачност у описивању запреминског понашања и у предсказивању термодинамичких величина⁷⁻¹⁵, а не малим бројем модификација RK једначина се прилагођава за прорачун равнотеже пара — течност¹⁵⁻³¹.

Као први корак у верификацији применљивости аналитичког модела P - v - T везе при описивању равнотеже пара — течност вишекомпонентног система, у овом раду се утврђује тачност при одређивању термодинамичких величина у равнотежи пара — течност чистих супстанци коришћењем RK једначине стања и њених изабраних модификација.

ИЗРАЧУНАВАЊЕ ТЕРМОДИНАМИЧКИХ ВЕЛИЧИНА

Могућности RK једначине и њених изабраних модификација у предсказивању термодинамичких величина чистих супстанци у равнотежи пара — течност проучавали смо одређивањем: запремина засићене течне и засићене

парне фазе, напона паре, коефицијента фугацијитета засићених фаза, као и енталпија и ентропија испаравања 14 изабраних чистих супстанци и одређивањем одступања прорачунатих од експерименталних, односно табличних вредности цитираних величина.

У избору модификација чију применљивост проверавамо у области равнотеже пара-течног чистих супстанци, ограничили смо се на модификације RK једначине које су изведене на бази експерименталних података и критеријума за равнотежу пара — течност, а чији су параметри дати преко генерализованих аналитичких релација у функцији редукованих величина и ацентричног фактора. Ове релације смањују број улазних података при прорачунима и чине P - v - T везу општијом, способном да се преко ње обрађују супстанце за које није испитано P - v - T понашање. Осим тога ове релације омогућавају да се у описивању вишекомпонентне равнотеже термодинамичке величине изразе у аналитичком облику, из којих се даље могу извести њихови парцијални изводи (на пример $(\partial K_i/\partial T)_P$, који је неопходан при утврђивању података на линији кључања и линији росе смеше).

Определили смо се за модификације:

- Soave (S)¹⁶,
- Graboski-Daubert (SGD)¹⁷,
- Kato-Chung-Lu (KChL)¹⁸,
- Hamam-Chung-Elshayal-Lu (HChEL)¹⁹ и
- Wilson (W)⁷.

У утврђивању супстанци на којима се врши анализа применљивости наведених P - v - T релација за описивање понашања стања равнотеже пара-течног, одредили смо се, пре свега, за компоненте природних смеша угљоводоника. У анализу смо укључили 14 супстанци, које се, с обзиром на њихову молекулску структуру, могу класификовати у четири групе:

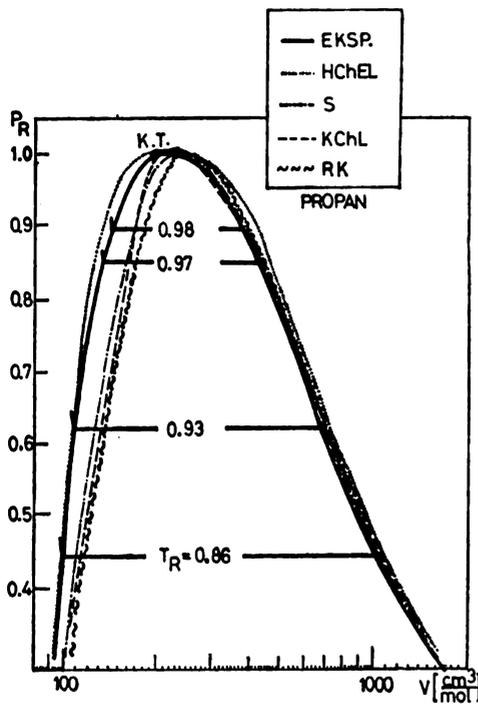
- I — парафини (алкани): метан, етан, пропан, n -бутан, изопентан, n -хептан, n -октан;
- II — олефини (алкени): етилен и пропилен;
- III — поларне супстанце: водониксулфид, амонијак и угљендиоксид;
- IV — супстанце једноставне структуре: аргон и азот.

Израчунавања термодинамичких величина вршена су на бази познатих термодинамичких релација³³ на рачунару Varian 73.

Добијени резултати поређени су са експерименталним, литературно датим вредностима³² и приказани као одступања (апсолутне вредности релативних одступања) прорачунатих од експерименталних вредности. Средње вредности одступања прорачунатих термодинамичких величина преко RK једначине и одабраних модификација за 14 обрађиваних супстанци, класификованих према молекулској структури у четири групе, дате су у таблицама I—V. На дијаграмима сл. 1 и 2 приказане су прорачунате у односу на експерименталне вредности запремина засићених фаза у појединим анализираним тачкама за пропан.

ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

При израчунавању молске запремине zasiћене течне фазе (таблица I) најбоље резултате даје модификација HChEL. Одступање вредности v^L прорачунате овом методом у односу на експерименталне вредности у свим анализираним тачкама анализираних супстанци је знатно мање од одступања која дају друге модификације, тако да је средња вредност одступања запремина zasiћене течне фазе прорачунатих овом методом за свих 355 обрађиваних



Слика 1 Figure
Линија zasiћења пропана одређене
преко RK једначине и њених модифи-
кација и на основу експерименталних
података

The saturated vapour-liquid curve of propane as result of prediction by the RK equation of state and its modifications in comparison with the experimental data

тачака анализираних супстанци 1,83%, према средњим вредностима одступања од 12% добијених модификацијом S, 12,43% модификацијом SGD, 14,18% модификацијом W и 16,7% оригиналном RK једначином. Овај резултат се и могао очекивати, с обзиром да су параметри a и b у HChEL модификацији изведени на основу експерименталних података за запремину zasiћене течне фазе и представља потврду ваљаности генерализованих релација за параметре, поготову за неполарне супстанце. Међутим, и поређење резултата одређивања v^L овом модификацијом са резултатима добијеним знатно сложенијом, BWR једначином говори о несумњивим квалитетима ове модификације. Тако средње вредности одступања запремине течне фазе израчунате коришћењем модификације HChEL износе 1,2% за метан, 2% за етан, око 2% за пропан и око 3% за n -бутан, док се за исти опсег услова равнотеже пара — течност коришћењем BWR једначине добијају средње вредности одступања од 2,7% за метан, 2,7% за етан, 2,3% за пропан, односно 1,2% за n -бутан.

ТАБЛИЦА I TABLE

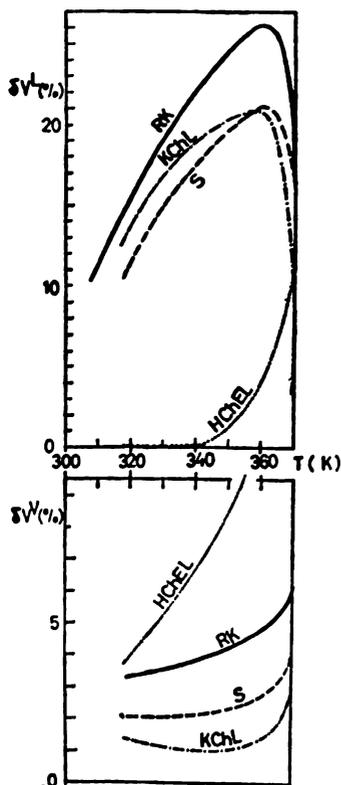
Средња вредности одступања прогнозуема од експерименталних вредности за време засићене течности и засићене парне фазе
 The mean per cent deviations for saturated liquid and saturated vapor volumes

Група Group	Супстанца Substance	N	T _в	δv ^l (%)				δv ^v (%)				RK				
				S	SGD	KChL	KChEL	W	RK	S	SGD		HChEL	HChEL	W	
I	Метан Methane	29	0,59—0,97	6,64	6,65	6,79	1,21	6,84	7,65	1,20	1,63	1,69	1,96	1,73	4,82	
	Етан Ethane	33	0,51—0,98	9,73	9,66	10,10	2,08	10,13	10,91	1,42	1,50	1,21	3,58	1,49	3,88	
	Пропан Propane	31	0,49—0,98	10,02	13,43	17,05	1,99	16,59	22,89	1,59	1,57	1,12	4,38	2,59	3,53	
	n-Бутан n-Butane	25	0,63—0,98	15,12	14,98	18,16	2,29	15,43	17,65	2,19	1,92	2,20	5,27	1,94	4,27	
	Изопентан Isopentane	29	0,47—0,96	12,63	11,66	17,04	2,71	13,52	16,19	1,42	1,28	1,75	4,71	1,86	3,10	
	n-Хелтан n-Hexane	28	0,56—0,97	16,74	16,36	26,01	1,19	17,55	23,79	1,03	1,04	0,59	3,99	1,06	3,37	
	n-Октан n-Octane	27	0,50—0,97	19,35	19,72	30,66	1,72	19,88	27,39	1,93	1,90	2,07	6,06	2,01	3,38	
	Укупно Sum	202	0,47—0,98	12,67	13,00	17,64	1,96	14,24	17,68	1,52	1,54	1,49	4,23	1,81	3,76	
	II	Етилен Ethylene	27	0,47—0,96	10,50	9,02	10,56	1,21	10,06	18,14	1,37	1,35	1,15	4,16	1,41	3,58
		Пропилен Propylene	30	0,44—0,97	10,51	10,13	6,70	1,33	5,89	10,68	1,19	1,16	0,83	3,24	1,18	2,87
Укупно Sum		57	0,44—0,97	10,50	9,60	8,53	1,27	7,86	14,21	1,27	1,25	0,98	3,67	1,29	3,21	
III		H ₂ S	26	0,56—0,98	7,90	7,84	8,75	1,10	8,26	13,93	1,65	1,56	1,99	4,16	1,68	3,16
	NH ₃	21	0,49—0,99	28,08	29,73	17,59	3,93	28,79	32,07	4,39	4,80	3,55	5,58	5,86	7,42	
	CO ₂	18	0,72—1,00	14,58	15,18	14,11	2,05	18,38	19,72	1,76	1,52	1,97	8,73	6,12	15,68	
IV	Укупно Sum	65	0,49—1,00	16,43	16,94	13,09	2,27	17,40	21,39	2,56	2,63	2,49	5,82	4,26	8,00	
	Арзон Argon	13	0,56—0,97	4,44	4,44	4,46	0,99	4,45	4,17	1,04	1,04	0,95	2,79	0,98	1,12	
	Азот Nitrogen	18	0,70—0,97	4,26	4,54	4,21	1,96	4,31	3,78	1,83	1,61	0,40	3,55	0,38	1,23	
	Укупно Sum	31	0,56—0,97	4,33	4,44	4,31	1,14	4,37	3,91	1,50	1,37	0,63	3,23	0,63	1,18	

Из резултата приказаних у табlici I види се да се највећа одступања добијају код супстанци са поларним везама у молекулима, заправо код супстанци чији експериментални подаци нису узимани у обзир при извођењу вредности параметара a и b код развоја методе. Остаје, међутим, да се констатује да се запремина засићене течне фазе и поларних супстанци са највећом проузданошћу прорачунава преко ове модификације RK једначине.

Како то очигледно илуструју подаци за пропан приказани на сл. 1 и 2, одступања у предсказивању v^L расту са приближавањем критичној области. Ова појава која се констатује и код осталих метода и за v^L и за v^V , заслужује да се код HChEL методе при предсказивању v^L истакне због наглог пораста износа одступања.

Резултати (таблице I и IV, сл. 1 и 2) показују да при предсказивању молске запремине засићене течне фазе остале испитиване модификације за равнотежу пара — течност показују једнако лоше резултате као и оригинална RK једначина и W модификација.



Слика 2 Figure
Релативна вредност одступања прорачунатих од експерименталних вредности запремина засићених фаза пропана

Relative deviations of calculated from experimental values for propane saturated volumes.

Кад се пореде успешност предсказивања засићене течне фазе модификацијом HChEL са могућностима које се постижу другим релацијама, на пример Fuller-овом модификацијом RK једначине²¹, Lee-Kesler-овом³⁴ или Starling-овом модификацијом³⁵ BWR једначине, или генерализованим релацијама на бази Принципа кореспондентних стања, као што је метода Gunn-

-Yamada³³, на пример, треба рећи да оне дају често прецизнија предвиђања v^L , али уз већи утрошак компјутерског времена и ангажовања већег дела меморије рачунара^{34,35} или уз коришћење већег броја улазних параметара²¹. Методе као Gunn-Yamada не могу се користити при прорачунима равнотеже пара-течност вишекомпонентних система.

Интересантно је истаћи да коришћењем појединих модификација, односно оригиналне RK једначине стања, са приближавањем критичној области настају проблеми при одређивању корена једначине. Тако, иако смо физички у поткритичној области, прорачун у појединим тачкама даје само један уместо три корена. При прорачунима RK једначином таквих решења је било 17, а 16 кад су коришћене S и SGD модификације. Број оваквих решења је пао на 10 при примени HChEL и на 8 при примени KChL модификације.

Резултати предсказивања молске запремине засићене парне фазе (таблице I и IV, сл. 1 и 2) показују да модификација KChL даје најбоље резултате (за 355 тачака 14 испитиваних супстанци средња вредност одступања је 1,52%). Модификације S, односно SGD, су само незнатно лошије, и то претежно у критичној области, за коју је KChL модификација постављена и даје најтачније резултате (сл. 2). Код свих анализираних модификација уочава се да су за све супстанце већег ацентричног фактора одступања по правилу већа (табл. I).

Тачност у предсказивању коефицијената фугацитета засићених фаза преко модификација изведених из експерименталних података за стање равнотеже пара — течност, на основу идентитета израза за коефицијенте фугацитета коегзистентних фаза (модификације S, KChL, SGD и HChEL) је добра (таблице II и IV). При томе, HChEL метода даје коефицијенте фугацитета засићене течне фазе са мањим одступањима од остале три методе, којима се постижу нешто бољи резултати на линији засићења парне фазе. Међусобни однос тачности предсказивања коефицијената фугацитета засићених фаза преко ове три модификације је исти као и код предвиђања молске запремине засићене парне фазе — KChL метода даје највећу тачност, поготову у близини критичне тачке. Да се, међутим не ради о томе да суперпонирање грешака одређивања v^L при прорачуну коефицијената фугацитета течне фазе даје малу вредност одступања за φ^L преко модификација S, SGD и KChL, говори поређење одступања за v^L и φ^L која се добијају W модификацијом и RK једначином с једне стране и модификацијама које се користе у равнотежи пара — течност с друге стране. Овакав резултат при коришћењу модификација S, SGD, KChL и HChEL уосталом не треба прихватити као неочекиван, с обзиром на начин извођења ових модификација.

Грешке при одређивању енталпије и ентропије испаравања последица су грешака при одређивању молске запремине обе засићене фазе, грешака при одређивању тачних вредности параметара a и b дате модификације за сваку температуру као и грешке која произилази из облика генерализованих релација којима се за дату модификацију RK једначине параметри a и b дати као функције температуре. С обзиром на егзактну термодинамичку релацију између коефицијената фугацитета равнотежних фаза и енталпије и ентропије испаравања

$$RT(\ln \varphi^V - \ln \varphi^L) = \Delta H^{\text{vap}} - \Delta S^{\text{vap}} \quad (3)$$

поређење одступања за ΔH^{vap} , ΔS^{vap} , φ^L и φ^V (таблице II, III и IV) коришћењем исте модификације, указују да је најзначајнији извор нетачности при

ТАБЛИЦА II TABLE

Средња вредности одбијуања израчунавањих од експерименталних вредности коефицијената фугацијетиа засићене течне и засићене парне фазе

The mean percentage deviations for saturated liquid and saturated vapor fugacity coefficients

Група Group	N	T _R	δφ ^l (%)						δφ ^v (%)					
			S	SGD	KChL	HChEL	W	RK	S	SGD	KChL	HChEL	W	RK
I	202	0,47—0,98	3,05	2,99	2,32	1,12	19,75	39,54	1,03	1,03	0,05	0,95	1,14	1,83
II	57	0,44—0,97	3,52	3,32	2,86	1,22	19,81	8,16	1,28	1,31	1,13	1,30	1,33	1,52
III*	26	0,56—0,98	1,91	1,81	1,90	0,21	6,94	5,44	0,78	0,77	0,98	0,99	0,79	1,04
IV**	18	0,70—0,97	0,56	0,50	0,50	0,06	1,84	1,94	0,25	0,25	0,33	0,60	0,29	0,21
	303	0,44—0,98	2,89	2,80	2,55	1,00	17,60	28,48	1,01	1,01	0,95	1,13	1,16	1,61

* само H₂S — only H₂S

** само N₂ — only N₂

ТАБЛИЦА III TABLE

Средње вредности одбијуања израчунавањих од експерименталних вредности енталпије и ентропије испаравања

The mean per cent deviations for enthalpy and entropy of vaporization

Група Group	N	T _R	δΔH ^{vap} (%)						δΔS ^{vap} (%)					
			S	SGD	HChL	HChEL	W	RK	S	SGD	KChL	HChEL	W	RK
I	202	0,47—0,98	4,59	4,46	11,56	4,16	19,63	25,06	8,21	8,22	9,55	3,24	20,40	11,47
II	57	0,44—0,97	3,48	3,39	10,30	4,23	19,87	17,70	5,26	5,48	4,25	3,24	20,03	5,09
III	65	0,49—1,00	4,62	4,68	10,64	6,99	20,57	24,44	6,76	6,32	12,01	3,63	18,33	10,00
IV*	13	0,56—0,97	4,19	4,51	8,85	2,04	23,54	14,18	10,40	10,50	9,56	1,36	20,94	10,22
	337	0,44—1,00	4,39	4,49	11,06	4,36	20,00	23,27	7,51	7,48	9,13	3,36	19,66	10,06

* само Ar — only Ar

прорачунавањима ΔH^{vap} и ΔS^{vap} осетљивост извода параметара a и b по температури на несавршеност температурних зависности генерализованих релација за параметре.

ТАБЛИЦА IV TABLE

Средње вредносии одступања (%) прорачунајих од експерименталних вредносии зајремина и коефицијената фугацијетиа засићених фаза, као и енџалпије и енџропије испаравања

Average per cent deviations for saturated volumes and fugacity coefficients, enthalpy, and entropy of vaporization

	S	SGD	KChL	KChEL	W	RK	ΣN
δv^L (%)	11,99	12,43	14,18	1,83	12,92	16,70	355
δv^V (%)	1,67	1,68	1,52	4,34	2,07	4,22	355
$\delta \varphi^L$ (%)	2,89	2,89	2,25	1,00	17,60	28,48	303
$\delta \varphi^V$ (%)	1,01	1,01	0,95	1,13	1,16	1,61	303
$\delta \Delta H^{vap}$ (%)	4,39	4,49	11,06	4,36	20,00	23,27	337
$\delta \Delta S^{vap}$ (%)	7,51	7,48	9,13	3,36	19,96	10,06	337

На основу добијених резултата одступања прорачунатих од табличних вредности енџалпија испаравања може се закључити (таблица II) да модификација HChEL у највећем броју случајева показује најбоље резултате. Уочавамо, међутим, да је кад се ради о поларним супстанцама, средње одступање при прорачунавањима ΔH^{vap} од 6,99% које се добија коришћењем HChEL модификације веће од средњих одступања која се добијају преко S (4,62%) и SGD (4,68%) модификација.

При предсказивању енџропије испаравања предност модификације HChEL је у свим случајевима очигледна (таблица III). Као и код прорачунавања ΔH^{vap} , прорачунавање ΔS^{vap} преко оригиналне RK једначине и W модификације је врло лоше.

Преко оригиналне RK једначине изводе се вредности напона паре супстанци које се јако разликују од експерименталних вредности, поготову за супстанце сложеније структуре (од десетине процената до неколико пута). W модификација даје одступања напона паре и преко 10% за поједине супстанце (средња вредност за све испитиване тачке анализираних супстанци је 4,3%). Модификацијама S, SGD, KChL и HChEL напони паре се могу предсказати са задовољавајућом тачношћу. Средње вредности одступања прорачунатих од експерименталних вредности за све обрађиване тачке анализираних супстанци износе 2,2% за S модификацију, 2,16% за SGD, 1,5% за HChEL и 1,4% за KChL модификацију (таблица V). Осим што даје најмања одступања напона паре, овом последњом модификацијом најтачније се предсказује напон паре у области око критичне тачке, за коју је модификацијама пре свега и постављена.

ТАБЛИЦА V TABLE

Средња вредности одступања израчунајних од експерименталних вредности напона пара
The mean per cent deviations for vapour pressures

Супстанца Substance	N	T _B	δ p (%)					
			S	SGD	KChL	KChEL	W	R
Метан Methane	29	0,57—0,97	1,07	1,12	0,92	0,93	2,06	8
Етан Ethane	33	0,51—0,98	2,04	1,98	0,98	0,79	3,66	15
Пропан Propane	31	0,49—0,98	2,60	2,54	0,94	1,15	3,80	28,8
n-Бутан n-butane	25	0,63—0,98	2,60	2,62	1,15	1,85	4,41	30
Изопентан Isopentane	29	0,47—0,96	1,10	1,12	0,76	2,42	2,31	28
n-Хептан n-Heptane	28	0,56—0,97	1,43	1,52	0,83	1,34	3,38	150
n-Октан n-Octane	27	0,50—0,97	3,10	2,56	1,63	1,56	4,60	268
Етилен Ethylene	27	0,47—0,96	2,60	2,50	1,98	0,86	3,50	20,1
Пропилен Propylene	30	0,44—0,97	1,87	1,80	1,52	0,70	3,18	23,5
H ₂ S	26	0,56—0,98	1,76	1,90	1,56	2,68	3,08	32
NH ₃	21	0,49—0,99	6,20	5,80	5,76	5,80	13,60	310
СО ₂	18	0,72—1,00	1,26	2,30	0,92	0,86	6,63	252
Аргон Argon	13	0,56—0,97	1,40	1,40	1,00	0,87	2,48	5,6
Азот Nitrogen	18	0,70—0,97	2,02	2,00	1,21	1,31	3,51	6,8
Укупно Sum	355	0,44—1,00	2,20	2,16	1,40	1,51	4,33	15

ЗАКЉУЧАК

На основу анализе свих добијених резултата може се констатовати да се одговарајућим модификацијама, којима се не ремети једноставност Redlich-Kwong-ове једначине стања, могу са успехом предсказивати термодинамичке величине, односно са успехом описати равнотежа пара — течност анализираних чистих супстанци. При томе уочавамо да ниједна од анализираних модификација није најбоља за предсказивање свих термодинамичких величина у равнотежи пара — течност. Наши резултати потврђују да се датом модификацијом најтачније предсказују оне величине које су биле основа за извођење те модификације. Исто тако, модификације изведене на бази података за одређене супстанце побољшавају процењивање особина истих или сличних супстанци, а знатно слабије резултате дају при примени на супстанце друкчије хемијске природе.

При предсказивању напона паре најбоље резултате дају модификације KChL и HChEL; запремина засићене течности може се предсказати са довољном тачношћу само применом HChEL модификације; запремина засићене

паре најтачније се предсказује модификацијом KChL, а затим и модификацијима S и SGD. Коefицијенти фугацитета засићене течне фазе се најтачније предсказују преко HChEL; израчунавањем коefицијената фугацитета засићене парне фазе модификацијима HChEL, KChL, SGD и S се смањује и иначе мало одступање које се постиже применом оригиналне RK једначине или W модификације. Најмања одступања при предсказивању енталпије испаравања постижу се, у зависности од природе супстанци, применом S и SGD, односно HChEL модификације. Кад се ради о предсказивању ентропије испаравања за све испитиване супстанце највећа тачност се постиже применом модификације HChEL.

ОЗНАКЕ ВЕЛИЧИНА — NOTATION

- P — притисак, pressure
 T — температура, temperature
 v — молска запремина, molar volume
 Z — фактор компресибилности, compressibility factor
 f — фугацитет, fugacity
 ϕ — коefицијент фугацитета, fugacity coefficient
 a, b , односно Ω_a и Ω_b — параметри у RK једначини стања, parameters of the Redlich-Kwong equation of state
 ΔH^{vap} — енталпија испаравања, enthalpy of evaporation
 ΔS^{vap} — ентропија испаравања, entropy of evaporation
 N — број тачака, number of points
 Горњи индекси — Superscripts:
 L — засићена течна фаза, saturated liquid phase
 V — засићена парна фаза, saturated vapour phase
 Доњи индекси — Subscripts:
 c — критична величина, critical quantity
 R — редукована величина, reduced quantity

SUMMARY

DETERMINATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ONE-COMPONENT SYSTEMS IN VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM BY MODIFIED REDLICH-KWONG EQUATIONS OF STATE

ANĐELKA MIHAJLOV DUDKOVIĆ and MOMČILO STEVANOVIĆ

Faculty of Technology, Novi Sad University, YU-21000 Novi Sad

The thermodynamic properties of the vapour — liquid equilibrium (molar volumes, fugacity coefficients of saturated phases, vapour pressure, enthalpy and entropy of evaporation) were calculated by using various modifications of the Redlich-Kwong equation of state (Soave, Graboski-Daubert, Kato-Chung-Lu, Hamam-Chung-Elshayal-Lu, and Wilson, as well as the original one). For fourteen substances, the range of reduced temperatures of 0.44 to 0.99 was covered. These substances were chosen from different groups, such as ones of simple structure, paraffins, olefins, and polar substances. An assessment of the applicability of the equations is given.

(Received 6 June 1980; revised 12 September 1980)

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Benedict, G. B. Webb, L. C. Rubin, *J. Chem. Phys.*, **8**, 334 (1940); *Chem. Eng. Progress*, **47**, 571 (1951)
2. O. Redlich, J. N. S. Kwong, *Chem. Rev.*, **44**, 233 (1949)
3. M. K. Shah, P. R. Bishnoi, *Can. J. Chem. Eng.*, **56**, 478 (1978)
4. I. Wichterle, *Fluid Phase Equil.*, **2**, 59 (1978)
5. I. Coward, S. E. Gale, and D. R. Webb, *Trans. I. Chem., Eng.* **56**, 19 (1978)
6. Y. P. Tang, *Can. J. Chem. Eng.*, **48**, 726 (1970)
7. G. M. Wilson, *Adv. Cryog. Eng.*, **9**, 168 (1964); **11**, 392 (1966)
8. D. G. Skamenca, D. P. Tassios, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **10**, 59 (1971)
9. R. D. Gray, N. H. Rent, D. Zudkevitch, *AIChE J.*, **16**, 991 (1970)
10. H. Sugie, B. C. — Y. Lu, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**, 428 (1970)
11. R. Simonet, E. Behar, *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 37 (1976)
12. J. Chaudron, L. Asselineau, H. Renon, *Ibid.*, **28**, 839 (1973)
13. B. Đorđević, A. Mihajlov, D. Grozdanić, A. Tasić, L. Horvath, *Ibid.*, **32**, 1103 (1977)
14. A. Михајлов, *Мазусџарски рад*, Технолошко-металуришки факултет, Београд 1977.
15. J. J. Martin, *Ind. Eng. Chem.*, **59**, 34 (1967)
16. G. S. Soave, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197 (1972); **34**, 255 (1979)
17. M. S. Graboski, T. E. Daubert, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17**, 443 (1978)
18. M. Kato, W. K. Chung, B. C. — Y. Lu, *Can. J. Chem. Eng.*, **54**, 441 (1976); **55**, 701 (1977)
19. S. E. M. Hamam, W. H. Chung, J. M. Elshayal, B. C. — Y. Lu, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **16**, 51 (1977)
20. S. E. M. Hamam, B. C. — Y. Lu, *Chem. Eng. J.*, **15**, 121 (1978)
21. G. G. Fuller, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 255 (1976)
22. E. Usdin, J. C. McAuliffe, *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 1077 (1976)
23. H. Hederer, S. Peter, H. Wenzel, *Chem. Eng. J.*, **11**, 183 (1976)
24. P. Chueh, J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **6**, 492 (1967)
25. P. Chueh, J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **13**, 1107 (1967)
26. D. Zudkevitch and J. Joffe, *Ibid.*, **16**, 112 (1970)
27. J. Joffe, G. M. Schroeder, D. Zudkevitch, *Ibid.*, **16**, 496 (1970)
28. D. Y. Peng, D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59 (1976)
29. W. K. Chung, B. C. — Y. Lu, *Can. J. Chem. Eng.*, **55**, 707 (1977)
30. A. de Mateo, F. Kurata, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **14**, 137 (1975)
31. R. Paunović, B. Škrbić, M. Novaković, Lj. Petrašinović, *High Temperatures-High Pressures*, **11**, 519 (1979)
32. L. N. Canjar and F. S. Manning, „*Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases*”, Gulf Publishing Co., Houston, Texas (1967)
33. R. C. Reid, J. M. Prausnitz and T. K. Scherwood, „*Properties of Gases and Liquids*”, McGraw-Hill, New York 1977, p. 57
34. B. I. Lee, M. G. Kesler, *AIChE J.*, **21**, 510 (1975)
35. R. P. Starling, *Hydrocarbon Process*, **50**, 101 (1971).

APPLICABILITY OF THE REDLICH-KWONG EQUATION OF STATE
WITH TEMPERATURE DEPENDENT PARAMETERS TO THE
EVALUATION OF HEAT CAPACITIES OF GASEOUS AMMONIA
AND CARBON MONOXIDE*

BOJAN D. ĐORĐEVIĆ**, ALEKSANDAR Ž. TASIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade

ANĐELKA N. MIHAJLOV DUDUKOVIĆ and STEVAN Đ. JOVANOVIĆ

*Institute of Petrochemistry, Gas, Oil, and Chemical Engineering, Faculty of Technology, Novi Sad
University, YU-21000 Novi Sad*

(Received 15 July 1980)

To calculate the heat capacities of gaseous ammonia and carbon monoxide by means of the modified Redlich-Kwong equation of state, proposed previously⁵, the parameters Ω_a and Ω_b are considered on two ways: as established values at available isothermal conditions — for each isotherm separately and as temperature dependent parameters given by suitable temperature correlations. The obtained results are compared with those of the original Redlich-Kwong equation and with our results earlier reported⁷.

It is well known that heat capacities, especially at high pressures, are frequently needed in engineering calculations where enthalpy may not be an acceptable substitute.

Numerous equations are available for the heat capacity of gases and liquids according to various approaches. The methods of calculation are based on the theorem of corresponding states, statistical thermodynamics and spectroscopic data, equations of state, etc. Critical reviews of investigations done on heat capacity were given by several authors¹⁻³.

One of the most common methods for evaluation of heat capacities is based on empirical and semiempirical equations of state. Equations of state such as Benedict-Webb-Rubin and Redlich-Kwong have found wide use in these calculations.

In this work heat capacities of gaseous carbon monoxide and ammonia have been predicted by two different methods. One of them is based on the original Redlich-Kwong (RK) equation⁴ and the other on the RK equation with temperature dependent parameters given by adequate temperature correlations.

*This article was presented at the 2nd Yugoslav-Italian-Austrian Chemical Engineering Conference Ljubljana, 1980.

**Address for correspondence.

DETERMINATION OF CONSTANTS IN THE RK EQUATION

The original RK equation reads as follows

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RT^{1.5}(v+b)} \quad (1)$$

The constants a and b can be related to the critical properties by

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (2)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

Redlich and Kwong used universal values for: $\Omega_a=0.4275$ and $\Omega_b=0.0867$. However, it is now generally accepted that these dimensionless parameters are temperature- and substance-dependent.

In our previous papers we have elaborated the capability of the RK equation with temperature dependent parameters to correlate and predict the thermodynamic properties such as compressibility factors⁵⁻⁷, second virial coefficients⁶⁻⁸, heat capacities^{6,7,9} and enthalpies and entropies of various nonpolar, slightly polar, and polar gases. In recently accepted articles^{8,10} we treated dimensionless parameters Ω_a and Ω_b on two ways: as discrete values at available isothermal conditions — for each isotherm separately (Ω_{cal}) and as temperature dependent parameters given by corresponding correlations (Ω_{cor}).

The parameters Ω_a and Ω_b are obtained for each temperature as optimal values (Ω_{cal}) in a manner described previously⁵.

Correlated values of Ω_a and Ω_b (Ω_{cor}) are considered for both gases in terms of two ranges of reduced temperature ($T_R < 1$ and $T_R \geq 1$), and the following empirical functions of Ω_{cor} are applied on Ω_a and Ω_b :

$$\Omega = C_0 T_R + C_1 T_R^2 + C_2 T_R^3 + C_3 T_R^4 \quad (4)$$

$$\Omega = \frac{C_0}{T_R} + \frac{C_1}{T_R^2} + \frac{C_2}{T_R^3} + \frac{C_3}{T_R^4} \quad (5)$$

$$\Omega = C_0 + \frac{C_1}{1-T_R} + \frac{C_2}{(1-T_R)^2} + \frac{C_3}{(2-T_R)^3} \quad (6)$$

$$\Omega = C_0 + C_1(1-T_R) + C_2(1-T_R)^{1/3} + C_3(1-T_R)^{2/3} \quad (7)$$

$$\Omega = C_0 + C_1 \left(1 - \frac{1}{T_R}\right) + C_2 \left(1 - \frac{1}{T_R}\right)^{1/3} + C_3 \left(1 - \frac{1}{T_R}\right)^{2/3} \quad (8)$$

The coefficients C_0 , C_1 , C_2 , and C_3 were determined using the least squares method. For carbon monoxide and ammonia their values are summarized in Table I. The

TABLE I. Coefficients of equations (4)—(8)

Substance	$T_R < 1$		$T_R \geq 1$	
	Ω_a (7) ^a	Ω_b (6)	Ω_a (5)	Ω_b (8)
CO	$0.21 \cdot 10^{-2b}$	$0.41 \cdot 10^{-6}$	$0.54 \cdot 10^{-4}$	$0.41 \cdot 10^{-6}$
	0.428291 ^c	0.0847022	-1.190624	0.0867323
	5.684563	0.0025560	6.414374	-0.044793
	1.943668	-0.000822	-5917375	-0.041359
	-6.48677	0.0000727	1.123073	0.0886094
	(4)	(6)	(8)	(8)
NH ₃	$0.49 \cdot 10^{-3}$	$0.58 \cdot 10^{-3}$	$0.19 \cdot 10^{-4}$	$0.11 \cdot 10^{-6}$
	28.26877	0.0901295	0.427876	0.0866417
	-77.0145	-0.005647	-0.69589	-0.151073
	57.15291	0.0005032	-0.42255	-0.116093
	-7.97404	-0.000006	0.930038	0.2343126

(a) — figures in parentheses refer to the correlation equations (4)—(8)

$$(b) \quad s = \sum_{i=1}^n (\Omega_{\text{cor}} - \Omega_{\text{cal}})_i^2$$

(c) — coefficients C_0 , C_1 , C_2 and C_3 of equations (4)—(8), respectively

P - v - T data of these gases are taken from literature¹¹. The pertinent equations for calculating heat capacities are given in the Appendix.

RESULTS AND DISCUSSION

The Ω_{cal} obtained in the form of analytical expressions [equations (4)—(8)] were used to calculate the heat capacities of carbon monoxide and ammonia. The experimental heat capacity data of these gases are taken from Din¹¹.

A comparison of this method was made with the method described in our article⁹ where dimensionless parameters are treated as discrete optimal values

TABLE II. The mean absolute deviation in heat capacity for carbon monoxide and ammonia

Substance	Reduced temperature region	Number of data points	δc_p (%)		
			RK	RK (Ω_{cal})	RK (Ω_{cor})
CO	$0.9 > T_R > 1.2$	345	4.39	3.64	3.41
	$T_R < 0.9$	25	9.89	10.39	6.17
	$T_R > 1.2$	320	3.96	3.11	2.96
NH ₃	$0.9 > T_R > 1.1$	197	7.95	4.95	6.75
	$T_R < 0.9$	22	30.16	13.02	24.48
	$T_R > 1.1$	175	6.32	3.94	4.01

(Ω_{cal}). The original RK equation is also included in consideration. The results of predictions are listed in Table II. All evaluations are performed for same arbitrarily selected isotherms of volumetric and heat capacity data. The overall average absolute per cent deviations are given for various temperature regions. At each isotherm the calculations were carried up to a reduced pressure of 5.79 for CO and 2.69 for NH_3 .

It can be noted that larger deviations for the heat capacity values occur in the critical region. This result is expected because this region is difficult to study experimentally and observed values of heat capacity are very unreliable; also, first and second derivatives of the correlated dimensionless parameters with respect to temperature were too sensitive in the vicinity of the critical point. These facts and the nature of the critical point make a prediction of heat capacities and other thermodynamic properties very laborious. However, a satisfactory agreement is obtained near the critical isotherm when the assumption $\partial\Omega_{\text{cor}}/\partial T_R=0$ is made. In these cases Ω_{cor} can be treated as discrete values (Ω_{cal}).

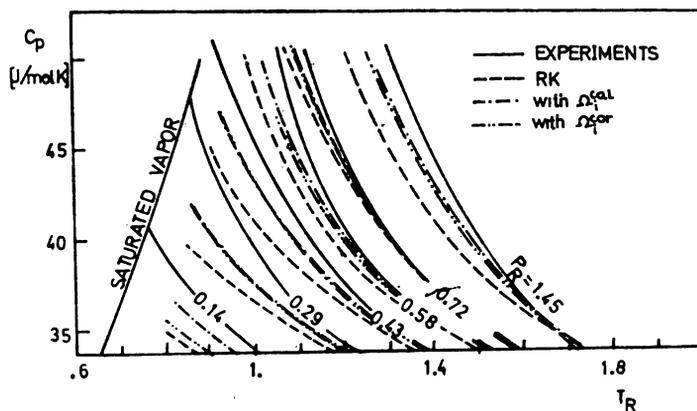


Fig. 1. Comparison of predicted and experimental isobaric heat capacity for carbon monoxide

Finally, the results of Ω_{cor} with $\partial\Omega_{\text{cor}}/\partial T_R=0$, at $0.9 < T_R < 1.1$ (or 1.2), may be combined with the results of Ω_{cor} in other temperature regions. The obtained total mean absolute deviations of isobaric heat capacities for carbon monoxide and ammonia were 4.31% and 9.32%, respectively.

In order to illustrate the validity of the evaluation used in this study, a c_p — T_R plot is shown in Fig. 1.

APPENDIX

Thermodynamic expressions for heat capacity with temperature dependent parameters a and b (eqs (2) and (3)), where Ω_i are obtained from eqs (4)—(8), are given below.

$$c_p = c_p + F_1 + F_2 + F_3 + F_4$$

$$T_1 = \frac{3a}{4bT^{1.5}} \ln \frac{v_0(v+b)}{v(v_0+b)}$$

$$T_2 = (-2RT(\frac{2b}{RT}) - RT^2(\frac{2b}{RT^2}))(\frac{1}{v-b} - \frac{1}{v_0-b}) - RT^2(\frac{2b}{RT^2})^2(\frac{1}{(v-b)^2} - \frac{1}{(v_0-b)^2}) + (\frac{2b^{0.5}}{b}(\frac{2b}{RT}) - \frac{1}{bT^{0.5}}(\frac{2b}{RT})) \ln \frac{v_0(v+b)}{v(v_0+b)} + ((\frac{2b}{RT})(\frac{2b}{RT})\frac{2v^{0.5}}{b^2} - (\frac{2b}{RT})\frac{2}{b^2}(\frac{2b}{RT}) + (\frac{2b^2}{RT^2})\frac{2v^{0.5}}{b^2})(\ln \frac{v_0(v+b)}{v(v_0+b)} + \frac{b}{v+b} - \frac{b}{v_0+b}) - (\frac{2b}{RT})^2\frac{2v^{0.5}}{b^2}(\ln \frac{v_0(v+b)}{v(v_0+b)} + \frac{b}{v+b} - \frac{b}{v_0+b} + \frac{b^2}{2(v+b)^2} - \frac{b^2}{2(v_0+b)^2})$$

$$T_3 = \frac{\frac{RT^2}{(v-b)^2} + \frac{aRT}{\pi^{0.5}v(v^2-b^2)} + \frac{a^2}{4\pi^2v^2(v+b)^2}}{\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{a(2v+b)}{\pi^{0.5}v^2(v+b)^2}} + \frac{\frac{RT^2}{(v_0-b)^2} + \frac{aRT}{\pi^{0.5}v_0(v_0^2-b^2)} + \frac{a^2}{4\pi^2v_0^2(v_0+b)^2}}{\frac{RT}{(v_0-b)^2} - \frac{a(2v_0+b)}{\pi^{0.5}v_0^2(v_0+b)^2}}$$

$$T_4 = \frac{-\frac{(2b)^2RT^3}{(v-b)^4} - \frac{2RT}{v-b}(\frac{2b}{RT})\frac{RT}{(v-b)^2} - (\frac{2b}{RT})(\frac{2b}{RT})\frac{1}{\pi^{0.5}v(v+b)} + (\frac{2b}{RT})(\frac{2b}{RT})\frac{2v^{1.5}}{v(v+b)(v-b)^2} - (\frac{2b}{RT})^2\frac{1}{v^2(v+b)^2} - \frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a(2v+b)}{\pi^{0.5}v^2(v+b)^2}}{+}$$

$$-2(\frac{2b}{RT})\frac{RT^2}{(v-b)^2} - (\frac{2b}{RT})\frac{v^{0.5}}{v(v+b)}(\frac{0.5a}{\pi^{1.5}v(v+b)} + (\frac{2b}{RT})\frac{a}{\pi^{0.5}v(v+b)^2}) - (\frac{2b}{RT})\frac{a^2}{\pi^2(v+b)^2} - (\frac{2b}{RT})^2\frac{a^2}{v^2(v+b)^4}$$

$$+ \frac{-\frac{(2b)^2RT^3}{(v_0-b)^4} - \frac{2RT}{v_0-b}(\frac{2b}{RT})\frac{RT}{(v_0-b)^2} - (\frac{2b}{RT})(\frac{2b}{RT})\frac{1}{\pi^{0.5}v_0(v_0+b)} + (\frac{2b}{RT})(\frac{2b}{RT})\frac{2v_0^{1.5}}{v_0(v_0+b)(v_0-b)^2} - (\frac{2b}{RT})^2\frac{1}{v_0^2(v_0+b)^2} - \frac{RT}{(v_0-b)^2} + \frac{a(2v_0+b)}{\pi^{0.5}v_0^2(v_0+b)^2}}{+}$$

$$-2(\frac{2b}{RT})\frac{RT^2}{(v_0-b)^2} - (\frac{2b}{RT})\frac{v_0^{0.5}}{v_0(v_0+b)}(\frac{0.5a}{\pi^{1.5}v_0(v_0+b)} + (\frac{2b}{RT})\frac{a}{\pi^{0.5}v_0(v_0+b)^2}) - (\frac{2b}{RT})\frac{a^2}{\pi^2(v_0+b)^2} - (\frac{2b}{RT})^2\frac{a^2}{v_0^2(v_0+b)^4} + \frac{a(2v_0+b)}{\pi^{0.5}v_0^2(v_0+b)^2}$$

NOTATION

- a, b* — parameters of the Redlich-Kwong equation
- C₀, C₁, C₂, C₃* — coefficients of equations (4)—(8)
- c_p* — isobaric heat capacity
- R* — gas constant
- v* — molar volume
- Z* — compressibility factor
- Ω_a, Ω_b* — dimensionless proportionality parameters

Subscripts

- c* — critical property
- R* — reduced property
- o* — property given with respect to the ideal gas state

ИЗВОД

ПРИМЕНА REDLICH-KWONG-OVE ЈЕДНАЧИНЕ СТАЊА СА ТЕМПЕРАТУРНО ЗАВИСНИМ ПАРАМЕТРИМА НА ОДРЕЂИВАЊЕ ТОПЛОТНИХ КАПАЦИТЕТА ГАСОВИТОГ АМОНИЈАКА И УГЉЕНМОНОКСИДА

БОЈАН Д. ЂОРЂЕВИЋ, АЛЕКСАНДАР Ж. ТАСИЋ

Технолошко-металурички факултет Универзитета у Београду, њ. њр. 494, 11001 Београд

АНЂЕЛКА Н. МИХАЈЛОВ ДУДУКОВИЋ и СТЕВАН Ђ. ЈОВАНОВИЋ

Институт за њетрохемију, гас, нафту и хемијско инжењерство, Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, 21000 Нови Сад

Израчунавање топлотних капацитета гасовитог амонијака и угљенмонооксида коришћењем претходно предложеног модификованог облика Redlich-Kwong-ове једначине стања⁶ разматрано је на два начина: први, у коме су параметри Ω_a и Ω_b израчунавани за сваки изотермски сет података посебно и други, у коме су параметри дати одређеним корелацијама у функцији температуре. Добијени резултати су поређени са резултатима које даје оригинална Redlich-Kwong-ова једначина стања, као и са резултатима наших претходних проучавања⁷.

(Примљено 15. јула 1980)

REFERENCES

1. R. C. Reid, J. M. Prausnitz and T. K. Sherwood, „*The Properties of Gases and Liquids*”, McGraw-Hill Book Co., New York 1977
2. G. J. Janz, „*Thermodynamic Properties of Organic Compounds*”, Academic Press, New York 1967
3. W. C. Edmister, „*Applied Hydrocarbon Thermodynamics*”, Vol. II, Gulf Publ. Co., Houston, Texas 1974
4. O. Redlich, and J. N. S. Kwong, *Chem. Rev.*, **44**, 233 (1949)
5. B. D. Đorđević, A. N. Mihajlov, D. K. Grozdanić, A. Ž. Tasić, A. L. Horvath, *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 1103 (1977)
6. A. N. Mihajlov, *M. Sc. Thesis*, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade 1977
7. A. N. Mihajlov Duduković, B. D. Đorđević, A. Ž. Tasić, *Adv. Sep. Sci. (Proc. Symp.)*, Trieste, Italy 1978, p. 200—209
8. B. D. Đorđević, A. N. Mihajlov Duduković, A. Ž. Tasić, *AIChE J.*, accepted for publication
9. B. D. Đorđević, A. N. Mihajlov Duduković, A. Ž. Tasić, *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 752 (1980)
10. A. N. Mihajlov Duduković, B. D. Đorđević, A. Ž. Tasić, *Chem. Eng. J.*, submitted
11. F. Din, „*Thermodynamic Functions of Gases*”, Butterworths, London 1956

TWO-PHASE BUFFER SYSTEMS CONTAINING A SPARINGLY SOLUBLE ACID OR BASE AS THE SECOND PHASE*

TOMISLAV J. JANJIĆ, LIDIJA B. PFENDT, and MIRJANA B. PASULJ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade

(Received 8 September 1980)

Two-phase buffer systems consisting of one aqueous (buffered) phase and a sparingly soluble acid or base as the second phase, were investigated. By mathematical considerations it was established that the capacity of these buffers depends on the pH value, on the acidic constant of the corresponding acid-base pair, as well as on the solubility of the acid or the base in the nonprotolysed form. Equations necessary for the construction of the corresponding buffer curves in the pH scale were derived. These considerations were confirmed by the study of six buffer systems. Besides, it was found that the dilution effect in these buffers amounts to somewhat less than 0.3 pH units. Finally, it was established that single-component buffers of this type can be combined into multicomponent ones which possess a considerable buffer capacity over a wide pH range.

Continuing our investigations of two-phase buffer systems¹⁻³, in this paper a study of buffer systems consisting of an aqueous (buffered) phase and a sparingly soluble acid or base as the second phase is described. To our knowledge, such systems have been investigated so far only by Setnikar⁴. In order to establish the tissue-tolerance for solutions containing some local anesthetics, he derived the functional dependence of the buffer capacity (β) on the fraction titrated (τ), both for classical buffers and buffer systems containing a sparingly soluble base as the second phase. Therefrom it follows that for all τ values, the buffer capacity of systems having a sparingly soluble base as the second phase is higher than that of classical buffers.

From the aforesaid it might be seen that some problems which are of importance for the practical application of the above mentioned two-phase buffers have remained unsolved. Therefore, the subject of this paper comprises: 1) the mathematical considerations of two-phase buffers containing a sparingly soluble acid or base as the second phase, in order to make possible the theoretical calculation of the buffer capacity as a function of pH; 2) the investigation of the dilution effect in such buffers; and 3) the investigation of multicomponent buffers of this type.

*Presented in part at the Yugoslav Conference on Chemistry and Chemical Technology, Sarajevo, September 10, 1979.

EXPERIMENTAL

All pH measurements were carried out on a Radiometer PHM 4 pH-meter with a glass-calomel electrode assembly. The titrations were carried out in a nitrogen atmosphere, at 25°. The initial volume of the titrated solution was 20 ml. In all experiments performed, the sparingly soluble acids were titrated with a standard sodium hydroxide solution, and procaine was titrated with a standard hydrochloric acid solution. The equilibration time in vigorously stirred systems amounted to 2—3 minutes. The reverse (salt) titrations were not performed since the supersaturated solutions had been formed before the beginning of the precipitation of the sparingly soluble acid (base).

Buffer curves, $\beta = f(\text{pH})$, of the investigated two-phase buffer systems have been determined by an analysis of the corresponding titration curves, making the necessary corrections for the change in solution volume during titration. All the results were recalculated for 0.1 M ionic strength, by the use of the Davies equation⁵.

MATHEMATICAL CONSIDERATIONS

Buffer Type I (Sparingly soluble molecular acid, HA)

The mixed acidic constant (K_a^M) is given by the expression

$$C_A a_H / C_{HA} = K_a^M \quad (1)$$

where C_{HA} is constant for a heterogeneous system, and $a_H = 10^{-\text{pH}}$. For the sake of simplicity the charges of individual ions are omitted.

From eq. (1) it follows that

$$C_b = C_A = K_a^M C_{HA} / a_H \quad (2)$$

Differentiation of eq. (2) gives

$$\beta_{HA} = \frac{dC_b}{d\text{pH}} = 2.3 \frac{K_a^M C_{HA}}{a_H} = 2.3 K_a^M C_{HA} 10^{\text{pH}} = 2.3 C_{HA} \text{antilog}(\text{pH} - \text{p}K_a^M). \quad (3)$$

The maximum buffer capacity will be attained at the pH value (pH_{max}) which corresponds to the transition of a heterogeneous into a homogeneous system. At pH_{max} the mass balance can be given by the following equation

$$C_{\text{tot}}^{\text{app}} = C_{HA} + C_A \quad (4)$$

where $C_{\text{tot}}^{\text{app}}$ is the analytical concentration of the acid-base pair (in homogeneous systems) or the concentration that would exist if the total amount of the acid-base pair were dissolved in the aqueous phase (in heterogeneous systems).

From the definition $\alpha_{HA} \equiv C_{HA} / C_{\text{tot}}^{\text{app}}$ and eqs (1) and (4) we get

$$\text{pH}_{\text{max}} = \text{p}K_a^M + \text{p} \frac{\alpha_{HA}}{1 - \alpha_{HA}} \quad (5)$$

C_{HA} is constant as long as the system is heterogeneous, which means that for a given $C_{\text{tot}}^{\text{app}}$ value α_{HA} will be constant too. In other words α_{HA} is constant for a given heterogeneous system.

The value of the maximum buffer capacity β_{\max} which corresponds to pH_{\max} is obtained from eqs (2)–(4):

$$\beta_{\max} = 2.3(C_{\text{tot}}^{\text{app}} - C_{\text{HA}}).$$

At pH values higher than pH_{\max} the system is homogeneous and the calculation of $\beta = f(\text{pH})$ is carried out in the usual manner as for classical buffers. The

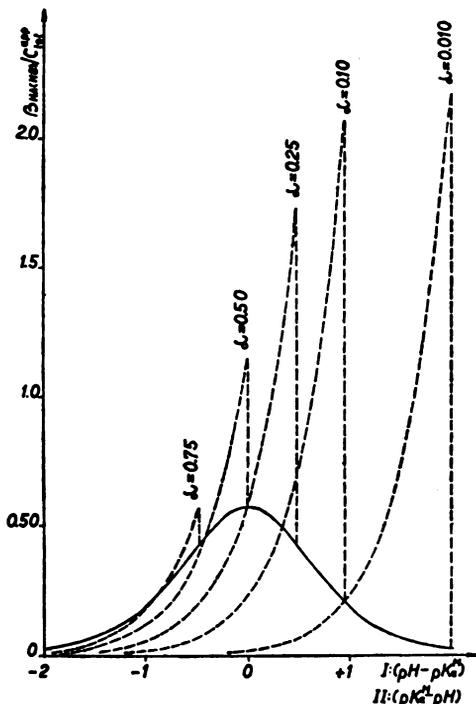


Fig. 1. Theoretically calculated dependence of $\beta_{\text{HA(HB)}}/C_{\text{tot}}^{\text{app}}$ on pH for buffers which contain a sparingly soluble acid (I) or sparingly soluble base (II), respectively. Buffer capacity curve for classical (monophase) buffers is designated by an unbroken line. $\alpha \equiv \alpha_{\text{HA(B)}}$.

transition of a heterogeneous into a homogeneous system is accompanied by an abrupt decrease in buffer capacity as it may be seen from Fig. 1.

Buffer Type II (Sparingly soluble molecular base, B)

In an entirely analogous way the following equations can be derived for two-phase buffer systems containing a sparingly soluble base as the second phase

$$\beta_{\text{HB}} = 2.3 \frac{C_{\text{B}} a_{\text{H}}}{K_{\text{a}}^{\text{M}}} = 2.3 \frac{C_{\text{B}}}{K_{\text{a}}^{\text{M}}} 10^{-\text{pH}} = 2.3 C_{\text{B}} \text{antilog} (\text{p}K_{\text{a}}^{\text{M}} - \text{pH}), \quad (6)$$

where C_{B} is the concentration of the nonprotolysed base. This concentration is constant as long as the system is heterogeneous. If $\alpha_{\text{B}} = C_{\text{B}}/C_{\text{tot}}^{\text{app}}$,

$$pH_{\max} = pK_a^M + p \frac{1 - \alpha_B}{\alpha_B} \quad (7)$$

$$\beta_{\max} = 2.3(C_{\text{tot}}^{\text{app}} - C_B).$$

Buffer curves of such systems are also shown in Fig. 1.

Equations (3) and (6) make possible the calculation of the contribution of the investigated acid-base pair to the total buffer capacity of the solution. The total buffer capacity (β_{tot}) is calculated from the following equation

$$\beta_{\text{tot}} = \beta_{\text{HA}} (\text{or } \beta_{\text{HA}}) + \beta_{\text{H}_3\text{O}^+} + \beta_{\text{OH}^-}, \text{ where } \beta_{\text{H}_3\text{O}^+} = 2.3C_{\text{H}_3\text{O}^+}, \text{ and } \beta_{\text{OH}^-} = 2.3C_{\text{OH}^-}.$$

EXPERIMENTAL CONFIRMATIONS

As it is seen from mathematical considerations, the verification of the derived eqs (3) and (6) requires the knowledge of the corresponding acidic constant and the concentration of the nonprotolysed acid (base) in the solution.

For our investigations we have taken benzylic, benzoic, salicylic, hydrocinnamic, and octanoic acids, and procaine.

In cases of benzylic, benzoic, salicylic, and hydrocinnamic acids and procaine the acidic constants were determined from that part of the neutralization curve which relates to the homogeneous solution, whereas in the case of octanoic acid the acidic constant was taken from literature⁶. The solubility of the nonprotolysed acid (base), in all the cases studied, was determined from the difference in the total solubility of the acid (base) and the concentration of hydronium (hydroxide) ions, obtained by the pH measurements. Besides, in case of sparingly soluble acids, the complex constant $K_a^M C_{\text{HA}}$ was determined from the linear dependence

$$\log C_A = \text{pH} + \log K_a^M C_{\text{HA}}.$$

Analogously, in case of sparingly soluble base (procaine) the complex constant C_B/K_a^M was determined from the relation

TABLE I. *Experimental data obtained in the investigation of two-phase buffer systems containing a sparingly soluble acid or base as the second phase. $C_{\text{tot}}^{\text{app}} = 0.1 \text{ M}$, $I = 0.1$, $t = 25^\circ$.*

Sparingly soluble component of the buffer	pK_a^M	$pC_{\text{HA}}; pC_B$	$p(C_{\text{HA}} K_a^M);$	$p(C_B/K_a^M)$
Salicylic acid	3.02	1.94	4.87 (4.96) ^a	
Benzylic acid	3.16	2.29	5.33 (5.45)	
Benzoic acid	4.14	1.63	5.79 (5.77)	
Hydrocinnamic acid	4.62	1.31	5.97 (5.93)	
Octanoic acid	4.78 (6) ^b	2.36	7.17 (7.14)	
Procaine	8.97	2.16		6.89 (6.81)

a) Values in parentheses were calculated from data given in columns 2 and 3. b) Recalculated for $I = 0.1 \text{ M}$.

$$\log C_{HB} = -pH + \log (C_B / K_a^M).$$

The data obtained are given in Table I. From this Table it can be seen that there is a good agreement between the constants obtained in different ways.

From eqs (3) and (5) [eqs (6) and (7), respectively], by means of constants given in Table I, theoretical buffer curves were calculated and they are given, along with the experimental data points in Fig. 2. It shows that there is good agreement between the theoretically calculated values for the buffer capacity and those found experimentally.

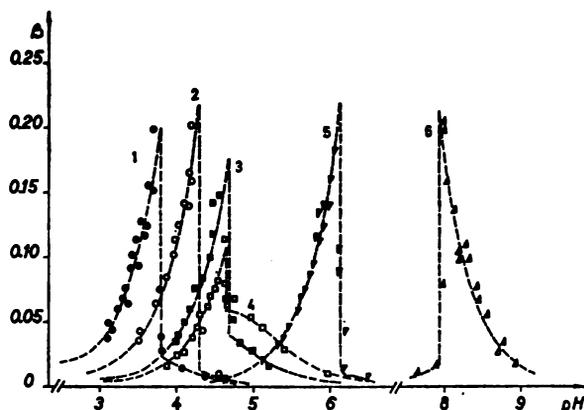


Fig. 2. Experimental data points and calculated curves for buffer capacities of two-phase buffers containing salicylic acid (1), benzoic acid (2), hydrocinnamic acid (3), octanoic acid (4) and procaine (5). $C_{tot}^{app} = 0.1M$.

DILUTION EFFECT

The dilution effect is defined as $\Delta pH = pH_{AD} - pH_{BD}$, when the buffer solution is diluted with an equal volume of pure water. Subscripts BD and AD denote values before and after the dilution.

The equations for the theoretical calculation of the dilution effect can be derived from the acidic constant of the corresponding acid, the value of C_{HA} (or C_B) and the corresponding charge balance equation.

In this way we obtained eqs (8) and (9). These equations can be used for the calculation of the dilution effect in two-phase buffers with sparingly soluble acid and base, respectively.

$$\Delta pH = \log \left\{ \frac{-C_{Na}y_{BD}/2 + [(C_{Na}y_{BD}/2)^2 + P_a^T]^{1/2}}{-C_{Na}y_{AD}/4 + [(C_{Na}y_{AD}/4)^2 + P_a^T]^{1/2}} \right\} \quad (8)$$

$$\Delta pH = \log \left\{ \frac{C_{Cl}y_{BD}/2P_b^T + [(C_{Cl}y_{BD}/2P_b^T)^2 + K_w^T/P_b^T]^{1/2}}{C_{Cl}y_{AD}/4P_b^T + [(C_{Cl}y_{AD}/4P_b^T)^2 + K_w^T/P_b^T]^{1/2}} \right\} \quad (9)$$

In the above equations C_{Na} and C_{Cl} denote the analytical concentrations of the strong base and strong acid, respectively, used for partial neutralization of the

investigated acid or base before dilution; γ is the activity coefficient; K_w^T is the thermodynamic ion-product of water and P_a^T and P_b^T are complex thermodynamic constants defined in the following manner: $P_a^T = K_a^T a_{HA}$ and $P_b^T = a_B / K_a^T$, where K_a^T is the thermodynamic acidic constant.

When deriving eqs (8) and (9) in the charge balance equation which deals with systems that contain a sparingly soluble acid, the hydroxide ion concentration was neglected. However, the hydrogen ion concentration was neglected in the charge balance equation which is valid for systems with a sparingly soluble base.

TABLE II. Absolute values of the dilution effect, $|\Delta pH|$, in two-phase buffer systems containing a sparingly soluble acid or base as the second phase. $C_{tot}^{app} = 0.1M$. Theoretically calculated values are given in parentheses.

Sparingly soluble component of the buffer	Neutralization, per cent			
	20	40	60	80
Salicylic acid	0.24 (0.25)	0.27 (0.27)	0.26 (0.27)	—
Benzylic acid	0.27 (0.27)	0.28 (0.28)	0.28 (0.28)	0.27 (0.28)
Benzoic acid	0.27 (0.28)	0.26 (0.28)	—	—
Octanoic acid	0.29 (0.29)	0.29 (0.28)	0.29 (0.28)	0.29 (0.28)
Procaine	0.25 (0.28)	0.26 (0.28)	0.25 (0.28)	—

The experimentally obtained values for the dilution effect, along with those theoretically calculated are presented in Table II. These data show that the absolute values of the dilution effect in our experiments amounted from 0.24 to 0.29 pH units. The dilution effect in buffers of type I lowers and in buffers of type II increases the corresponding pH values.

MULTICOMPONENT BUFFERS

Multicomponent buffers containing the following acids have been investigated: 1) salicylic and benzylic acids; 2) salicylic and benzoic acids; 3) octanoic and hydrocinnamic acids; 4) octanoic and benzoic acids; and 5) salicylic, benzoic, and octanoic acids. The experimentally obtained data along with the sum of buffer capacities of the corresponding single-component buffers are shown in Fig. 3. As is seen from Fig. 3 the rule of the additivity of buffer capacities is valid only in the first two systems where two solid, in water sparingly soluble acids, are combined. Deviations from this rule established in the case of the last three buffers might be due to the dissolution of solid acids in liquid octanoic acid. We have found that 100 ml of octanoic acid saturated with water dissolve, at 25°, about 6.15 g of salicylic acid, 18.9 g of benzoic acid, and 112 g of hydrocinnamic acid, respectively. That is why the value of C_{HA} is not constant for any of the acids combined, and eq. (3) is not valid. For this reason the sum of buffer capacities cannot be equal to $\sum \beta_{HAi}$.

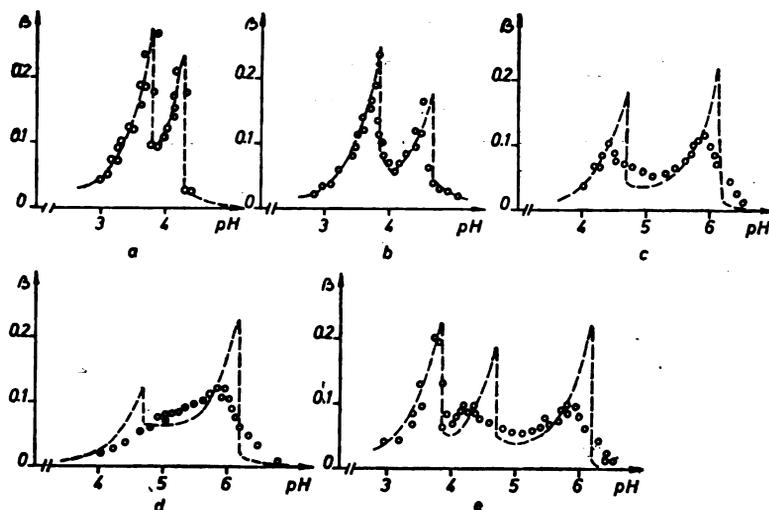


Fig. 3. Buffer capacity as a function of pH for multicomponent buffers containing salicylic and bezylic acids (a), salicylic and benzoic acids (b), benzoic and octanoic acids (c), hydrocinnamic and octanoic acids (d) and salicylic, benzoic and octanoic acids (e); (o) experimental values; (- - -) calculated sum of buffer capacities of the corresponding single component two-phase buffers. $C_{\text{tot}}^{\text{app}} = 0.1\text{M}$ for each acid-base pair.

As it may be seen from the foregoing, using sparingly soluble acids (bases) two-phase buffers with a considerable buffer capacity can be prepared, which is not possible with classical (monophase) buffers.

The buffers investigated in this work can be applied in cases where the equilibration time-period is of little importance, and a high buffer capacity is required. These systems have an important advantage over classical buffers since the disappearance of the solid phase is the visual indication of a sudden drop in buffer capacity. Finally, the investigated buffers are easily prepared by partial dissolution of the sparingly soluble acid in sodium hydroxide or the sparingly soluble base in hydrochloric acid.

Acknowledgment. The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support.

ИЗВОД

ДВОФАЗНИ ПУФЕРСКИ СИСТЕМИ СА ТЕШКО РАСТВОРНОМ КИСЕЛИНОМ
ИЛИ БАЗОМ КАО ДРУГОМ ФАЗОМ

ТОМИСЛАВ Ј. ЈАЊИЋ, ЛИДИЈА Б. ПФЕНТ и МИРЈАНА Б. ПАСУЉ

*Хемијски институт, Природно-математички факултет, Универзитет у Београду,
11001 Београд*

Проучавани су двофазни пуферски системи који се састоје из једне водене (пуфе-ферисане) фазе и тешко растворне киселине или базе као друге фазе. Математичким разматрањима утврђено је да капацитет ових пуфера зависи од рН, киселинске константе одговарајућег киселинско-базног пара и растворљивости киселине, односно базе у непро-толизованом облику. Изведене су једначине потребне за конструксање одговарајућих пу-ферских кривих, за изналажење рН-вредности максимума пуферског капацитета и макси-малне вредности пуферског капацитета. Ова разматрања потврђена су проучавањем шест пуферских система. Нађено је да ефекат разблажења ових пуфера износи нешто мање од 0,3 рН-јединице. Поред тога, у раду је утврђено да се монокомпонентни пуфери овога типа могу комбиновати у мултикомпонентне пуфере који имају знатан пуферски капацитет у широком интервалу рН.

(Примљено 8. септембра 1980)

REFERENCES

1. T. J. Janjić, E. B. Milosavljević, *Anal. Chem.*, **50**, 597 (1978)
2. T. J. Janjić, E. B. Milosavljević, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **43**, 553 (1978)
3. T. J. Janjić, E. B. Milosavljević, M. K. Srdanović, *Anal. Chim. Acta*, **107**, 359 (1979)
4. I. Setnikar, *J. Pharm. Sci.*, **55**, 1190 (1966)
5. C. W. Davies, *J. Chem. Soc.*, 2093 (1938)
6. J. F. J. Dippy, *Ibid.*, 1222 (1938).

БЕЛЕШКА—NOTE

УТИЦАЈ РАЗЛИЧИТОГ ОДРЕЂИВАЊА МОЛАРНЕ ЗАПРЕМИНЕ ЗАСИЋЕНЕ
 ЧИСТЕ ТЕЧНОСТИ НА ПРОРАЧУНАВАЊЕ ИЗОТЕРМСКЕ РАВНОТЕЖЕ ПАРА-
 ТЕЧНОСТ СИСТЕМА $H_2S-C_2H_6$ НА 288,16К

СЛОВОДАН П. ШЕРБАНОВИЋ, БОЈАН Д. ЂОРЂЕВИЋ, ЗАГОРКА М. КОЈИЋ

и
 ДУШАН К. ГРОЗДАНИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, и.бр. 494, 11001 Београд

(Примљено 9. септембра 1980)

Извод. Испитиван је утицај рачунског одређивања моларне запремине засићене чисте течности на предсказивање параметара равнотеже пара-течност на изотермским условима. Анализа је извршена за систем $H_2S-C_2H_6$ на 288,16К. Добијени резултати указују да и повећане грешке у запремини немају утицаја на прорачун.

Предмет овог рада је да утврди у којој мери начин рачунског одређивања моларних запремина чистих засићених течности утиче на вредност температурно зависних параметара Redlich-Kwong-ове једначине, која је у овом раду примењена на предсказивање равнотежног састава парне фазе (y_i) и укупног равнотежног притиска (P) у изотермској равнотежи пара-течност система $H_2S-C_2H_6$ на температури 288,16К.

Рачунско одређивање параметара равнотеже на електронским рачунарима базира на постављању ригорозних термодинамичких релација. У случајевима када се једначина стања примењује на обе фазе у равнотежи, један од проблема који се често јавља је одређивање њихових константи.

Познато је да се примена једначине стања на обе равнотежне фазе у ствари своди на одређивање коефицијената функцијетета свих компонената у тим фазама. Redlich-Kwong-ова¹ једначина (R—K):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (1)$$

даје

$$\ln \varphi_j = \ln \frac{V}{V-b} - \frac{b_j}{V-b} - 2 \frac{\sum_{i=1}^n y_i a_{ij}}{RT^{3/2}b} \ln \frac{V+b}{V} + \frac{ab_j}{RT^{3/2}b^2} \left(\ln \frac{V+b}{V} - \frac{b}{V+b} \right) - \ln \frac{PV}{RT} \quad (2)$$

при чему је:

$$a_{ii} = \Omega_{ai} R^2 T_{ci}^{2.5} / P_{ci}^2 \quad (3)$$

$$b_i = \Omega_{bi} RT_{ci} / P_{ci} \quad (4)$$

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij}, \quad (5)$$

$$a_{ij} = (1 - C_{ij}) (a_{ii} a_{jj})^{0,5} \quad \text{за } i \neq j, \quad (6)$$

$$a_{ii} = a_{jj} = a_{ij} \quad \text{за } i = j, \quad (7)$$

$$b = \sum_{i=1}^n y_i b_i, \quad (8)$$

где је:

V — моларна запремина смеше	R — универзална гасна константа
T — температура смеше	φ_j — коефицијент фугацијитета компоненте j у смеши
a, b — константе у $R-K$ једначини	Ω_a, Ω_b — бездимензиони параметри
P_c, T_c — критични притисак и температура	C_{ij} — интеракциона константа.

Једначине (3) и (4) се односе на чисту супстанцу, (1) и (5—8) на смешу, док је (2) дато за компоненту у смеши. Цео сет једначина примењује се на парну фазу (y_i моларни удео парне фазе) и на течну са моларним уделом течне фазе x_i .

Прорачун предсказивања параметара u_i и P у бинарној изотермској равнотежи описан је у раду 2. У тој процедури бездимензионе величине Ω_a и Ω_b чистих супстанци одређене су према методи Joffe и Zudkevitch-а³. Ова метода захтева познавање и моларних запремина засићених чистих течности (V_i^L). За израчунавање параметара равнотеже погодно је V_i^L одређивати преко Принципа кореспондентних стања. Овде су за ову сврху коришћене Yen-Woodsova ($Y-W$)⁴, модификована Rackett-ова ($M-R$)⁵ и Chueh-Prausnitz-ова ($C-P$) једначина⁶. Примењене су на одређивање

моларне запремине засићене чисте течности H_2S у температурном интервалу 272,05—305, 38 K са тачношћу: $Y-W$ 2,7%; $M-R$ 3,1% и $C-P$ 2,5%. Имајући у виду да наведене аналитичке форме за V_i^L код угљоводоника дају грешке око 0,5% утицај рачунског одређивања V_i^L пропана на предсказивање равнотеже није испитиван.

Уводећи $Y-W$, $M-R$ и $C-P$ једначине у Joffe-Zudkevitch-еву процедуру добијене су дискретне вредности за Ω_a и Ω_b , које су затим корелисане у функцији температуре. У случају пропана експерименталне вредности V_i^L су коришћене у Joffe-Zudkevitch-вој процедури, па су тако добијене вредности Ω_a и Ω_b такође корелисане у функцији температуре.

За пропан су добијене следеће зависности:

$$\Omega_a = C_0 + \frac{C_1}{T_r} + \frac{C_2}{T_r^2} + \frac{C_3}{T_r^3} \quad (9)$$

где је:

$$C_0 = 0,1374 \cdot 10^{-6}; \quad C_1 = 0,7301; \quad C_2 = 0,4101; \quad C_3 = 0,0750$$

$$\Omega_b = C_0 + \frac{C_1}{1 - T_r} + \frac{C_2}{(1 - T_r)^2} + \frac{C_3}{(1 - T_r)^3} \quad (10)$$

где је:

$$C_0 = 0,0830; \quad C_1 = -0,5641 \cdot 10^{-3}; \quad C_2 = 0,149 \cdot 10^{-4}; \quad C_3 = -0,9127 \cdot 10^{-7}$$

за водониксулфид је:

$$\Omega_a = C_0 + C_1 \left(1 - \frac{1}{T_r}\right) + C_2 \left(1 - \frac{1}{T_r}\right)^{1/3} + C_3 \left(1 - \frac{1}{T_r}\right)^{2/3} \quad (11)$$

где је:

$$C_0 = 0,4224; \quad C_1 = 0,3465 \cdot 10^{-5}; \quad C_2 = -0,1284 \cdot 10^{-8}; \quad C_3 = -0,9607 \cdot 10^{-4}$$

$$\Omega_b = C_0 + C_1 \left(1 - \frac{1}{T_r}\right) + C_2 \left(1 - \frac{1}{T_r}\right)^{1/3} + C_3 \left(1 - \frac{1}{T_r}\right)^{2/3} \quad (12)$$

где је:

$$C_0 = 0,0832; \quad C_1 = 0,9553 \cdot 10^{-6}; \quad C_2 = -0,3323 \cdot 10^{-4}; \quad C_3 = -0,2486 \cdot 10^{-4}$$

Коефицијенти једначине (11) и (12) односе се само на примену C—P једначине у Joffe-Zudkevitch-евој процедури, пошто се показала најпогоднијом.

Резултати предсказивања равнотежног састава y_i и укупног равнотежног притиска P приказани су у табlici I. Интеракциони параметар C_{12} је одређен оптимизацијом², при чему је

$$\Delta P = \sum_{i=1}^n |P_{\text{exp},t} - P_{\text{calc},t}|$$

коришћена као функција циља. Из таблице се види да су добијени резултати у свим разматраним случајевима приближно истог квалитета, што указује да грешка у рачунском одређивању моларне запремине zasiћеног H₂S по изабраним једначинама није имала знатнијег утицаја на прорачун.

ТАБЛИЦА I TABLE

Средње апсолутно и процентиално одскачување y и P за систем H₂S—C₃H₈ на 288,16 K^(a)

Mean absolute and per cent deviations of y and P for the system H₂S—C₃H₈ at 288,16 K^(a)

	Δy	$\Delta P(\text{atm})$	$P\%$	C_{12}
exp*	0,0110	0,464	4,28	0,10724
Y—W*	0,0113	0,460	4,21	0,11144
M—R*	0,0111	0,457	4,19	0,11159
C—P*	0,0113	0,461	4,22	0,11144

exp* — параметри Ω_a и Ω_b су одређени на основу експерименталних $P-V^L-T$ података

— The parameters Ω_a and Ω_b were determined from $P-V^L-T$ data points

Y—W, M—R, C—P* — параметри Ω_a и Ω_b су одређени на основу $P-V_{\text{calc}}-T$ података, при чему су запремине zasiћених течности израчунате преко одговарајућих једначина:

— the parameters Ω_a and Ω_b were determined from $P-V_{\text{calc}}-T$ data, where molar saturated volumes were calculated according to the corresponding equations:

$$\Delta y = \ln \sum_{i=1}^n |y_{\text{exp},t} - y_{\text{calc},t}|$$

$$\Delta P = \ln \sum_{i=1}^n |P_{\text{exp},t} - P_{\text{calc},t}|$$

$$P\% = \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp},t} - P_{\text{calc},t}}{P_{\text{exp},t}} \right| \frac{100}{n}$$

(a) Равнотежни подаци за систем H₂S—C₃H₈ на 288,16K узети су из литературе 7.

(a) Vapour liquid equilibrium data for the H₂S—C₃H₈ system at 288.16K are taken from ref. 7

SUMMARY

INFLUENCE OF CALCULATED MOLAR VOLUME OF A PURE SATURATED LIQUID ON THE ISOTHERMAL VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM PREDICTIONS OF THE $H_2S-C_2H_6$ SYSTEM AT 288.16K

SLOBODAN P. ŠERBANOVIĆ, BOJAN D. ĐORĐEVIĆ, ZAGORKA M. KOJIĆ,
and DUŠAN K. GROZDANIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade

The influence of calculated molar volumes of a saturated pure liquid on the isothermal vapour-liquid prediction was studied. The analysis was performed on the

$H_2S-C_2H_6$ system at 288.16K. The obtained results indicate that the errors in molar volumes are insignificant with respect to the final prediction.

(Received 9 September 1980)

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Redlich, J. N. S. Kwong, *Chem. Rev.*, **44**, 233 (1949)
2. S. Šerbanović, B. Đorđević, D. Grozdanić, A. Mitrović, „Determination of temperature dependent parameters of pure substances and constants of binary mixtures in calculation of the high-pressure phase equilibrium by means of the Redlich-Kwong equation of state”, 2nd Yugoslav — Italian — Austrian Chemical Engineering Conference, Bled, September 1980
3. J. Joffe, G. M. Schroeder, D. Zudekvitch, *AIChE J.*, **16**, 246 (1970)
4. L. C. Yen, S. S. Woods, *Ibid.*, **82**, 95 (1966)
5. C. F. Spencer, R. P. Danner, *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 236 (1972)
6. P. Chueh, J. Prausnitz, *AIChE J.*, **15**, 471 (1969)
7. F. Steckel, *Kem. Tidsskr.*, **57**, 209 (1945).

NOTE—БЕЛЕЖИКА

METALLCHELATE DES 1,6-DI(*p*-TOLYL)-1,3,4,6-HEXANTETRAONS

MARIJAN LAČAN, IVANA SUŠNIK-RYBARIKI, HUSBIN DŽANIĆ und RADMILA ČAČIĆ

Technologische Fakultät der Universität Zagreb, Pierottijeva 6/VI, YU-41000 Zagreb
 (Eingegangen den 26 Mai 1980)

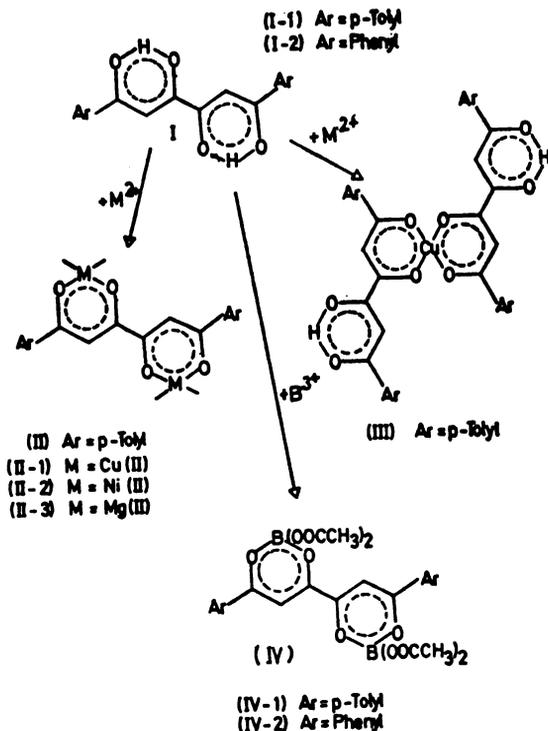
Zusammenfassung. Die Metallchelate von Cu^{2+} , Ni^{2+} und Mg^{2+} mit 1,6-Di(*p*-tolyl)-1,3,4,6-hexantetraon wurden dargestellt. Bei der Reaktion von Borsäure mit 1,6-Diaryl-1,3,4,6-hexantetraons (Ar = *p*-tolyl, phenyl) (L) in Essigsäureanhydrid entstehen Acetoxybor Derivate $\text{L}[\text{B}(\text{OAc})_2]$.

berichtet. Die Metallchelaten wurden in wäßriger ammoniakalischer Lösung synthetisiert. In dieser Fortsetzung unserer Untersuchungen der Metallchelaten des 1,6-Diaryl-1,3,4,6-hexantetraons haben wir die Synthese der Metallchelate in Gegenwart von Natriumacetat durchgeführt.

*

In der vorläufigen Mitteilung¹ wurde über die Synthese von Metallchelaten des 1,6-Diaryl-1,3,4,6-hexantetraons (Ar = phenyl, *p*-cumenyl) mit Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} und Fe^{2+}

Wegen ihrer Struktur liefern die 1,6-Diaryl-1,3,4,6-hexantetraone² mit Metallsalzen Verbindungen vom Typ (II) und (III)¹. Bei der Reaktion von Verbindung (I-1) mit Cu-acetat in Dioxan oder in Butanol entstehen Polymermetallchelate (II) bzw.



Monomolekularmetallchelate (III).

Die Polymeren wurden auch von (I-1) mit $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ unter ähnlichen Bedingungen hergestellt.

Außerdem wurde die Reaktion von Borsäure mit (I) untersucht. In Essigsäureanhydrid geht Borsäure in Bortriacetat über³ und mit (I) gibt sie Bis(diacetoxybor) Derivate⁴ von 1,6-Diaryl-1,3,4,6-hexantetronat ($\text{Ar} = p\text{-tolyl}^5$ und phenyl⁶) (IV).

In Übereinstimmung mit diesen Befunden steht das IR-Spektrum (in KBr) in dem eine starke Ketobande (1720 cm^{-1} bzw. 1710 cm^{-1}) und eine Bande für $\nu\text{ C—O}$ bei

1260 cm^{-1} , dann für $\nu\text{ C—O}$ mit $\nu_{\text{as}}\text{ B—O}$ (overlapping) bei 1370 bzw. 1360 cm^{-1} auftreten^{7,8}.

Weitere Banden zwischen $1625\text{—}1260\text{ cm}^{-1}$ wurden dem sechsgliedrigen Metallchelatringsystemen zugeordnet. Die Massenspektren von Verbindungen (IV) geben kein Molekül-Ion. Die relativ massenarmen Spektren haben die Hauptbruchstückmassen („base peaks“) m/e 43 bzw. 105.

Die Spektren zeigen noch die Masse von m/e 98 und m/e 84 an. Diese sind offensichtlich dem Hydroxydioxaborinanring (sechs bzw. fünf) zuzuordnen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden im Mikroschmelzpunktapparat von Kofler bestimmt und nicht korrigiert. Die IR-Spektren (KBr) wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät 257 und 377, die Massenspektren mit Kratos-Gerät MS25 aufgenommen.

(II-1)-Bis[1,6-di(*p*-tolyl)-1,3,4,6-hexantetronato]-dikupfer-Polymer: Zur Lösung von 0,322 g (1 mmol) (I-1) in 20 ml Dioxan gibt man 0,1996 g (1 mmol) Kupfer(II)-acetat-Hydrat und 0,082 g Natriumacetat in 20 ml Ethanol. Man kocht 2 h unter Rückfluß, filtriert den dunkelgrünen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Ethanol/Wasser (1:1) und trocknet in Vak. Ausb. 0,264 g (68,7%). Schmp. $> 300^\circ$ IR(KBr): 1610, 1582, 1535 ($\nu\text{ C—O}$), 1290 ($\nu\text{ C—C—C}$), 550 ($\delta\text{ C—C—O}$), 520 und 470 ($\nu\text{ M—O}$) cm^{-1} . $n(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2\text{Cu}_2$ $n(767,74)$

Ber. C 62,58 H 4,20 Cu 16,55
Gef. C 62,80 H 4,41 Cu 16,66

(III) Bis[1,6-di(*p*-tolyl)-1,3,4,6-hexantetronato]-kupfer(II): Die Darstellung erfolgt analog der von (II-1), nur wird in 20 ml Butanol 1 h unter Rückfluß gekocht. Der grüne Niederschlag wird mit Ethanol/Wasser gewaschen und mit N,N-Dimethylformamid zum Sieden erhitzt. In Vak. getrocknet. Ausb. 0,242 g (67,8%) Schmp. $> 300^\circ$. — IR (KBr): 1720 ($\nu\text{ C=O}$), 1605, 1575, 1541 ($\nu\text{ C—O}$), 1284 ($\nu\text{ C—C—C}$), 550 ($\delta\text{ C—C—O}$), 520 und 470 ($\nu\text{ M—O}$) cm^{-1} . $(\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4)_2\text{Cu}$ (706,88)

Ber. C 68,03 H 4,85 Cu 9,00
Gef. C 68,40 H 4,72 Cu 8,87

(II-2) Bis[1,6-di(*p*-tolyl)-1,3,4,6-hexantetronato]-dinickel(II)-tetrahydrat-Polymer: Zur Lösung von 0,281 g (1 mmol) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 0,082 NaOOCCH_3 in 30 ml Ethanol werden

0,322 g (1 mmol) (I-1) in 20 ml Butanol¹ gegeben. Man läßt 1 h unter Rückfluß sieden. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen, in siedenden Toluol digeriert und bei $25^\circ/10^{-1}$ Pa getrocknet. Ausb. 0,30 g (53 %). Schmp. $> 300^\circ$.

IR(KBr): 1582, 1548, 1510 ($\nu\text{ C—O}$), 1290 ($\nu\text{ C—C—C}$), 590 ($\delta\text{ C—C—O}$), 500 und 470 ($\nu\text{ M—O}$) cm^{-1} . $n(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2\text{Ni}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $n(870)$

Ber. C 57,88 H 4,86 Ni 14,14
Gef. C 57,92 H 5,10 Ni 14,05

(II-3) Bis[1,6-di(*p*-tolyl)-1,3,4,6-hexantetronato]-dimagnesium-Polymer: 0,2465 g (1 mmol) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 0,082 NaOOCCH_3 löst man in 20 ml Ethanol mit 5 ml Wasser und fügt 0,322 g (1 mmol) (I-1) in 20 ml Dioxan zu. Man läßt 2 h unter Rückfluß sieden. Die weißen Produkten wäscht man mit Ethanol und Aceton. In Vak. getrocknet. Ausb. 0,158 g (41,8%). Schmp. $> 300^\circ$. IR(KBr): 1590, 1550 ($\nu\text{ C—O}$), 1290 ($\nu\text{ C—C—C}$), 565 ($\delta\text{ C—C—O}$), 515 und 465 ($\nu\text{ M—O}$) cm^{-1} . $n(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2\text{Mg}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $n(761,36)$

Ber. C 63,03 H 5,17 Mg 6,40
Gef. C 63,32 H 4,84 Mg 7,0

(IV-1) [1,6-Di(*p*-tolyl)-1,3,4,6-hexantetronato]bis-(diacetoxybor): Zur Lösung von 1,237 g (0,02 mol) H_3BO_3 in 80 ml Essigsäureanhydrid gibt man 3,22 g (0,01 mol) (I-1) in 50 ml $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Dann wird unter Rühren 3 h zum Sieden erhitzt und nach 24 h wird das orangefarbene Produkt abgesaugt. Nach Waschen mit $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ war die Ausbeute 1,9 g (33 %). Schmp. 228—230°. — MS (70eV): Kein M^+ ; m/e 119 (5,5%), 98 (2,3%), 91 (3,4%), 84 (1,9%), 60 (43,9%), 43 (100%).

— IR (KBr): 1720 (C=O), 1625, 1600 (ν C=C), 1550, 1500 (ν_{as} C—O) 1360 [ν C—O und ν_{as} B—O (overlapping)], 1298 (ν_s C—C), 1260 (ν C—O), 570 (δ C—C—O) 525 und 468 (ν_s B—O) cm^{-1} . $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\text{B}_2$ (578,15) Ber. B 3,74 Gef. B 3,45

(IV-2) [1,6-Diphenyl-1,3,4,6-hexantetronato] bis-(diacetoxybor): Die Darstellung erfolgt analog der von (IV-1) aus 2,94 g (0,01 mol) (I-2). Ausb. 2,2 (40%). Schmp. 220° (gelbe Kristalle). — MS (70 eV): kein M^+ ; m/e 105 (100%), 98 (8,6%), 84 (10,0%), 77 (42,8%), 60 (24,3%), 43 (80%). IR (KBr):

1710 (C=O), 1625 (ν C=C), 1540, 1515 (ν_s C—O), 1487 (ν_{as} C—C—H), 1370 [ν C—O und ν_{as} B—O (overlapping)], 1298 (ν_s C—C), 1270 (ν C—O), 1070 (ν_s B—O) cm^{-1} . $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_{12}\text{B}_2$ (550,12) Ber. B 3,93 Gef. B 4,11

*

Wir danken Frau Dr. J. Rolich und Frau J. Brcković für die Aufnahme der IR — Spektren. Herrn Dr. N. Blažević vom Institut für Arzneimittelkontrolle, Zagreb, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

Die vorliegende Arbeit wurde mit finanzieller Hilfe des Wissenschaftsrates der SR Kroatien durchgeführt.

ИЗВОД

МЕТАЛОХЕЛАТИ 1,6-ДИ(*p*-ТОЛИЛ)-1,3,4,6-HEKSANTETRAONA

МАРИЈАН ЛАЋАН, ИВАНА СУШНИК-РИБАРСКИ, ХУСВИН ЏАНИЋ и РАДМИЛА ЧАЧИЋ

Технолошки факултет Свеучилишта у Загребу, Пиеројијева 6/VI, 41000 Загреб

Синтезирани су металохелати Cu^{2+} , Ni^{2+} и Mg^{2+} са 1,6-ди(*p*-толил)-1,3,4,6-хексантетраоном. Реакцијом борне киселине са 1,6-диарил-1,3,4,6-хексантетраоном (Ar =

=*p*-толил, фенил) (L) у анхидриду оцетене киселине добивени су деривати ацетоксидора $\text{L}[\text{B}(\text{OAc})_2]_2$.

(Примљено 26. маја 1980)

LITERATURVERZEICHNIS

1. M. Lačan, H. Džanić, *Liebigs Ann. Chem.*, (9), 1613 (1975)
2. M. Lačan, M. Vukićević, H. Džanić, D. Stefanović, *Org. Mass. Spectrom.*, 10, 899 (1975)
3. H. C. Hayter, A. W. Laubengayer, P. C. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4243 (1957)
4. a) O. Dimroth, *Ann. Chem.*, 446, 97 (1926); b) O. Dimroth, Th. Faust, *Ber.*, 54, 3020 (1921)
5. M. Lačan, I. Sušnik-Rybarski, S. Koprivanec, N. Ciprić, N. Nekola, L. Deželić-Šušljaj, II Jug. Kongres za čistu i primjenjenu hemiju Beograd, 16—19. 06. 1966. Sinop. S. 58
6. E. Brömme, L. Claisen, *Ber.*, 21, 1134 (1888)
7. J. Simpson, G. B. Porter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 1796 (1973)
8. K. Dey, J. K. Bhar, K. C. Ray, S. K. Sen, *J. Indian Chem. Soc.*, 52, 999 (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 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 Хемичког друштва Београд“ публикује ежесечно стaтје из области теоретичкој и прикладној хемии на енглишкoм, немецкoм, рускoм, сербско-хорватскoм и францускoм језицима. Рукописи стaтје просим направљати по слeдуюћeму адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. јакшик 550, 11001 Белград, Југославија.

Стоимост годoвoј подписке 50 доллaрoв США (или в лoбoј другoј конвертируемиој валути, по курсу). Оплата осуществљуеа се преу предприятие „ Југослоvensка књига“, почт. јакшик 36, 11001 Белград, Југославија.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

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

Rédacteur technique: STJEPAN P. 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. GAAL, S. KONČAR-
ĐURĐEVIĆ, L.J. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ
M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ,
V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

Editeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnegie, B. p. 462, YU-11001 Belgrade

САДРЖАЈ

*И. Гал и Џ. Силвермен: Растопи соли као материјали за чување топлотне енергије (Преглед)	381
*Р. Р. Аџић, Н. М. Марковић и А. В. Триковић: Реакција кисеоника на електродним површинама модификованим адатомима страних метала: Адатоми бизмута на злату	399
*М. Г. Пјешић и С. В. Менџус: Електрохемијске реакције растопа $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ на платинској електроди	411
*С. Р. Стојковић и С. В. Рибњикар: Експериментална провера једнакости инфрацрвених и раманских вибрационих фреквенција	417
А. Михајлов Дудуковић и М. Стевановић: Предсказивање термодинамичких величина равнотеже пара — течности једнокомпонентних система амодификацијама Redlich-Kwong-ове једначине стања	425
*Б. Д. Борђевић, А. Ж. Тасић, А. Н. Михајлов Дудуковић и С. Ђ. Јовановић: Примена Redlich-Kwong-ове једначине стања са температурно зависним параметрима на одређивање топлотних капацитета гасовитог амонијака и угљенмооксида	437
*Т. Ј. Јањић, Л. В. Пфендт и М. В. Пасуљ: Двофазни пуферски системи са тешко растворном киселином или базом као другом фазом	443
С. П. Шербановић, Б. Д. Борђевић, З. М. Којић и Д. К. Грозданић: Утицај различитог одређивања моларне запремине засићене чисте течности на прорачунавање изотермске равнотеже пара — течности система $\text{H}_2\text{S} - \text{C}_3\text{H}_8$ на 288,16К (Белешка)	451
*М. Лаћан, И. Сушник-Рибарски, Х. Цанић и Р. Чачић: Металохелати 1,6-ди(<i>p</i> -толил)-1,3,5,6-хексантетраона (Белешка)	455

*На страном језику

CONTENTS

I. Gal and J. Silverman: Molten salts as materials for thermal energy storage (Review)	381
R. R. Adžić, N. M. Marković, and A. V. Tripković: Oxygen reduction on electrode surfaces modified by metal adatoms: Bismuth adatoms on gold	399
M. G. Pješčić and S. V. Mentus: Electrochemical reactions of the $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ melt on a platinum electrode	411
S. R. Stojković and S. V. Ribnikar: On the equality of infrared and Raman frequencies. An experimental examination.	417
*A. Mihajlov Duduković and M. Stevanović: Determination of thermodynamic properties of one-component systems in vapour-liquid equilibrium by modified Redlich-Kwong equations of state	425
B. D. Dorđević, A. Ž. Tasić, A. N. Mihajlov Duduković, and S. Đ. Jovanović: Applicability of the Redlich-Kwong equation of state with temperature dependent parameters to the evaluation of heat capacities of gaseous ammonia and carbon monoxide	437
T. J. Janjić, L. V. Pfendt, and M. V. Pasulj: Two-phase buffer systems containing a sparingly soluble acid or base as the second phase	443
*S. R. Šerbanović, B. D. Dorđević, Z. M. Kojić, and D. K. Grozdanić: Influence of calculated molar volume of a pure saturated liquid on the isothermal vapour-liquid equilibrium predictions of the $\text{H}_2\text{S} - \text{C}_3\text{H}_8$ system at 288.16K (Note)	451
**M. Laćan, I. Sušnik-Rybarski, H. Džanić, and R. Čačić: Metal chelates of 1,6-di(<i>p</i> -tolyl)-1,3,4,6-hexanetetraona (Note)	455

*In Serbo-Croatian. **In German

Phys. Sci.
QD
1
5'77

GHDBAX 45 (11) 459—600 (1980)
YU-ISSN 0017—0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN

БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 45 VOLUME

СВЕСКА 11 NO

PHYSICAL SCIENCE

JUN 2 1981



1980

БЕОГРАД

Гласник Хемиској друштва Београд је гласило Српској хемиској друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитетској 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 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 600,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЕЈАН П. РАДИЋ

Савет редакције

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

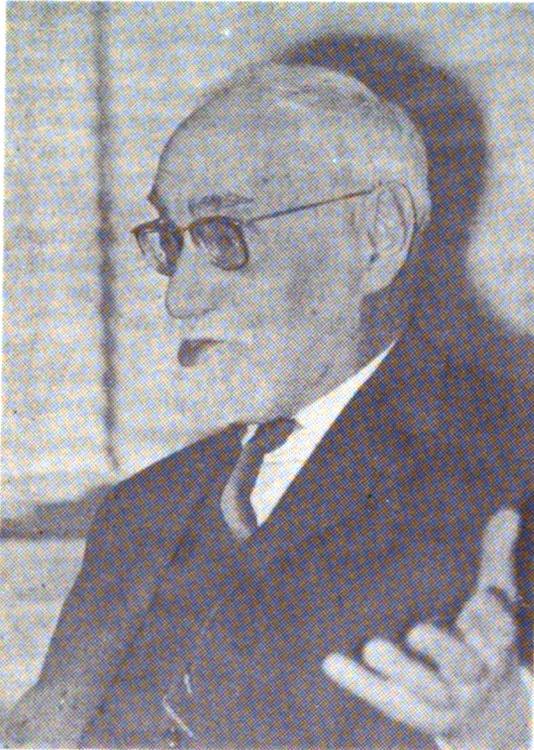
Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. БОРЂЕВИЋ, С. КОПЧАР-БУРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК,
М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ,
А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНИ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. БЕЛАП и В. ШЕЂЕЛАНОВИЋ

Издавач: Српско хемиско друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11001 Београд

ПОВОДОМ ДЕВЕДЕСЕТОГ РОЂЕНДАНА
ПРОФ. Др АЛЕКСАНДРА ЛЕКО

Српско хемијско друштво и Редакција Гласника хемијског друштва Београд су срећни да могу да упуте свом почасном председнику и дугогодишњем председнику Друштва, уреднику Гласника и Хемијског прегледа, срдачне честитке поводом деведесетог рођендана.



Рођен 7. децембра 1890. године у Београду у породици Др Марка Т. Леко, познатог хемичара и научног радника, проф. Леко је студирао хемију на Универзитету у Београду и Фрибуру, где је докторирао 1921. године. Од 1923. до 1960. године је био професор неорганске и органске хемије на Технолошком одсеку Техничког факултета одн. Технолошко-металуршком факултету у Београду. Дуже година после тога држао је наставу из неорганске хемије на постдипломским студијама. За свој рад добио је низ признања: Награда владе НР Србије поводом 7. јула 1948. године, Орден рада са црвеном заставом (1965), Вукова награда (1965), Титула почасног доктора Београдског универзитета (1975) и друга.

Професор Леко је посебно заслужан за развој Српског хемијског друштва. Као председник Друштва од 1946—1955. и главни уредник Гласника хемијског друштва Београд (1948—1955), а затим као почасни председник, он се увек осећао пре свега као активан члан Друштва, па је подстакао оснивање многих подружница и секција. У време када је био председник (1950) установљено је Саветовање хемичара С.Р.Србије, које данас представља већ традиционалан скуп хемичара, технолога и металурга. Професор Леко је покретач и дугогодишњи уредник стручног часописа Хемијски преглед. Његовој упорној борби може се захвалити што су оба часописа и по садржају и по опреми достигла данашњи ниво.

За све хемичаре и технологе који су били његови ученици или сарадници, професор Леко је био не само добар педагог, научни и друштвени радник, професор универзитета, већ пре свега човек који је разумевао ученике и сараднике и увек им се обраћао као пријатељ. Желео је да код ученика развије смисао за разумевање и да у погрешним одговорима ученика потражи прави одговор за себе. Упитан једном за поруку нашој младој генерацији он је рекао: „Ни једна млада генерација не воли савете, али ако већ морам да дам један од таквих савета, онда би то био савет да се при избору занимања руководе искључиво љубављу за струком, како би стварно посао који раде обављали из љубави и на срећу своју и своје околине“. Посвећујући се свом животном позиву, наш драги професор се и сам држао ове поруке.

ПРЕГЛЕД—REVUE

ТОК ХЕМИЈСКЕ РЕАКЦИЈЕ НА ПРИМЕРУ
МОНОМОЛЕКУЛСКИХ РЕАКЦИЈА

МИРЈАНА М. МЛАДЕНОВИЋ и СЛОБОДАНКА Р. ВЕЉКОВИЋ

*Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет Универзитета у Београду,
й. бр. 550, 11001 Београд*

(Примљено 2. октобра 1980)

Активирање молекула
Активирани комплекс
Хиперповрш потенцијалне енергије
Реакциона координата
Константа брзине мономолекулског процеса по TST
Модел активираних система
Slater-ов динамички модел
Rice-Ramsperger-Kassel-ов модел
Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus-ов модел
Новине у прилазу проблему хемијске реакције
Закључак

Веома важна категорија хемије и физичке хемије је хемијска промена, односно хемијска реакција. Молекул, динамички систем одређеног енергетског садржаја, може претрпети хемијску промену ако је за њу претходно припремљен. Наиме, свака хемијска реакција има своју енергију активирања, а која се дефинише као минимална (критична) енергија хемијске промене¹⁻³. Стога се мора упознати начин на који се молекул оспособљава за промену, а што подразумева енергетско обogaћење молекула. У општем случају, могуће су све пермутације енергетског садржаја, али је различита ефикасност прелаза између различитих степена слободе кретања реагујућих врста. За хемијску реакцију су најзначајније промене осцилаторне, а потом, и ротационе енергије⁴.

Сама анализа хемијске реакције захтева постављање модела реакције, који описује поступну промену енергетског састава реактаната, њихову интеракцију и прелаз у производе. Наиме, треба спознати физички механизам реакције (елементарне кораке реакције), тј. скуп енергетских и структурних промена од реактаната до производа, и поставити математички модел, којим је омогућен њен прорачун. Параметри модела треба да су засновани на особинама реалних хемијских система и да су одређиви и типични (тј. да дозвољавају систематизацију хемијских промена и реалну процену нових могућности у сличним системима).

У теоријско разматрање хемијских промена је уведена упрошћена класификација елементарних ступњева, од којих су најважнији бимолекулска асоцијација, мономолекулска дисоцијација и интрамолекулска трансформација. Ови елементарни кораци су нужни за разумевање сваке хемијске реакције, значи

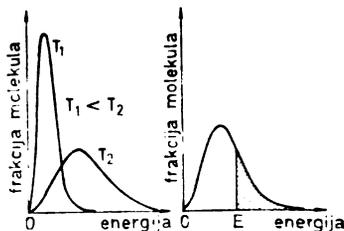
и мономолекулске. Како постојећи модели хемијских реакција усвајају прелазни облик у којем су здружени молекули реагујућих врста (сви молекули заједно симулирају један реагујући молекул), а за који је непосредно везана хемијска промена, значај анализе мономолекулских реакција је тим већи. На овај начин, мономолекулске реакције* могу пружити информације о трансформацији прелазног облика у производе хемијске промене. Стога је анализа проблема хемијских реакција на примеру мономолекулских реакција потпуно оправдана.

АКТИВИРАЊЕ МОЛЕКУЛА

Догађај хемијске промене условљен је настанком енергизираних молекула, и то оних чији је енергетски садржај E једнак или већи од одговарајуће граничне вредности E_0 , $E \geq E_0$. У овом раду молекули енергије $E \geq E_0$ дефинисани су као активирани молекули.

По Arrhenius-у су бинарни судари реагујућих молекула извор енергизације. Lindemann (1922. године) прорачунава сударе између молекула у мономолекулском процесу као извор активирања, сугеришући да се они одвијају по механизму јаким судара. Наиме, средња количина енергије пренета у појединачним јаким сударима је велика: $|\langle \Delta E \rangle| \gg k_B T$, где је k_B Boltzmann-ова константа, а T температура система^{7,8}. Према овом гледишту, већ активирани молекули после само једног судара прелазе у хемијски неинтересантне молекуле ($E < E_0$), и обратно. То значи да се активирани молекули добијају искључиво из неактивних стања реагујуће врсте, а чија је популација (по E) дата Boltzmann-овим законом расподеле на свим притисцима (у молекулском систему при равнотежи, број молекула енергије E_i је сразмеран Boltzmann-овом фактору $\exp(-E_i/k_B T)$, сл. 1.

Сл. 1. Boltzmann-ова расподела молекула по енергији. На вишим температурама крива је нижа и заобљенија, (лево). Истовремено све више молекула стиче енергију већу од термалне (фракција молекула енергије веће од E_0 дата графиком десно).



На овај начин молекули достижу сва, па и реактивна енергетска стања, истом брзином којом то чине у систему са Boltzmann-овом равнотежом у којом се не јавља реакција. Стога, усвајање постулата јаким судара редукује прорачун популације активираних молекула на статистичко-механичко израчунавање равнотежне популације молекула одређене енергије^{9a}. У механизму судара усвојена су још два постулата: 1) прелази из стања енергије $E < E_0$ у

* Дobar преглед развоја теоријских модела и експерименталне анализе мономолекулских реакција се налази у реф. 5 и 6. Корисни за проблем хемијске реакције, а тиме и мономолекулске, су и реферати са Симпозијума о садашњем стању кинетике елементарних гасних реакција: могућност предвиђања теорије и тачност мерења, обављени у J. Phys. Chem. Vol. 83, No. 1, (1979).

метастабилна стања $E \geq E_0$ нису праћени великим променама молекулских конфигурација (Franck-Condon-ова врста судара), 2) укупна учестаност судара, који доприносе преносу енергије између молекула, не зависи од тренутног молекулског енергетског садржаја.

Принципијелно, требало је објаснити две ствари. Прво, колико је могуће Arrhenius-ову идеју о активирању путем судара применити на све врсте реакција, а што повлачи и питање правилног приказа активирања у мономолекулској реакцији. Друго, како се може повезати идеја о активирању путем судара са преносом, расподелом и специфичним износом енергије активирања за сваку посматрану хемијску реакцију? Пошто је прихваћен статистички карактер свих појединачних промена, вероватноћа хемијске промене

$$dc/c = -k dt = P_{E_0}$$

одређена је статистичком вероватноћом популације молекула енергетског садржаја $E \geq E_0$ (c је концентрација, k константа брзине)¹⁰. Стога, ако је Z укупан број судара у секунди у јединици запремине на одређеној температури, константа брзине ма ког процеса се може идентификовати са

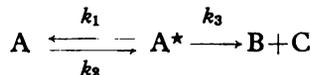
$$k = Z \exp(-E_0/RT)$$

(R је гасна константа), тј. Arrhenius-ов фактор фреквенције постаје учестаност судара

$$Z = 2^{1/2} (8\pi RT/N\mu)^{1/2} d^2 \quad (1)$$

(N је Avogadro-ов број, d дијаметар судара, μ редукована маса)¹⁻³.

Полазећи од динамичке равнотеже у активираним систему, у коме долази до мономолекулске реакције молекула А:



лако је нађен формални израз за брзину хемијске реакције¹⁻³:

$$k_{\text{exp}} = k_1 k_3 [A] / (k_2 [A] + k_3) \quad (2)$$

($[A]$ је концентрација молекула реагујуће врсте А), а што недвосмислено каже да су активирани молекули A^* енергетски обогаћени толико да одмах прелазе у производе В и С. Провера овог модела је могућа провером следећих односа:

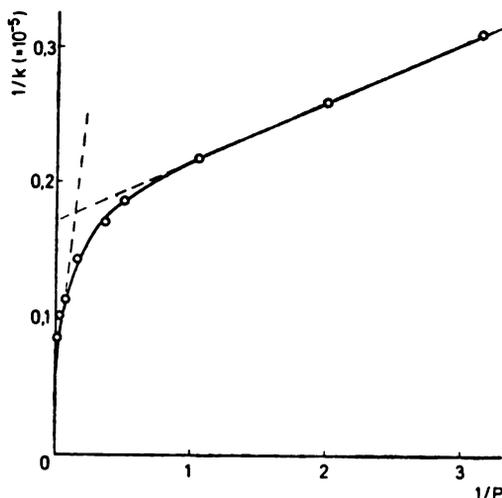
1) Константа брзине k_{exp} треба да падне на половину своје максималне вредности, $k_{\infty} = k_1 k_3 / k_2$, која се успоставља на високом притиску, при концентрацији $A_{1/2} = k_3 / k_2$. Пошто је могуће израчунати $k_1 = Z \exp(-E_1/RT)$ преко Z и експериментално одређено $E_0 \approx E_1$, онда се, преко познате вредности $k_{\infty \text{exp}}$, може проценити $A_{1/2} \approx k_{\infty \text{exp}} / k_1$.

2) Инверзна вредност константе брзине, $1/k_{\text{exp}}$, треба да линеарно зависи од $1/[A]$; одсечак на ординати је $1/k_{\infty}$.

У првом случају се није могла добити ни приближно прорачуната величина $A_{1/2}$. Тако је нпр. за разлагање $N_2O \rightarrow N_2 + O$ $A_{1/2 \text{теор}} = 4$, док је

$A_{1/2\text{exp}}=0,8$. За сложеније молекуле одступања су већа, нпр. за разлагање метилциклобутана на етилен и пропен $A_{1/2\text{teor}}=10^4$ и $A_{1/2\text{exp}}=10^{-6}$ (разлика је 10^{10})¹¹.

У другом случају, линеарна зависност $1/k_{\text{exp}}$ од $1/[A]$ брзо почиње да одступа од почетног правца, и праве линије, тако да је на мањим притисцима $k \gg k(\text{teor})$. То је показано на сл. 2.



Сл. 2. Реципрочна вредност константе брзине ($1/k=1/k_{\infty}+1/k_1A$) термалног разлагања азометана, $\text{CH}_3\text{NNCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$, на 563 K као функција инверзне вредности притиска према подацима из реф. 10а.

Очигледно је да прво одступање (за $A_{1,2}$) настаје због упрошћеног гледишта да је $k_1=Z\exp(-E_1/RT)$, а што одговара расподели енергије активирања на само два степена слободe: на трансляторно кретање молекула у судару или на једну осцилацију описану са два квадратна члана (потенцијалне и кинетичке енергије). Код већине молекула треба рачунати са присуством више осцилаторних (енергетски важних за дисоцијацију) нивоа. То је показао Hinshelwood, коригујући вредност за k_1 увођењем већег броја осцилатора ($s \geq 2$), тако да, за $E \gg RT$, k_1 постаје¹²

$$k_1 = Z [(E_1/RT)^{s-1}/(s-1)!] \exp(-E_1/RT) = Z_{E_1} \quad (3)$$

Константа брзине k_1 , дефинисана са (3), брзо расте са повећањем броја осцилатора s . Тако, нпр. за разлагање азометана на 563 K са $E_0=219,4$ kJ добијају се следеће вредности односа Z_{E_1}/Z

s	$(Z_{E_1}/Z) \cdot 10^{21}$
1	4,3
2	4750
5	870000
6	8160000
7	63800000

Значи, преласком са 2 на 14 квадратних чланова број активационих судара расте $6 \cdot 10^7$ пута. На основу теорије судара прорачунава се предекспоненцијални фактор A вредности $7,7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, али експеримент¹³ указује да је његова вредност $3,13 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$. разлика је 10^7 пута. Стога, укључујући већи број квадратних чланова у израчунавање k_1 , однос $k_\infty(\text{eksp})/k_1$, тј. $A_{1/2}$, постаје мањи, као што је нађено експериментално.

Одступање на сл. 2 се може објаснити неселективношћу Z_E у једн. (3), која не узима у обзир специфичне промене у основној расподели s активираних нивоа. Kassel-ово* гледиште је да ће се реакција десити ако је енергија E_0 локализована у виду одређене промене конфигурације молекула. Управо начин акумулације E_0 у једном степену слободе (у једној координати, једном квадратном члану) и однос према другим вероватним кретањима је суштина гледишта о разликама на сл. 2. На високим притисцима је могуће прорачунати вероватноћу обogaћења одређених активираних нивоа, P_a , на основу квантно-статистичких релација за дегенерацију осцилаторних нивоа¹⁵. У том случају, за $E \geq E_0$ добија се израз за P_a^E (вероватноћа да се од укупне енергије $E \geq E_0$ бар део E_0 расподели на оне осцилације које омогућавају дисоцијацију)

$$P_a^E = (1 - E_0/E)^{s-1} \quad (4)$$

Брзина разлагања се одређује по принципу стационарности¹⁻³. Нека молекули енергије E ($E \geq E_0$) образују класу A_E , а молекули са E_0 локализованом у дисоцијативном степену слободе класу В. Молекули класе В могу прећи у молекуле класе A_E и нека је фреквенција ових унутрашњих промена K . Претпоставимо да је брзина конверзије молекула класе В у молекуле класе A_E сразмерна броју молекула класе В и да је независна од вишка енергије у одређеном степену слободе, као и од E . Ако се успостави равнотежна расподела молекула класа A_E и В, брзина формирања молекула класе В из A_E је једнака брзини којом се молекули класе В враћају у класу A_E и која је сразмерна равнотежној популацији молекула класе В. Како сви молекули класе В могу да дисосују, брзина разлагања молекула класе A_E је сразмерна броју молекула класе В који се одржавају у равнотежи,

$$k_3 = K(1 - E_0/E)^{s-1}. \quad (5)$$

На овај начин, константа брзине дисоцијације k_3 , која одговара вероватноћи дисоцијације, расте са енергијом E , а тиме и k_{exp} постаје веће на већим E у изразу (2). Равнотежна расподела молекула класа A_E и В се остварује на високом притиску, и тада важи:

$$cdk_\infty = k_3[A^*] = c dW k_3, \quad (6)$$

где је c концентрација молекула А, а dW фракција активираних молекула енергије ($E, E+dE$)

$$dW = (E/RT)^{s-1} [\exp(-E/RT)/(s-1)!] (dE/RT). \quad (7)$$

* RRK (Rice, Ramsperger, Kassel)-теорија¹⁴⁻¹⁵

Ако се (5) и (7) уврсте у (6) и изврши интеграција по свим могућим енергијама активираних молекула добија се*:

$$k_{\infty} = K \exp(-E_0/RT). \quad (8)$$

Значи, директно из теоријског модела добија се константа брзине Arrhenius-овог облика. Из (8) следи: 1) да је минимум потребне енергије за дисоцијацију Arrhenius-ов параметар E_0 (идентификација критичне енергије E_0 са енергијом активирања $E_{a\infty}$ на високом притиску), и 2) да је фреквенција унутрашњег преноса енергије [а по једн. (5) за k_3] код молекула високе енергије еквивалентна Arrhenius-овом фактору, тј. $K=A$. Молекулски модел, који даје Arrhenius-ову осцилаторну фреквенцију, је квантни модел представљен скупом дегенерисаних осцилатора¹⁵. Полазећи од модела потпуно дегенерисаних осцилатора (сви осцилатори имају исту фреквенцију осциловања ν), Kassel¹⁵ израчунава, једнозначно, фреквенцију унутрашњих промена K , и налази

$$K = \nu \text{ (модел дегенерисаних осцилатора)} \quad (10)$$

Значи, ред величине предекспоненцијалног члана у Arrhenius-овом изразу брзине је 10^{12} — 10^{14} s⁻¹.

При мањим E ($\approx E_0$), као и при мањем Z , на нижим притисцима утрошак молекула са $E \gg E_0$ доводи до поремећаја динамичке равнотеже и Boltzmann-ове расподеле енергетски активираних нивоа¹⁶ (већи утрошак високо активираних, који се не могу одмах надокнадити), тако да се нагло осиромашује број реактујућих молекула¹¹. Самим тим и P_a^E , опада, па и k_3 и k_{exp} . Теорија јаких судара се мора поправити у том смислу, да би се добило важење једн. (8).

На основу ових разматрања се може, прво, осетити веома сложен проблем активирања молекула, при чему активирани молекули треба да реагују само из одређених конфигурација и, друго, може се оценити погодност промена код мономолекулских реакција за разумевање свих активираних процеса, јер је расподела енергије у сваком судару одлучујућа за цео процес. Зато се поступно прешло само за проучавање расподеле унутар активираних система ($E \geq E_0$), а не толико на активирање, нпр. сударима, из неактивираних врста. То се најбоље постиже анализом активираних комплекса**.

АКТИВИРАНИ КОМПЛЕКС^{17,18}

Активирани комплекс је карактеристична нуклеарна конфигурација, а која условљава настанак хемијске промене. На енергетском потенцијалном дијаграму активирани комплекс је увек екстрем позитивног превоја у свим степенима слободе, сем у оном који одговара прелазу преко енергетске баријере и где је превој негативан¹⁷. Значи, у комплексу је један осцилаторни степен слободе „замрзнут“ и замењен кретањем које се статистички третира као транслација. У физичкој слици, дуж одређеног правца (реакциона коорди-

* За јаке сударе, по једн. (2) $k_1/k_2 = \text{Boltzmann-ов фактор}$. Ако p (притисак) $\rightarrow \infty$, одн. $E \gg E_0$, по једн. (2) и (5) добија се: $k_{\text{exp}} = k_3 \exp(-E_1/RT) \Rightarrow K \exp(-E_1/RT) \approx k_{\infty}$ (9).

** Активирани комплекс је предмет анализе теорије прелазног стања — TST (енг. Transition State Theory)^{17,18}.

ната) систем има асиметричне осцилације код врха енергетске баријере, а коју тиме прелази у правцу рекомбинације или дисоцијације на производе.



Циљ ових промена је достизање области релативне стабилности, а која је придружена коначном стању.

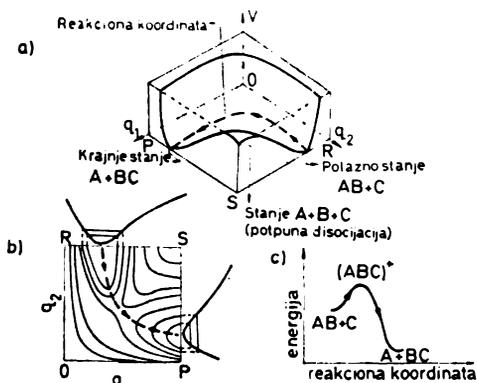
ХИПЕРПОВРШ ПОТЕНЦИЈАЛНЕ ЕНЕРГИЈЕ*

Активирани комплекс карактерише критична хиперповрш потенцијалне енергије. Прелази преко ове површи значе дисоцијацију критичне везе.

Потенцијална хиперповрш представља функцију потенцијалне енергије реактаната, који се из бесконачности приближавају, а потом раздвајају као различити производи. Пошто је везана за молекула у хемијској реакцији, разумљиво је да је потенцијална хиперповрш функција координата језгара. У систему центра масе, занемарујући ротације, молекула се представља са n независних унутрашњих координата q_1, q_2, \dots, q_n — ове координате су интер-атомска растојања или углови. Стога се потенцијална хиперповрш може дефинисати са

$$V = V(q_1, q_2, \dots, q_n)$$

где је V ордината у $(n+1)$ -димензији. Потенцијална хиперповрш зависи од сила интеракције атома (зависно од електронског стања, атоми се привлаче или одбијају). Потенцијалне површи различитих електронских стања чине систем хиперповрши. Занемарујући улогу електронског подсистема у хемијској промени, елементарни корак реакције се јавља у реакционом систему који остаје на истој потенцијалној површи. Ово су адијабатски процеси, адијабатски у односу на електронски подсистем, и карактерише их одржање квантних бројева. Потенцијална површ за троатомски реакциони систем дата је на сл. 3.



Сл. 3. Површ потенцијалне енергије за реакцију преноса атома: $AB + C \rightarrow A + BC$
 а) нацрт просторне расподеле, б) дво-
 димензионална пројекција, (одн.
 детаљи базе у сл. 3а) с) енергетски профил. (q_1 је растојање $A-B$, q_2 растојање $B-C$, а $V = V(q_1, q_2)$ потенцијална енергија посматраног система)

*Општа теорија заснована на примеру бимолекулских реакција

РЕАКЦИОНА КООРДИНАТА

Потенцијална хиперповрш има стабилну област са минимумом $V = 0$ у тачки одређеној са $q_1 = q_2 = \dots = q_n = 0$. Ова тачка је одвојена енергетском баријером од сличне тачке за производе реакције. Најнижа тачка баријере је „седло“: $Q_0(q_{10}, q_{20}, \dots, q_{n0})$ енергије $V = E_0$. Тачка Q_0 одговара дисоцијационој конфигурацији (најниже енергије: E_0). Значи, седло је гранична хиперповрш која стоји између реактаната и производа. Све дисоцијације се дешавају дуж пута у q -простору, и то дуж пута којим се прелази баријера у близини седла.

Кинетичка и потенцијална енергија молекула у генералисаним координатама су дате са

$$T' = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n a_{rs} \dot{q}_r \dot{q}_s / 2 \quad (a_{rs} = a_{sr}) \quad (11)$$

$$V = \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n b_{rs} q_r q_s / 2 \quad (b_{rs} = b_{sr}) \quad (12)$$

респективно, при чему је \dot{q}_i генералисана брзина, dq_i/dt . Коefицијенти a_{rs} и b_{rs} су одговарајући инерцијални фактор и константа силе кретања; за мале осцилације те су константе одређене равнотежном конфигурацијом.

Са минимумом у 0 и тачком нестабилне равнотеже Q_0 , потенцијална енергија не може бити квадратна функција координата q у целој области. У близини $V = 0$, потенцијална енергија је дата са (12), при чему је једн. (12) резултат Таулог-овог развоја функције потенцијалне енергије око тачке стабилне равнотеже (за мале осцилације). У близини седла, тј. тачке Q_0 , V је квадратна функција $(q_r - q_{r0})$ и дата је са

$$V = E_0 + \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n b_{rs} (q_r - q_{r0}) (q_s - q_{s0}) / 2.$$

С обзиром на карактеристике седла, могуће је променити базис ортогоналном трансформацијом

$$q_r - q_{r0} = \sum_{s=1}^n f_{rs} x_s. \quad (13)$$

Потенцијална енергија (12) у новом базису је облика

$$V = E_0 - b_1 x_1^2 / 2 + \sum_2^n \sum_{rs} b'_{rs} x_r x_s / 2.$$

Координата x_1 се назива реакциона координата и, у општем случају, није ни једна оригинална q -координата. Ако је нпр. једначина комплетне потенцијалне баријере (као хиперповрши у q -простору) облика

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_n) = 0, \quad (14)$$

тада се може изабрати x_1 облика

$$\eta \Phi(q_1, q_2, \dots, q_n) = 0.$$

Када тачка Q , која представља молекулу у фазном простору, лежи на хиперповрши (14), јавља се дисоцијација. Односно, дисоцијација се јавља тамо где се мења вредност x_1 са негативне на позитивну. Недисосована стања одговарају тачкама Q са $\eta < 0$, а дисосована тачкама Q са $\eta > 0$, тј. ова стања леже са различитих страна хиперповрши (14). Како је понашање тачке Q (тј. молекула) одређено тренутним стањем (q, \dot{q}) у одсуству спољашњих утицаја (нпр. судара), тачке Q , односно молекули њима представљени, деле се у две групе: на молекуле чије Q током кретања прелази површ (14) и на молекуле чије је η увек мање од нуле (значи, не прелазе преко површи (14) у правцу дисоцијације). Први су хемијски интересантни, а други неинтересантни молекули.

Кинетичка енергија је квадратна функција генералисаних брзина и на дискутованој хиперповрши узима облик

$$T' = \sum_{r=1}^n m \dot{q}_r^2 / 2.$$

Ортогнална трансформација (13) даје сличан облик за седло

$$T' = m \sum_{s=1}^n \dot{x}_s^2 / 2.$$

Последњи израз омогућава анализу молекула у хемијској реакцији као честице која клиза по потенцијалној површи. Овај третман хемијске реакције среће се у теорији прелазног стања^{17,18}.

Треба подвући неке значајне одредбе реакционе координате. Прво, она се не може поистоветити ни са једном унутрашњом координатом, q_i . Друго, пошто молекулу реагује као целина, на њу могу да упливишу сва могућа кретања молекула, али у физичкој слици реакције кретање, одлучујуће за хемијску промену, јавља се у виду асиметричног мода*. Усвајајући статистички третман реакције, тј. постулирајући равнотежу између полазних молекула и активираниог комплекса, прелаз активираниог комплекса у производе и његов повратак у реактанте се посматрају као подједнако вероватни догађаји. Стога, задржавајући се у области равнотежне статистике, чини се и прихватљивим постулат „1/2—1/2“ (којим се и одређује „расподела“ активираниог комплекса на производе и реактанте), тј. Еуриг-ов постулат којим се каже да је кретање дуж реакционе координате translација (пошто дуж одређеног правца translација има два могућа смера који су подједнако вероватни)^{17,18}. Ова претпоставка је полазни постулат теорије прелазног стања.

КОНСТАНТА БРЗИНЕ МОНОМОЛЕКУЛСКОГ ПРОЦЕСА ПО TST

Како постоји одређена вероватноћа успостављања критичне конфигурације (активираниог комплекса) и фреквенција преласка из ове конфигурације у производе, константа брзине k_∞ је дефинисана са

$$k_\infty = P_0 v / 2, \quad (\text{Peltzer-ова једначина}) \quad (15)$$

* Нормални мод је чисто хармонијска осцилација система као целине.

где је P_0 густина вероватноће координате x_1 у $x_1=0$ (дисоцијациона баријера), а v средња брзина. Уобичајно је дуж реакционе координате изабрати произвољно малу област у интервалу $(-\delta, 0)$, а која се назива прелазно стање — ту област запоседа активирани комплекс. Сви активирани комплекси немају исту брзину, те не прелазе преко баријере у истом тренутку. Зато се дефинише средње време живота активираних комплекса, τ , и (15) прелази у

$$k_\infty = P_0 \delta / 2\tau. \quad (16)$$

Израз (16) интерпретира $P_0 \delta / 2$ као релативан број активираних комплекса који дисосују (фактор $1/2$), те омогућава запис константе брзине на високом притиску преко партиционих функција (пошто се равнотежни услови приказују односом партиционих функција), тј.

$$k_\infty = (k_B T / h) (Q^+ / Q) \exp(-E_0 / k_B T) \quad (17)$$

при чему је Q статистичка сума молекула A , а Q^+ активираниог комплекса, (h је Planck-ова константа). Како се молекул и активирани комплекс разликују по садржају нормалног мода дисоцијације, број осцилаторних степени слободe¹⁻³ присутних у Q^+ је $3n-7$, а у Q : $3n-6$. Пошто су ротационе функције и осцилаторне фреквенције реактанта и активираниог комплекса слични за већину мономолекулских реакција (док је сума стања за један осцилаторни степен слободe реда величине 1), предекспоненцијални члан се редукује на $k_B T / h$, тј. теорија предвиђа фактор A реда величине 10^{13} s^{-1} . Ово је у сагласности са неким експерименталним резултатима.

Концепт активираниог комплекса се доста често користи у интерпретацији реакционих брзина. Но, његове могућности предвиђања су донекле ограничене, пре свега због непознавања прелазног стања¹⁹.

МОДЕЛИ АКТИВИРАНИХ СИСТЕМА

Између реактанта и производа мора постојати нека унутрашња корелација, наметнута бар атомским саставом или енергетским садржајем. Формално дата, хемијска реакција носи собом одређени детерминизам, а који је евидентан у њеној стехиометрији. Овај детерминизам је последица инхерентних својстава реакционог система, а која су предмет анализе. Тако, статистички модели, поред корелације концентрација, укључују и корелацију енергетских нивоа. При томе, RRK теорија постулира равнотежну расподелу стања полазног и активираниог молекула, док RRKM* теорија проширује ту равнотежу и на активирани комплекс (у реакционом систему се остварују две равнотежне расподеле). Из мноштва могућих конфигурација активираниог молекула, статистички модели „извлаче“ једну одређену врсту конфигурација (са енергијом E_0 локализованом у реакционој координати) и њој приписују могућност непосредне хемијске промене. Значи, реакциони систем је принуђен да узме један одређени облик постојања који је хемијски занимљив. Значајну анализу ове принуде је дао Slater у свом динамичком моделу хемијске реакције.

* Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus-ова теорија активираниог комплекса.

SLATER-ОВ ДИНАМИЧКИ МОДЕЛ²⁰

Slater постулира да реакција следи достизање одређене вредности q у одређеној координати, нпр. q_1 . Управо када q_1 достигне велику вредност, независно од q_2, \dots, q_n , успоставља се критична конфигурација која је услов дисоцијације. Вредност q се достиже фазним усаглашавањем нормалних осцилација.

У својој анализи хемијске реакције, Slater посматра колективно кретање атома молекула (наиме, све оно што се дешава са једном везом није независно од других веза). Кретање компонената унутар молекула као целине описују нормалне координате Q_1, Q_2, \dots, Q_n . Координата Q_i описује i -ти нормални мод, одн. нормалну осцилацију енергије E_i и фреквенције ν_i . А да би се динамичко стање молекула дало преко $Q_i (i=1, 2, \dots, n)$, погодно је извршити регуларну трансформацију са унутрашњих на нормалне координате²¹ (која важи за мале осцилације око равнотежних положаја):

$$q_r = \sum_{i=1}^n \alpha_{ri} Q_i = \sum_{i=1}^n \alpha_{ri} E_i^{1/2} \cos 2\pi(\nu_i t + \psi_i).$$

На овај начин, свако интератомско растојање (или угао) постаје линеарна комбинација свих колективних кретања атома молекула око равнотежних положаја. Амплитудни фактор α_{ri} даје удео i -те нормалне координате (нормалног мода) у унутрашњој координати q_r (вези атома представљеној координатом q_r). Амплитуде ($\alpha_{ri} E_i^{1/2}$) и фазе (ψ_i) нормалних координата одређене су последњим сударом* и остају непромењене до следећег судара (ако се дисоцијација не деси пре тога).

Преласком на Q -координате, кинетичка и потенцијална енергија, једн. (11) и (12), трансформишу се у суме чисто квадратних чланова:

$$T' = \sum_{i=1}^n \dot{Q}_i^2 / \lambda_i \quad V = \sum_{i=1}^n Q_i^2,$$

тако да је енергија i -тог мода (одн. нормалног осциловања)

$$E_i = T'_i + V_i = \dot{Q}_i^2 / \lambda_i + Q_i^2,$$

где је $\lambda_i = \omega_i^2 = (2\pi\nu_i)^2$, ω_i је кружна, а ν_i обична фреквенција осцилација.

На овај начин, енергија молекула $E (= \sum_{i=1}^n E_i)$ потпуно је сепарабилна на енергије n нормалних осцилација (нормалне осцилације не измењују енергију и E је сума чисто квадратних чланова). Ово су карактеристике линеарног хармонијског осцилатора.

Посматрајући молекул као чисто хармонијски систем, Slater дефинише фреквенцију осциловања координате q_1 као средњу фреквенцију свих фреквенција ν_i нормалних осцилација, тј.

* Ако се промена унутрашње енергије молекула постиже при томе.

$$\bar{\nu} = \left[\sum_{i=1}^n \alpha_{1i}^2 \lambda_i^2 / \sum_{i=1}^n \alpha_{1i}^2 \right]^{1/2} \quad (18)$$

Slater показује важење следећих релација:

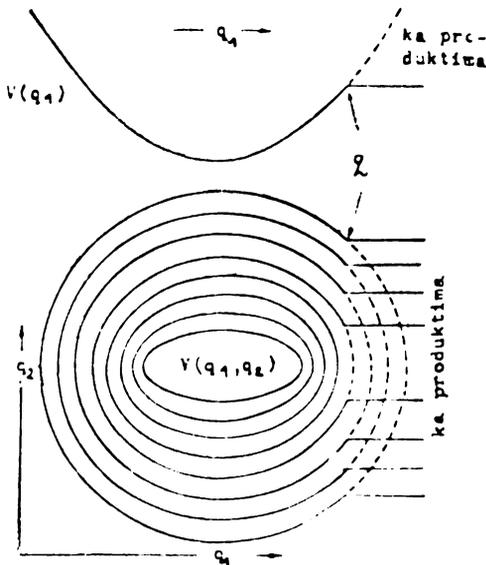
$$\sum_{i=1}^n \alpha_{1i}^2 = 2B_{11}/B \quad \text{и} \quad \sum_{i=1}^n \alpha_{1i}^2 \lambda_i = 2A_{11}/A,$$

где је A детерминанта кинетичке матрице (образоване коефицијентима a_{rs} из једн. (11)), B детерминанта потенцијалне матрице (образоване коефицијентима b_{rs} из једн. (12)), A_{11} и B_{11} су одговарајући кофактори. Последња релација је значајна, јер експлицитно садржи постулат реверзибилитета између молекула и активираног комплекса. Наиме, A_{11} и B_{11} представљају динамички систем у коме је q_1 принуђено да буде 0 и који осцилује са фреквенцијама $\nu'_2, \nu'_3, \dots, \nu'_n$. Стога, израз (18) прелази у

$$\bar{\nu} = \nu_1 \nu_2 \dots \nu_n / \nu'_2 \dots \nu'_n, \quad (19)$$

Средња фреквенција, са којом сума хармонијских осцилација расте у дату вредност q , одговара вероватноћи постизања критичне (дисоцијационе) конфигурације.

Део молекула са енергетским садржајем (E_1, E_2, \dots, E_n), а који реагују у јединици времена, може се изједначити са средњом фреквенцијом L са којом координата q_1 достиже критичну вредност q , пошто прелази преко критичне величине $q_1 = q$ значе дисоцијацију, сл. 4.



Сл. 4. Једнодимензионални модел реакционе координате у Slater-овом моделу (горе). Дводимензионална пројекција хиперповрши потенцијалне енергије мономолекулске реакције по Slater-у (доле).

Укупан број прелаза преко критичне хиперповрши у јединици времена Slater израчунава преко функције $q_1 - q$, и то преко њене фазно средње фреквенције нула

$$L = \int_0^1 \dots \int_0^1 G(\tau, \psi_1, \dots, \psi_n) d\psi_1, \dots, d\psi_n / 2\tau \quad (20)$$

и њене асимптотске фреквенције нула

$$L' = \lim_{\tau \rightarrow \infty} G(\tau, \psi_1, \dots, \psi_n) / 2\tau$$

при чему је $G(\tau, \psi_1, \dots, \psi_n)$ број нула функције $q_1 - q$ у времену $0 \leq t \leq \tau$, члан $(1/2)$ одваја горње прелазе критичне хиперповрши $q_1 = q$. Пошто су, за линеарно независне фреквенције $\nu_i (i=1, \dots, n)$, све расподеле почетних фаза подједнако вероватне у дугом интервалу времена, утицај фаза нестаје и L' постаје једнако L . Стога је за линеарно независне фреквенције погодније користити L' .

Енергетско стање молекула мењају судари. Пре судара довољно енергије није коректно расподељено на различита осцилаторна кретања, q_1 не достиже q и реакција се не јавља. После судара, а којим долази до активирања реагујућих молекула, крива прелази линију $q_1 = q$ неколико пута. Стога, молекули, чије q_1 може достићи q , јесу хемијски интересантни и за њих важи

$$\sum_{i=1}^n |\alpha_{1i}| E_i^{1/2} \geq q. \quad (21)$$

По Slater-у, израз (21) је јаснија спецификација интересантних стања од захтева за минимумом енергије, E_0 . Ако енергије E_{10}, \dots, E_{n0} задовољавају неједнакост (21), а $E = \sum E_i$ има минималну вредност, тада мора постојати расподела енергије (22) да би се у нормалним осцилацијама могло растегнути q_1 до q .

$$E_{i0} = q^2 \alpha_{1i}^2 / \alpha^4 \quad (\alpha^2 = \sum_{i=1}^n \alpha_{1i}^2). \quad (22)$$

У противном се реакција не јавља, иако молекул има енергију E_0 .

Ако молекул енергије E_i у i -том моду ($i=1, \dots, n$) задовољава неједнакост (21), специфична брзина дисоцијације молекула, $k(E_1, \dots, E_n)$, је вероватноћа достизања q по координати q_1 у јединици времена. За линеарно независне фреквенције, а на основу дефиниције L и L' , добија се

$$k(E_1, \dots, E_n) = L'. \quad (23)$$

Последњи израз даје брзину реаговања молекула у одређеној енергетској области. На високом притиску, онај део од c укупног броја молекула, који садржи енергију у опсегу $(E_i, E_i + dE_i)$ у i -том моду ($i=1, \dots, n$), је

$$c(k_B T)^{-n} \exp(-E/k_B T) dE_1 \dots dE_n \quad (E = \sum_{i=1}^n E_i). \quad (24)$$

Укупна брзина реаговања је сума производа одређене фракције молекула, (24), и њихове брзине реаговања, (23), у одређеној енергетској области, при чему се сумирање врши преко свих нивоа енергије интересантних молекула: $k_{\infty} = -(1/c) (dc/dt)$. Одатле је

$$k_{\infty} = \int_0^{\infty} \dots \int_0^{\infty} L' \exp(-E/k_B T) dE_1 \dots dE_n / (k_B T)^n. \quad (25)$$

Користећи се резултатима Кас-а²⁰ за L :

$$L = (2\pi)^{-1} \int_0^{\infty} \dots \int_0^{\infty} d\psi_1 \dots d\psi_n \int_0^{\infty} \cos\{x[q_1(0) - q]\} |\dot{q}_1(0)| dx$$

Slater решава интеграл (25) и добија, уз дефиницију v по једн. (18),:

$$k_{\infty} = v \exp(-E_0/k_B T) \quad (26)$$

Добијени резултат Arrhenius-овог облика указује да се константа брзине моно-молекулског процеса при високом притиску може добити на бази стварне фреквенције осцилација (којом се достиже дисоцијациона конфигурација), када се користи (њена) дефиниција по једн. (19). С друге стране, укупна константа брзине молекула одређене унутрашње енергије добија се као средња вредност фреквенције нула датих једн. (20) по енергетском садржају конфигурација које могу садржати енергију конфигурације са реакционом координатом:

$$k_E = \int \dots \int L dE_1 \dots dE_n / \int \dots \int dE_1 \dots dE_n = v [(E - E_0)/E]^{n-1} \text{ за } E \geq E_0. \quad (27)$$

Број степени слободе n одређује број нормалних координата које доприносе вишку енергије у оној хемијској вези која се кида. Треба још подвући да је k_E средња специфична брзина реаговања молекула енергије E , пошто израчунавање у (27) укључује и оне области енергије за које је $L=0$. Стога је прихватљива релација аналогна Kassel-овом изразу у једн. (10):

$$\lim_{E \rightarrow \infty} k_E = v$$

а којом се средња специфична брзина реаговања k_E високоенергизованих молекула изједначаје са средњом фреквенцијом осциловања координате q_1 .

Потребно је још подвући да се L односи на одређен молекул, а v , k_{∞} и k_E су потпуно одређени само као статистичке величине.

Ако концентрација c молекула А, који подлеже мономолекулској реакцији, није врло велика, смањење концентрације c изазвано дисоцијацијом не сме се више занемаривати, те равнотежна популација W_r молекула енергије E_r није више она која постоји у недисосованом гасу при истој температури. Популација активираних молекула се одређује преко постулата динамичког стационарног стања, а који усваја ефективно сталну концентрацију A^* . Наиме,

Онолико колико се молекула изгуби дисоцијацијом и деенергизационим сударима, толико се добије активацијом. Ако је k_r константа брзине хемијске промене молекула енергије E_r , а w колизиона фреквенција енергетског преноса, преко овог постулата, популација активираних молекула је

$$g_r = [w/(w + k_r)] W_r.$$

Како је укупан број дисоцијација у секунди $c \sum g_r k_r$, константа брзине мономолекулског процеса је

$$k = \sum w k_r W_r / (w + k_r). \quad (28)$$

Идентификујући dW са W_r и L' са k_r , Slater даје базичну општу константу брзине за хармонијски модел

$$k = \int w L' dW_r / (w + L') \quad (29)$$

а где је dW дато са (24). Интеграција у (29) је, преко $dE_1 \dots dE_n$, интеграција по свим интересантним стањима у једн. (21).

У области између високог и ниског притиска, у анализу хемијске реакције се морају укључити и проблеми у вези са преносом енергије, локацијом критичне конфигурације, расподелом времена живота активираних врста итд. Ова сложеност проблема реакције отежава њен тачан прорачун — потешкоће су, пре свега, математичке природе. У циљу њиховог превазилажења, у пракси су се најпре користиле једноструко редуковане карактеристичне криве мономолекулских реакција (k/k_∞ као функција притиска или концентрације), а које су редуковане са k_∞ . Тако, Slater долази до следеће релације, која је слична једноставној релацији Kassel-a¹⁵:

$$(k/k_\infty)_n = I_{(n-1)/2}(\theta) \quad (30)$$

а где је

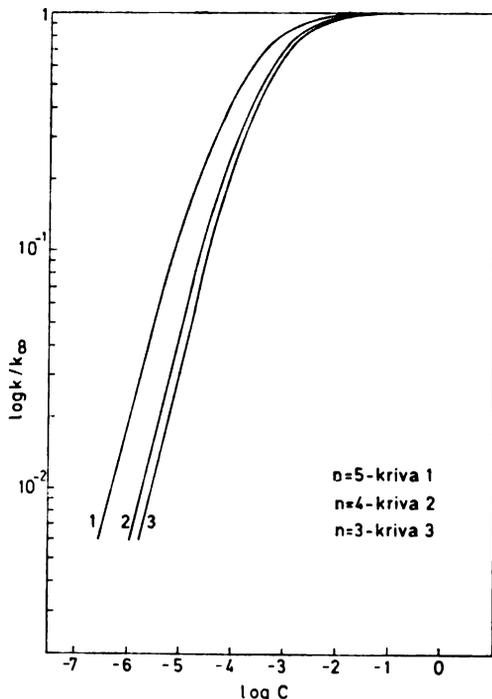
$$k = v e^{-b} I_m(\theta) ; b = E_0/k_B T$$

$$I_m(\theta) = (1/m!) \int_0^\infty [x^m e^{-x} dx / (1+x^{m\theta-1})]$$

$$\theta = (w/v) f_n b^{(n-1)/2} ; f_n = \Gamma\left(\frac{1}{2}n + \frac{1}{2}\right) (4\pi)^{(n-1)/2} \mu_1 \dots \mu_n$$

$$\mu_i = \alpha_{1i} / (\sum \alpha_{ii}^2)^{1/2}$$

(Γ је гама функција, па важи $\Gamma(m) = m!$ за целобројно m). У реф. 20 су дате неке табличне вредности I_m као функције од θ . Користећи се овим подацима, прорачунате су вредности k/k_∞ за NO_2Cl на 455 K за различите вредности n (број нормалних координата), сл. 5. Број нормалних осцилација утиче на положај криве према апсциси на сл. 5 — што је нижа вредност n , при вишим концентрацијама се достиже гранична вредност константе брзине. Овај утицај n на k је очигитији за сложеније молекуле, као што је дато у реф. 20.



Сл. 5. Утицај броја n на положај редуковане карактеристичне криве у Slater-овом моделу за реакцију $\text{NO}_2 + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{Cl}$ на 455 K. Криве су прорачунате за $n=3, 4, 5$ према подацима из реф. 20.

Најзад, треба истаћи неке значајне резултате Slater-овог класично-механичког приступа проблему мономолекулске реакције.

1) Релација (18) дефинише ν као средњу фреквенцију. Значи, пред-експоненцијални члан је реда величине $10^{12}-10^{14} \text{ s}^{-1}$ према (26). Овај закључак је у сагласности са експерименталним подацима.

2) Експеримент је указао да молекули већег енергетског садржаја брже реагују. Са овим је у сагласности резултат (27).

3) Slater даје начин израчунавања фреквенције ν и указује да се она може прорачунати из особина нормалног молекула.

Али, Slater прихвата исте конформације облика непосредно пре реаковања и молекула у миру. Значи, он усваја ентропију активирања врло мале вредности*. Међутим, експеримент⁹ је указао да су A -фактори неколико мономолекулских реакција ван области $10^{12}-10^{14} \text{ s}^{-1}$. Slater-ов модел не може објаснити мале факторе A , јер изгледа немогуће да L падне испод средње вредности по времену. С друге стране, молекули, који реагују са већим фактором A , изгледа да нису слични моделу хармонијског осцилатора, одн. јавља се утицај расподеле фаза одмах по судару.

Усвајајући споре интрамолекулске преносе енергије (тј. одсуство слободног протока енергије), Slater је претпоставио хармонијски облик потенцијалне енергије. Међутим, веза, која ће се раскинути, улази у област у којој

* У термодинамичком третману⁴, фактору A одговара $(k_B T/h) \exp(\Delta S^+/R)$, где је ΔS^+ ентропија активирања. Стога, присутно ΔS^+ може променити предекспоненцијални члан.

је анхармоничност знатна бар неколико пута пре него што се раскине. У току овог кретања пре дисоцијације и друге везе ће се растегнути до тачке у којој се анхармоничност не може занемарити. Стога, реална хемијска ситуација (са дегенерисаним осцилаторима) не може се адекватно објаснити потпуно сепарабилним кретањима реагујућих врста.

Премда Slater-ова теорија не даје добре резултате за константе брзине реакција испод 100 bar, она се мора проучавати због разумевања динамике молекула у хемијским променама, а што је омогућено анализом дистрибуције нула функције $q_1 - q$.

RICE-RAMSPERGER-KASSEL-ОВ МОДЕЛ (RRK)^{14,15}

RRK модел анализира проблем хемијске реакције статистичко-механички укључујући само корелацију полазног и активираниог молекула. У овом прилазу, молекулски систем се представља са s слабо спрегнутих осцилатора. Посматрана анхармоничност утиче на константу брзине реакције (повећава је преко повећања броја енергетских нивоа, тј. броја активираних молекула) и омогућава спонтани пренос енергије унутар молекула. Тако, j -то енергетско стање ($E = jh\nu$) молекула са s еквивалентних осцилатора (исте фреквенције осциловања ν) се може остварити на $d_j = (j+s-1)!/j!(s-1)!$ начина. (Ова дегенерација енергетских нивоа се експлицитно користи и у RRKM моделу.) Ако је енергетски праг реакције $E_0 = mh\nu$, вероватноћа P_m^j локализације бар m од j кваната у моду дисоцијације је

$$P_m^j = \frac{(j-m+s-1)! j!}{(j-m)!(j+s-1)!} \xrightarrow{j, m \gg s} (1-j/m)^{s-1}$$

Израз десно одговара једн. (4). Премда присутно спрезање осцилатора условљава анхармонијски облик потенцијалне енергије (занемарујући пертурбацију узроковану овим спрезањем), посматрани модел развија енергију система по базисним функцијама хармонијског осцилатора.

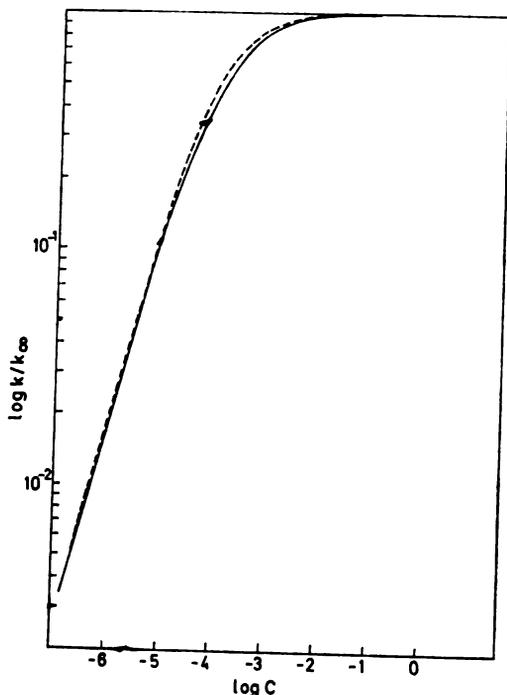
На бази разматрања на стр. 465 и 466, Kassel¹⁵ поставља доста рано следећу релацију*:

$$\frac{k}{k_\infty} = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty \frac{x^{s-1} \exp(-x)}{1 + \frac{k_\infty \exp(B)}{w} \left(\frac{x}{x+B}\right)^{s-1}} dx \quad (31)$$

где су уведене смене $B = E_0/k_B T$ и $x = (E - E_0)/k_B T$. Овај израз је познат као Kassel-ов интеграл. У Slater-овом динамичком моделу, изразу (31) одговара (30). Параметар s из (31) је број осцилатора који учествују у реакцији и њему одговара параметар n из (30). Због постојеће сличности једн. (30) и (31), редукована крива $\log(k/k_\infty) = f(\log p)$ у Kassel-овом моделу има исти облик као у Slater-овом ако је²² $n-1 = m = 2s-1$, премда се, у општем случају, ове

* Полазећи од постулата динамичког стационарног стања (стр. 474) $Zc^2 dW = Zcdc^* + k_3 dc^*$ (Z је дато једн. (1)), c^* је концентрација активираних молекула, уз претпоставку да је $K \approx Z$ (стр. 466), једн.(31) се лако изводи.

криве не поклапају. Ова одступања су последица усвојених постулата, стр. 465 и 471. Доста добро слагање Kassel-ове и Slater-ове редуковане криве добијено је за релативно прост молекул NO_2Cl на 455 K, сл. 6.



Сл. 6. Поређење Kassel-ове (— — —) и Slater-ове (—) редуковане криве за дисоцијацију NO_2Cl на 455 K.

Slater-ов модел хемијске реакције омогућава прорачун основних молекулских параметара и то из особина полазног молекула; експериментално се одређује само енергија активирања. Међутим, у RRK третману потребно је експериментално одредити и фактор фреквенције A , а на основу експерименталних података и изабрати вредност параметра s која даје потребно слагање прорачунатих и измерених кривих. Ово слагање се постиже при неком ефективном броју s , а који је мањи или једнак укупном броју осцилатора молекула. Предузимани су покушаји коришћења основног израза Kassel-ове теорије (31) у интерпретацији експерименталних података^{23,24}. Као прилично погодна за тумачење кинетичких података мономолекулских реакција показала се редукована општа константа брзина првог реда k , а која се интерполира између граничних константи брзина првог реда: k_0 (дефинисана у области ниског притиска) и k_∞ (дефинисана у области високог притиска). Како (31) зависи од s и B , задовољавајућа апроксимација овог интеграла се може добити ако се користе два ефективна параметра²³: s_k и B_k , и то таква да се у граничним случајевима високог и ниског притиска добију правилни резултати, тј.

$$\lim_{w \rightarrow \infty} (k/k_\infty) = 1 \quad \text{и} \quad \lim_{w \rightarrow 0} (k/k_\infty) = k_0/k_\infty.$$

Константе брзине k_0 и k_∞ одређују се експериментално или теоријски.

Kassel-ови параметри s_k и B_k се могу фиксирати преко граничних константи брзине k_0 и k_∞ , и то тако да се математички облик интеграла (31) одржи, а да k_0 и k_∞ имају коректну активациону енергију*. Пошто је активациона енергија на високом притиску дата са

$$E_{a\infty} = -k_B \delta \ln k_\infty / \delta(1/T)$$

преко (17) следи

$$\begin{aligned} E_{a\infty} &= E_0 - k_B \delta \ln(k_B T Q^+) / \delta(1/T) + k_B \delta \ln Q / \delta(1/T) = \\ &= E_0 + s_k k_B T - U_{\text{int}} = E_0 + s_k k_B T - s_{\text{ef}} k_B T \end{aligned} \quad (32)$$

где су Q и Q^+ партиционе функције врста A и A^+ , респективно, а U_{int} средња осцилаторна енергија реагујућих молекула. Из једн. (32) следи

$$s_k = s_{\text{ef}} + (E_{a\infty} - E_0) / k_B T.$$

Последњи израз даје добар а priori одређен ефективан број осцилатора, и то преко s_{ef} , који се може израчунати, и мерљивог $E_{a\infty} - E_s$. Пошто је s_k фиксирано, B_k треба изабрати тако да и k_0 има одређену активациону енергију. Овај параметар се израчунава преко густине стања $\rho(E)$ активираних молекула енергије E , а коју је сада погодно дати у следећем облику

$$\rho(E) = \rho(E_0) [1 + (E - E_0) / k_B T B_k] s_k^{-1} \quad (33)$$

При нижим концентрацијама једн. (28) прелази у

$$k_0 = w \Sigma W_r \quad (34)$$

а где су сумом обухваћена сва интересантна стања молекула. Заменом суме са интегралом и коришћењем једн. (33), израз (34) прелази у

$$k_0 = w \rho(E_0) k_B T \exp(-E_0 / k_B T) F(s_k, B_k) / Q \quad (35)$$

$$F(s_k, B_k) = \int_0^\infty (B_k + x)^{(s_k-1)} \exp(-x) dx / B_k^{(s_k-1)}. \quad (36)$$

Релација (35) је изведена преношењем постулата јаким судара и на област ниских концентрација. С друге стране, како се за већину молекула k_0 не може измерити, у теоријској анализи хемијских реакција погодно је одредити однос $\rho(E) / \rho(E_0)$. Хармонијска густина осцилаторних стања се добро апроксимира Whitten-Rabinovitch-евим изразом²⁵

$$\rho_{\text{osc, harm}}(E) = [E_0 + a(E) E_z]^{s-1} / (s-1)! \prod_{i=1}^s h \nu_i$$

где је E_z нула енергија s осцилатора, а $a(E)$ корекциони фактор. Дефинишимо нови параметар B' са

$$B' = [E_0 + a(E_0) E_z] / k_B T.$$

Коришћењем Whitten-Rabinovitch-еве апроксимације, однос густина стања енергија E и E_0 постаје

$$\frac{\rho(E)}{\rho(E_0)} \approx \frac{1}{B'^{s-1}} \left(B' + \frac{E - E_0}{k_B T} \right)^{s-1} \quad (37)$$

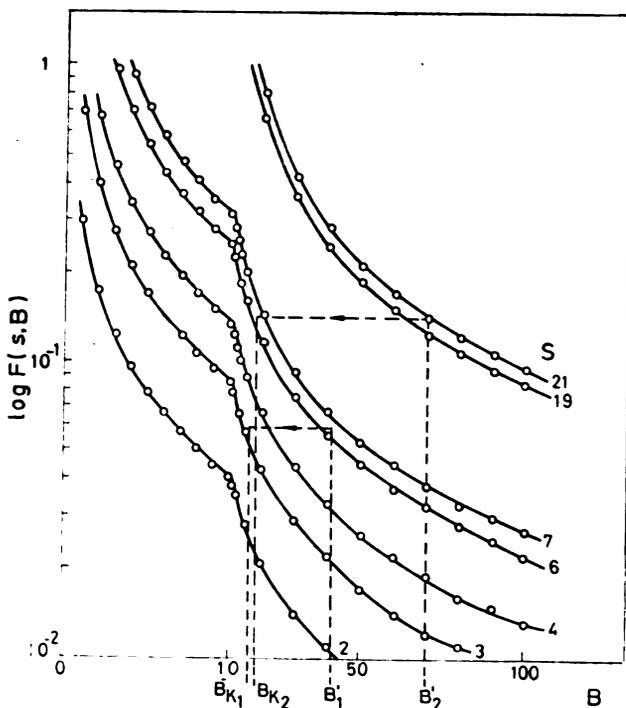
* Промена енергије активирања са концентрацијом се налази преко Tolman-ове теореме (реф. 20, стр. 38).

Преко (33), (36) и (37) лако се долази до следеће једнакости

$$F(s_k, B_k) = F(s, B')$$

а којом се прорачунава параметар B_k преко тачног броја осцилатора s , бездимензионалне енергије активирања B' и фиксираних ефективних броја s_k и то преко таблице дате у реф. 23 или графички, сл. 7.

На овај начин једн. (31) постаје $k/k_\infty = f(s_k, B_k, k_0/k_\infty)$.



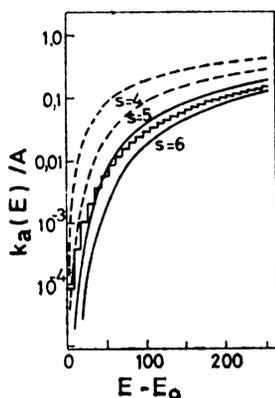
Сл. 7. Интеграл $F(s, B)$ као функција параметра B . Наведени су примери одређивања $B_k \approx 16$ из $B' \approx 41$, $s \approx 6,5$ и $s_k \approx 3,1$ (дисоцијација NO_2Cl на 455 K) и одређивања $B_k \approx 18$ из $B' \approx 70$, $s \approx 21$ и $s_k \approx 6,2$ (изомеризација C_3H_6 на 728 K).

Ове двоструко редуковане криве су осетљиве на особености система и то својим обликом; оне прилично добро репродукују прости системи.

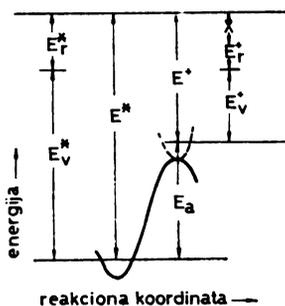
Изложени метод даје прилично задовољавајући поступак теоријског одређивања параметара потребних за решење интеграла (31). Тако се, на неки начин, превазилази она *ad hoc* зависност теоријске анализе хемијске реакције у RRK моделу од експеримента, а која је нужна ако нису прорачунати s_k и B_k .

Ефективни број осцилатора s_k је обично мањи од броја молекулских осцилација — пошто су осцилације пре квантне него класичне по својој природи, све оне нису ексцитоване и молекул реагује као мањи него што то јесте. Погледајмо сл. 8 конструисану на бази познатих података ^{8,26,27}. Класичне криве су прорачунате за $s=4, 5, 6$, а квантна за $s=6$ (молекул NO_2Cl има 12 степени слободе, од којих је 6 осцилаторних). Класична крива $s=6$ је веома

близу квантне криве при вишим енергијама, што указује да су квантни ефекти мање важни при овим условима. При нижим енергијама, квантној кривој $s=6$ одговара класична крива $s=4$. Ово јасно указује да при нижим енергијама молекула јаче истиче квантно понашање својих осцилација. Стога се у „средњем“ понашању молекула свих енергија (у статистички највероватнијем понашању), реакциони систем „исказује“ као систем s_k осцилатора. Према реф. 23, за дисоцијацију NO_2Cl на 455 K $s_k=3,1$, а за изомеризацију циклопропана на 728 K $s_k=6,2$. Међутим, доследна анализа хемијске реакције мора ићи преко квантно-механичког третмана унутрашњег кретања молекула, пошто он обезбеђује анализу свих облика кретања и њихове улоге у измени енергије у активираним молекулу.



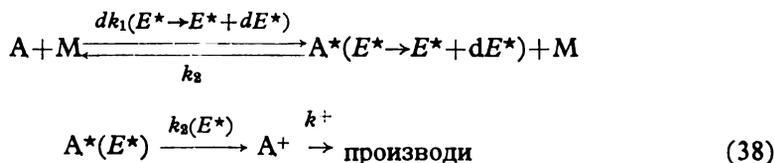
Сл. 8. Kassel-ове криве за дисоцијацију NO_2Cl . Глатке криве су прорачунате класично за $s=4, 5, 6$; степеничаста крива ($s=6$) је одређена квантно-механички.



Сл. 9. Енергетски дијаграм мономолекуларне реакције. Активирани молекул енергије E^* образује активирани комплекс енергије E^+ , разлика $(E^* - E^+)$ је критична енергија реакције E_0 .

RICE-RAMSPERGER-KASSEL-MARCUS-ОВ (RRKM) МОДЕЛ^{28,29}

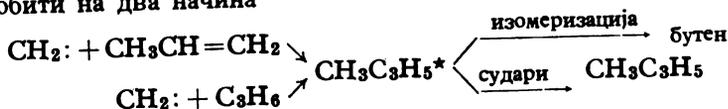
Marcus и Rice су реформулисали RRK теорију на основу квантне механике и теорије прелазног стања, постулирајући реакциони механизам који експлицитно узима у обзир конверзију активираних молекула у активирани комплекс³⁰:



Добијени активирани молекул не трпи непосредно хемијску промену. Наиме, у малом интервалу енергије постоји много квантних стања A^* , међу којима је веома мало оних са дистрибуцијом енергије, тј. са конфигурацијом, која може прећи у продукте. Но, хемијска промена се не јавља ни онда када је достигнуто једно од тих релативно ретких квантних стања, пошто фазе осцилација, које учествују у реакцији, нису корелиране. Стога, сваки активирани

молекула има своје време живота током којег се деактивира или трпи хемијску промену. Насупрот активираним молекулима, активирани комплекс карактерише конфигурација која непосредно прелази у продукте и нема одређено време живота. Управо у овом подвлачењу разлике (и њено анализирање) између опште ексцитованог молекула A^* и специфично ексцитованог молекула A^{*+} (са довољно локализоване енергије у одређеном степену слободе) је значајан допринос RRKM теорије.

Између осцилаторних степена слободе активираних молекула врши се брзи интрамолекуларни пренос енергије по RRKM теорији. Насупрот овом моделу, Slater је развио модел хармонијских осцилатора, не прихватајући слободан проток енергије — једном локализована енергија остаје у осцилаторном моду заробљена. Међутим, зна се да анхармоничност узрокује дегенерацију почетног кретања са брзим преносом енергије из једног у други мод, тј. она спреже осцилаторе. На тај начин, претпоставка слободног протока енергије у RRK и RRKM моделу чини се разумном, пошто су хемијски интересантне осцилације дегенерисане. С друге стране, и последњи експерименти указују на исправност овог постулата³¹. Тако су нпр. Bultler и Kistiakowsky посматрали изомеризацију метилциклопропана. Ексцитовани метилциклопропан се може добити на два начина



при чему су почетне дистрибуције енергије различите. Производ изомеризације $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_5$ је бутен и он се јавља све дотле док се активирани молекула не стабилизује сударима. Фракција бутена не зависи од начина добијања активираних молекула. Ово указује да се врши потпуна прерасподела енергије у молекулу A^* пре саме хемијске промене. Тако нешто је могуће само ако постоји слободан проток енергије. Генерално, резултат унутрашњег прегруписавања енергије је промена (38). У овој прерасподели енергије не учествују нулте осцилаторне енергије врста A^* и A^+ , као и енергије везе која ће се раскинути. Нека је преостали део енергије активираних молекула E^* , а комплекса E^+ . Разлика E_a је константна, и једнака је јачини везе која се кида. Значи, E_a је критична енергија реакције (сл. 9).

Пошто су k_1 и k_a функције енергије, израз (2) мора бити замењен интегралом^{*,28}:

$$k_{\text{exp}} = - \frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt} \int_{E^*=E_0}^{\infty} \frac{k_a(E^*) dk_1(E^* \rightarrow E^* + dE^*) / k_2}{1 + k_a(E^*) / k[M]} \quad (39)$$

Сагласно статистичкој механици, $dk_1(E^* \rightarrow E^* + dE^*) / k_2$ је фракција активираних молекула енергије у интервалу $(E^*, E^* + dE^*)$ и једнак је односу статистичке суме активираних молекула дате енергије и молекуларне статистичке суме која укључује све хемијски активне степене слободе, Q_2 . Статистичка сума активираних молекула је облика $(\sum d^* i) \exp(-E^*/k_B T)$, где је $\sum d^* i$ број квантних стања у посматраном малом интервалу енергије. Тако, за *cis*-2-бутен густина

* Пошто се, применом методе стационарних концентрација на постулирани реакциони механизам, налази константа брзине за A^* са енергијом $(E, E + \delta E)$ облика $\delta k_{\text{exp}} = [k_a(E) (\delta k_1 / k_2) (E \rightarrow E + dE)] / \{1 + k_a(E) / k_2 [M]\}$, укупна константа брзине, као сума доприноса елементарних енергетских области, биће (39).

енергетских нивоа при E^* блиској критичној енергији реакције ($E_0=263 \text{ kJ}^{32}$) је 10^8 стања/kJ, тј. у малим интервалима енергије (10^{-4}J) број стања се мења са енергијом као непрекидна функција. Ова замена степеничaste функције Σd_i (d_i је дегенерација i -тог нивоа) са непрекидном функцијом расподеле узрокована је усвојеним (а у реалним хемијским системима постојећим) ан-хармонијским изразом потенцијалне енергије — проширење енергетских нивоа доводи до њиховог преклапања и континуалне промене броја стања. Стога је могућ следећи запис

$$dk_1(E^* \rightarrow E^* + dE^*)/k_2 = N^*(E^*) \exp(-E^*/k_B T) dE^*/Q_2 \quad (40)$$

где је $N^*(E^*)$ густина стања са енергијом блиском E^* .

У (39) треба одредити и $k_a(E^*)$, тј. константу брзине образовања A^+ из A^* . Метода стационарних концентрација, $d[A^+]/dt=0$, даје

$$k_a(E^*) = k^+[A^+]/2[A^*]$$

Фактор (1/2) одваја оне комплексе који прелазе у продукте. Последњи израз је сагласан Еуџинг-овом постулату (TST, стр. 469). Значи, усваја се равнотежна дистрибуција енергетских нивоа врста A^* и A^+ . Пошто A^+ и A^* имају исту укупну енергију, однос њихових концентрација при равнотежи се редукује на однос $\Sigma d^+_i/\Sigma d^*_i$, тј. при високој укупној енергији (пошто су тада растојања између нивоа мала) на $N^+(E^+)/N^*(E^*)$. Но, обично је само неколико квантних стања A^+ , која се могу остварити из датог A^* у виду различитих могућих расподела енергије између реакционе координате (x) и осцилаторних и ротационих степена слободe (E^+_{vr}) активираниог комплекса. Наиме текућа енергија активираниог комплекса је мања од текуће енергије A^* , те су, осцилаторна кретања A^+ много мање ексцитована. Стога, насупротив непрекидној функцији расподеле стања A^* , број стања A^+ се мора прорачунавати квантно-механички (утицај квантизације).

Анализирајући распад A^+ на производе као кретање честице у кутији²⁸, Магнус израчунава $k_2(E^*)$ облика

$$k_2(E^*) = \sum_{E^+_{vr}=0}^{E^+} P(E^+_{vr})/hN^*(E^*) \quad (41)$$

при чему је $\Sigma P(E^+_{vr})$ број осцилаторно-ротационих стања A^+ .

Степени слободe A^* могу се поделити на: 1) адијабатске, који током реакције не мењају квантно стање, 2) неактивне, који учествују у интрамолекулском преносу енергије тек када A^* пређе у A^+ и 3) активне, који доприносе енергијом вези која се кида без икаквих рестрикција.

Магнус и Рисе сугеришу да се молекул у хемијској реакцији може посматрати као елипсоид по облику, а формирање A^+ одговараће растезању елипсоида дуж главне осе²⁸. На овај начин, један ротациони степен слободe тежи да остане инваријантан током реакције, тако да ангуларном моменту молекула доприносе само друга два ротациона степена слободe. Ове две ротације доприносе вези која се кида само центрифугалном енергијом, а одржање укупног ангуларног момента молекула током реакције оставља их (приближно) у непромењеном квантном стању. Стога, слободан проток енергије наилази на ротациону (центрифугалну) баријеру. Даље је сугерисано да ро-

тације не измењују енергију са увек активним осцилаторним степенима слободe. Да подвучемо, увек адијабатске ротације молекула као целине утичу на енергију и то променом момената инерције A^* и A^+ ; та енергија иде обично у друге степене слободe молекула и као таква мора утицати на $k_a(E^*)$. Ротациони допринос реакционој брзини је у члану Q_1^+/Q_1 (Q_1^+ и Q_1 су статистичке суме адијабатских степена слободe активираниог комплекса и молекула, респективно), а којим се коригује израз (41)³³.

Погледајмо реакцију $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$. Било који од четири водоника се може откинути; критична енергија и брзина реакције су у сва четири случаја исте — значи, постоје четири, кинетички еквивалентна пута реакције. Укупан број таквих путева одређује статистички множител реакције L^+ . Како већи број начина реализације повећава вероватноћу догађаја, L^+ мора кориговати израз (41).

Коначно, преко (40) и (41), израз (39) даје

$$k_{\text{exp}} = \frac{L^+ Q_1^+}{h Q_1 Q_2} \int_{E^*=E_0}^{\infty} \frac{[\Sigma P(E_{\text{vr}}^+)] \exp(-E^*/k_B T) dE^*}{1 + k_a(E^*)/k_2[M]} \quad (42)$$

За област високих притисака, (42) даје добро познату релацију теорије TST

$$k_{\infty} = L^+ (k_B T/h) (Q_1^+ Q_2^+ / Q_1 Q_2) \exp(-E_0/k_B T)$$

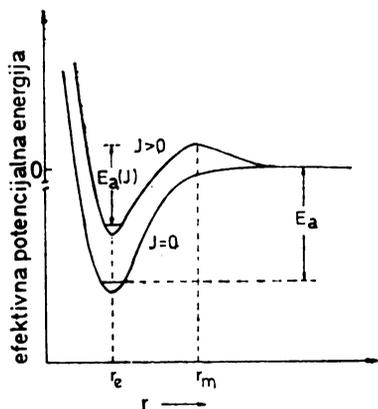
при чему је Q_2^+ статистичка сума свих активних степена слободe у A^+ . Овај резултат се и очекује, пошто на високом притиску хемијска реакција не утиче на Boltzmann-ову расподелу стања. Поред осцилација, активни степени слободe могу бити и унутрашње ротације. Тако, на пример, у анализу разлагања C_2H_6 треба укључити и унутрашње ротације CH_3 -група око $\text{C}-\text{C}$ везе. Прелази из анти-перипланарне у син-перипланарну конформацију етана праћени су енергетском баријером од 12 kJ/mol. Но, понекад је могуће у првој апроксимацији посматрати унутрашње ротације молекула као слободне (енергетска баријера се занемарује). Ово присуство унутрашњих ротација у молекулу се мора узети у обзир у укупној статистичкој суми, јер оне смањују укупан број ротационих степена слободe.

Пошто се реагујући молекул не мења драстично током активације ($Q_1^+ Q_2^+ / Q_1 Q_2 \approx 1$), ред величине предекспоненцијалног фактора одређује $k_B T/h \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Но, нађене су и реакције мањег и већег A_{∞} . Тако, нпр. у области температуре 420—535 K константа брзине изомеризације циклопропана у пропен дата је са^{34a}

$$\log k_{\infty} (\text{s}^{-1}) = 15,45 - 65,6/2,3RT$$

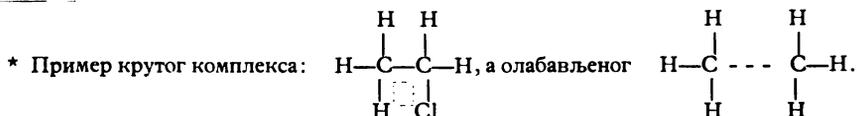
тј. $A_{\infty} = 10^{15,45} \text{ s}^{-1}$. У поређењу са реагујућим молекулом, активирани комплекс, који карактерише лабавија структура, има већу густину стања, $Q^+ > Q$, те је A_{∞} веће. С друге стране, реакције циклизације олефина и полиолефина карактерише фактор $A_{\infty} \approx 10^{10} \text{ s}^{-134b}$, а који је последица цикличног активираниог комплекса. Управо промена броја ротационих степена слободe при образовању активираниог комплекса у могућности је да објасни аномално високе или ниске факторе A . Тако се активирани комплекси у мономолекулској

реакцији деле на круте и олабављене*. Разлика између почетног молекула и крутог активираниог комплекса постоји у једном степену слободне, тј. осцилаторни мод (или мод унутрашње ротације) се замењује транслацијом (види стр. 466). На овај начин, крути активирани комплекс нема ниједну нову унутрашњу ротацију. Wiederg⁶ је указао да се природа комплекса може одредити преко реакције рекомбинације насталих продуката мономолекулске дисоцијације и њене енергије активирања. Ако за рекомбинацију постоји потенцијална баријера, активирани комплекс настаје премештањем атома или групе атома обично посредством цикличне конфигурације. Стога је висока енергија активирања рекомбинације карактеристика крутог комплекса. С друге стране, олабављени активирани комплекс карактерише повећање броја унутрашњих ротација — обично осцилација савијања прелази у ротацију. Стога, у реверсној реакцији настали фрагменти немају неку привилеговану оријентацију (ниска енергија активирања). Слободно ротирајући фрагменти могу образовати активирани комплекс без повећања своје потенцијалне енергије, а на такав начин да неке од њихових слободних ротација постају унутрашње ротације комплекса. Зато потенцијалној енергији привлачења треба додати центрифугалну енергију, а која узрокује појаву избочине, сл. 10. Положај избочине одређује положај активираниог комплекса, r_m . Пошто је центрифугална енергија функција ротационог квантног броја J , r_m јако зависи од J .



Сл. 10. Енергетски дијаграм реакције за чију реверсну реакцију не постоји баријера. Положај активираниог комплекса r_m зависи од ротационог стања J .

На основу постављеног механизма реакције, RRKM третман се не може спровести ако се не познаје структура активираниог комплекса. Да би се поставиле геометријска и хемијска структура комплекса, потребно је размотрити улогу ротација у интрамолекулском преносу енергије (нпр. реф. 35) и одредити (пре проценити) моменте инерције и фреквенције комплекса. Пошто се не могу добити експериментални подаци о комплексу, користе се приближне методе. Процена фреквенција комплекса је могућа на основу аналогних структура нормалних молекула и слободних радикала³⁶. Подаци о комплексу се могу добити и емпиријским релацијама, које корелирају константу силе (F),



дужину (R) и ред (n) везе, нпр. Pauling-ова релација: $R = R_e - 0,6 \log n$ [R_e је дужина једногубе ($n=1$) везе] и Badger-ово правило: $R_e = a - b_l \log F$ (a и b су константе карактеристичне за једну серију веза)⁹. Но, и поред свега овог, избор активираниог комплекса је доста произвољан.

Решити проблем реакције, ако је постукиран модел комплекса, значи решити интеграл (42). Дати интеграл се не може наћи аналитички, већ апроксимативно или компјутерском обрадом података³⁷. Најважнији податак, потребан за решење интеграла (42), је тачна сума стања. Но, и тачна сума стања се не може добити аналитички у доследном квантно-механичком третману (један од понуђених алгоритама: Beyer-Swinehart-ов алгоритам³⁸). Међутим, предложено је неколико приближних израза за прорачун осцилаторних стања: класично³⁹ по Marcus-Rice-у⁴⁰ по Whitten-Rabinovitch-у²⁵

$$W(E_v) \frac{E_v^s}{s! \Pi h\nu_l} \quad \frac{(E_v + E_z)^s}{s! \Pi h\nu_l} \quad \frac{(E_v + E_z)^s}{s! \Pi h\nu_l} \quad (43)$$

$$N(E_v) \frac{E_v^{s-1}}{(s-1)! h\nu_l} \quad \frac{(E_v + E_z)^{s-1}}{(s-1)! \Pi h\nu_l} \quad \frac{(E_v + aE_z)^{s-1}}{(s-1)! \Pi h\nu_l} \quad (44)$$

где је $W(E_v) = \sum_{E=0}^{E_v} P(E)$ сума стања, $N(E) = dW(E)/dE$ густина енергетских

стања, а E_z , одређена са $\sum_{i=1}^s h\nu_i/2$, је нулта енергија осцилатора. Корекциони

члан a ($0 \leq a \leq 1$) је дефинисан да

$$a = 1 - \beta \omega(E') \quad \text{при} \quad E' = E_v/E_z$$

Модификовани параметар дисперзије фреквенција β дат је са

$$\beta = \frac{s-1}{s} \cdot \frac{\langle v^2 \rangle}{\langle v \rangle^2}$$

($\langle \dots \rangle$ је запис средње вредности). Функција $\omega(E')$ је доста тачно описана са

$$(0,1 < E' < 1,0) \quad 1/\omega = 5,00E' + 2,73E'^{0,5} + 3,51$$

$$(1,0 < E' < 8,0) \quad \ln \omega = -2,4191 E'^{0,25}$$

Користећи једн. (43) и (44), прорачуната је сума стања за молекулу NO_2Cl као функција $E' = E_v/E_z$ и прорачун је дат следећом таблицом I.

ТАБЛИЦА I. Сума стања $W(E_v) = \sum_{E=0}^{E_v} P(E)$ молекула NO_2Cl као функција $E_v = E/E_z$

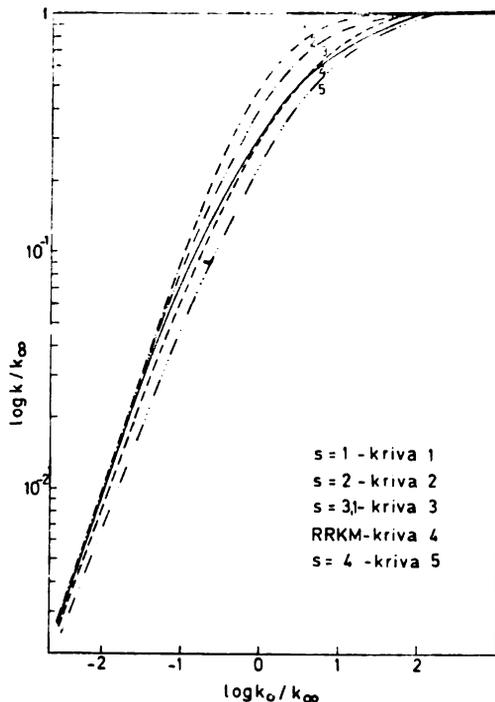
($E_z = 311$ кЈ) прорачуната различитим методама*

E^6	класично	по Marcus-Rice-у	по Whitten-Rabinovitch-у
1	$0,25 \cdot 10^8$	$1,62 \cdot 10^8$	$1,10 \cdot 10^8$
2	$0,16 \cdot 10^8$	$1,84 \cdot 10^8$	$1,63 \cdot 10^8$
3	$1,84 \cdot 10^8$	$10,36 \cdot 10^8$	$9,69 \cdot 10^8$
6	$1,18 \cdot 10^{11}$	$2,98 \cdot 10^{11}$	$2,91 \cdot 10^{11}$
9	$1,34 \cdot 10^{12}$	$2,53 \cdot 10^{12}$	$2,50 \cdot 10^{12}$
10	$2,53 \cdot 10^{12}$	$4,48 \cdot 10^{12}$	$4,44 \cdot 10^{12}$

* Користићени су следећи таласни бројеви: 1293, 794, 651, 16835, 367 и 411 cm^{-1} , реф. 27.

Полукласична апроксимација Whitten-Rabinovitch-а даје релативно добро слагање прорачунате суме стања и њене егзактне вредности. То се може погледати на примеру циклопропана⁴¹. При вишим енергијама резултат Whitten-Rabinovitch-евог прорачуна незнатно одступа од стварне вредности (при $E_v=210$ kJ/mol одступање је 0,5%). Овај резултат је сагласан принципу кореспонденције. Међутим, при нижим енергијама грешка је већа (и при $E_v=42$ kJ/mol одступање је знатно: 10,6%). Ово указује на утицај квантизације. Осцилације високих фреквенција се не могу побудити при нижим енергијама. Пошто тада ови енергетски нивои не учествују у расподели, број начина расподеле енергије је смањен. Међутим, класични третман суме стања укључује и те нивое, те је прорачунато $W(E_v)$ веће од своје тачне вредности.

Овај утицај квантизације узимају у обзир Rice и Ramsperger претпостављајући да је само енергија ограниченог броја класичних осцилатора од значаја за прикупљање енергије у реакционој координати. Међутим, Kassel узима у обзир велики број осцилатора исте, и то средње, фреквенције. RRKM теорија у анализу укључује све осцилаторне степене слободе молекула. Овај полазни став RRKM теорије је физички потпуно оправдан. Наиме, молекул



Сл. 11. Поређење Hinshelwood-ове ($s=1$), Kassel-ових и RRKM редукованих карактеристичних кривих за дисоцијацију NO_2Cl на 455 К.

улази у хемијску реакцију као целина, и као целина трпи хемијску промену. Сваки осцилатор молекула има своју својствену фреквенцију осциловања; да ли ће сви осцилаторни нивои молекула бити побуђени (или не), то зависи од процеса активирања. Однос RRKM, Hinshelwood-ове и Kassel-ове анализе реакције дисоцијације NO_2Cl дат је следећом сл. 11.

Kassel-ове криве су овде прорачунате графичком интеграцијом за различити број осцилатора. RRKM крива (према подацима из реф. 42) прекрива изванредно

број Kassel-ових кривих, но, најближа јој је редукована Kassel-ова крива прорачуната за $s=3,1$ (при $V_k=16$).*

RRKM теорија проширује статистички модел хемијских реакција укључујући: 1) све осцилаторне степене слободe полазног молекула, 2) егзактни (реални) број стања, тј. густину енергетских нивоа, 3) нулту енергију реактаната и активiranог комплекса, 4) ротације и 5) детаљнији модел у прорачуну константе брзине прелаза A^* у A^+ . Поред постулиране равнотеже полазних и активираних молекула, она укључује и равнотежу активираних молекула и активираних комплекса. Односно, процес $A^* \rightarrow A^+$ је одређен само статистичким законима: статистичка законитост одређује и дистрибуцију времена живота τ активираних молекула⁴⁴. Последица постулиране равнотеже између A^* и A^+ је принцип неодређености⁴⁵ облика

$$\tau_E \delta E = h \quad (45)$$

(у изразу фигурише h , а не \hbar). Тамо где ова релација важи, сваки дискретни ниво помаже дисоцијацију преко области δE , тј. сваки ниво је проширен. Ако постоји више начина расподеле енергије E^+ , време живота активiranог комплекса је краће, а преко (45) нивои су више проширени и могу се преклопити (ово се увек дешава у реагујућем молекулу). Ова анхармоничност је одговорна за пренос енергије са једног на други квази-нормални мод, и преко повећања броја енергетских нивоа, условљава повећање броја активираних молекула.

Ако је време између судара кратко, нема шансе да се изврши пренос енергије са једног на други осцилатор (случај високог притиска). Но, ако је притисак такав да је временски интервал између судара реда величине средњег времена живота активiranог молекула одређене енергије, анхармоничност долази до изражаја. Али, на овај начин се не може сагледати узрок повећања броја ефективних степена слободe на нижим притисцима. Једно је тачно. Док је хармонијска поставка константе брзине на високом притиску потпуно тачна, стриктна хармоничност се не може усвојити на ниским притисцима. Такође, не може се усвојити да на велика растезања критичне везе не утичу квази-нормална кретања. Наиме, неки хармонијски молекули не могу дисосовати иако поседују довољно енергије, док сви одговарајући анхармонијски могу. Управо неадекватност описа типичног анхармонијског кретања преко хармонијске апроксимације указује на потребу развоја нелинеарних теорија.

На крају треба подвући да је примена RRKM теорије у интерпретацији мономолекулских реакција ограничена правилним избором активiranог комплекса, одн. величином L^+Q^+/Q . Наиме, пошто слагање прорачунатих величина k_∞ и k/k_∞ са експерименталним подацима није још увек добро, оне се усаглашавају грубим апроксимацијама у погледу (модела) активiranог комплекса. При томе се користе колизини и термодинамички модел (варијације Z и ΔS^+)¹⁻⁶.

Очигледно је да се горе наведене нејасноће у погледу RRKM (и RRK) теорије морају савладати не би ли се постигла поузданост модела активiranог комплекса.

* У литератури, као предмет анализе, може се наћи поређење посматраних модела мономолекулских реакција. RRK и RRKM теорије се пореде у реф. 24 и 32. Полазећи од новог Slater-овог прилаза проблему реакције, у реф. 43 се пореде TST, Kassel-ова и Slater-ова теорија.

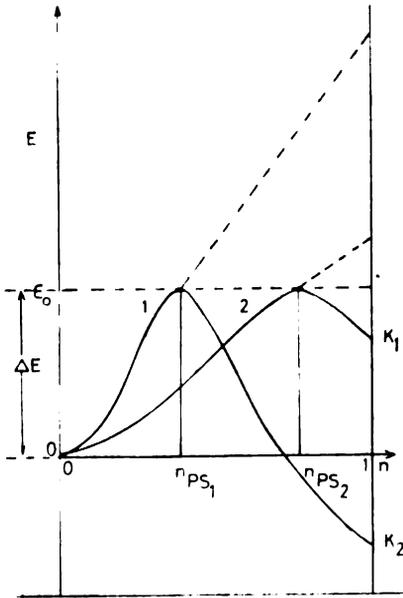
НОВИНЕ У ПРИЛАЗУ ПРОБЛЕМУ ХЕМИЈСКЕ РЕАКЦИЈЕ

У формалном приказу, хемијска реакција се може дефинисати као скуп енергетских и структурних промена, које омогућавају прелаз из почетне конфигурације (из једног својственог стања реактаната), преко низа континуираних промена интернуклеарних растојања, у крајњу конфигурацију (својствено стање продуката). Ове промене, инициране спољашњим ефектима (нпр. сударима), су последица унутрашње корелације реактаната и продуката, и оне одређују реакциони пут посматраног система.

Теоријска анализа хемијске реакције је могућа ако је постављен физички механизам реакције и ако је понуђен математички модел њеног прорачуна. Ове услове задовољавају само две теорије: теорија судара (СТ-Collision Theory^{42, 46,47}) и теорија апсолутних реакционих брзина, тј. теорија прелазног стања (стр. 466—470). Упоредиће ове две теорије указује да је TST општија од СТ. По TST, крајњи „циљ“ активiranог молекула је образовање активiranог комплекса, који претходи продуктима. Активирани комплекс, постулирани ентитет на реакционом путу, карактерише одређена конфигурација, а која се успоставља као резултат прерасподеле енергије $E - E_0$ уз локализацију енергије E_0 у хемијски најзначајнијем облику кретања. Утицај енергетске разлике $E - E_0$ на брзину хемијске реакције анализирају посматрани модели. На тај начин је пажња посматраних модела сконцентрисана на први део реакционог пута, тј. на пут од почетне до интермедијерне конфигурације (тј. до активiranог комплекса), при чему се хемијска промена посматра као спонтани процес, који се тренутно дешава.

Корелација реактаната и производа намеће одређени карактер хемијској реакцији. Стога, теоријски модели морају садржати експлицитно неки одређени реакциони пут, који ће манифестовати природу те везе. Међутим, инсистирање на транслацији као одлучујућем кретању у трансформацији интермедијерне конфигурације чини посматране моделе предетерминисаним. Оваква поставка модела је последица запостављања улоге производа у свеукупном току хемијске реакције. А због постојећег спрега веза полазних и крајњих једињења, и производи могу утицати на ток и брзину реакције. Ако се реакција одвија преко основног стања активiranог комплекса (претпоставка посматраних модела), у геометријској слици њена трајекторија се у потпуности идентификује са путем минималне енергије. Но, вероватније је претпоставити, због мале унутрашње кинетичке енергије активiranог комплекса (тј. прелазног стања), (стр. 483), да је посматрана трајекторија у близини пута минималне енергије. Ова претпоставка омогућава раздвајање кретања дуж трајекторије на кретање дуж пута минималне енергије (реакциона координата) и на ортогоналне осцилације. На овај начин, различити облици кретања се могу борити за присутну енергију у прелазном стању. Пошто се пут реакције спознаје анализом површи потенцијалне енергије реакционог система, присуство кривине у реакционој координати (уз ову претпоставку) може указати на присуство и других кретања поред транслације у прелазном стању. Стога се природа кретања у прелазном стању („локални састав реакционе координате“) може искористити као критеријум испитивања прелазног стања⁴⁸. Уведени ефекат производа повлачи одређивање „положаја“ прелазног стања — да ли је интермедијерна конфигурација ближа реактантима или производима. Ако реакциона координата у прелазном стању одговара транслацији (њена геометријска слика је права линија), ослобођена енергија је кин-

тичка енергија раздвајања производа. Дисоцијација активираниог комплекса је тренутна због одсуства прерасподеле енергије дуж пута од прелазног стања до производа. На тај начин се активациона енергија супротног процеса (формирање активираниог комплекса из производа посматраног процеса) јавља као енергија раздвајања. Ако се, пак, атомска кретања у прелазном стању разликују од translације (реакциона координата је криволинијска), дисоцијација активираниог комплекса није више тренутна због присутног интрамолекулског преноса енергије (те A^+ има неко време живота). Ово „отимање“ различитих облика кретања око енергије фаворизује прелаз активационе енергије асоцијације (којом се формира A^+) у осцилације производа (који су овде осцилаторно ексцитовани). Први случај је могућ ако је енергетска баријера „касна“, тј. ближа производима (ендотермне реакције), другом случају одговара „рана“ баријера (егзотермне реакције), сл. 12. Ова анализа је сагласна Hammond-овом постулату („Ако се два стања, нпр. прелазно стање и нестабилни интермедијер, јављају консекутивно током реакционог процеса и имају приближно исти енергетски садржај, прелаз из једног у друго стање праћен је само малом променом молекулске структуре.“)⁴⁹.



Сл. 12. Схематски приказ пута дуж реакционе координате за две могуће локације енергетске баријере (n_{PS1} одређује положај ране, n_{PS2} касне баријере).

За квантитативни третман овог прилаза погодније је прећи на $3N$ -димензионални маса-нормализовани базис (при анализи N -честишног молекула)

$$J_i = j_i m_i^{1/2} \quad (j = x, y, z \quad \text{а} \quad i = 1, 2, \dots, N)$$

где је j_i компонента вектора положаја i -те честице масе m_i . Како анализа у овом прилазу иде у правцу одређивања износа кинетичке енергије T' , који се каналише у правцу реакционе координате, погодније је прво реакциону координату прелазног стања пројектовати на 3-димензионални потпростор координате одвајања. Тражени износ кинетичке енергије је

$$T'_{\text{TP}} = T'_{\text{x}} + T'_{\text{y}} + T'_{\text{z}} = T'(\mathbf{e}_{\text{x}}^{\text{TP}} \cdot \mathbf{e}_{\text{rk}})^2 + (\mathbf{e}_{\text{y}}^{\text{TP}} \cdot \mathbf{e}_{\text{rk}})^2 + (\mathbf{e}_{\text{z}}^{\text{TP}} \cdot \mathbf{e}_{\text{rk}})^2 \quad (46)$$

где гр означава потпростор координате раздвајања продуката, гк реакционе координате, \mathbf{e} јединични вектор, а \cdot скаларни производ два вектора. Координате вектора \mathbf{e}^{rk} се одређују ВЕВО*-методом. Однос енергије (46) и енергије активирања посматране асоцијације указује на структуру прелазног стања. Према реф. 50, овај однос за реакцију елиминације HF из $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F})$ је 0,17, тј. само се мали део енергије јавља као транслација.

Интересантно је још подвући да овај прилаз подржава претпоставку да је интрамолекуларски пренос енергије секундарни ефекат, а који се јавља као последица присутне кривине у реакционој координати пре него као последица природе самог активiranог комплекса (крутог или олабављеног). Наиме, у посматраном моделу, структура прелазног стања (нпр. прстенаста структура) утиче на удео енергије у транслацији само посредно.

Проблему одређивања положаја критичне конфигурације прилази се на више различитих начина. Тако, нпр. Bunker и Pattengill полазе од критеријума минималне локалне ентропије⁵¹, Quack и Трое спроводе анализу на бази резонантне теорије расејања (локализованом активiranом комплексу приписују „отворени реакциони канал“, који повезује реактанте и продукте)⁵², итд. Један од најзначајнијих закључака ових анализа је јака зависност положаја активiranог комплекса од енергије, а што је еквивалентно посматраном у последњем моделу. Значи, указује се на потребу укључивања и производа хемијске реакције у ланцу спрега као ентитета који је равноправан реактантима. Значајна поправка RRKM третмана се може добити само узимањем у обзир и ове чињенице (а не увођењем корекционих фактора, чија је анализа дата у реф. 46b).

ЗАКЉУЧАК

Очигледна сложеност испитивања хемијске реакције, као значајног природног феномена, последица је више чинилаца који упливишу њен ток. Анализа мора да укључи ротације и дегенерисане осцилације молекула као целине, узимајући у обзир њихову квантну природу. Но, у егзактном математичком третману наилази се на потешкоће, пре свега рачунске природе (стр. 486). Анализа енергетске расподеле стања на позицијама равнотежне статистичке механике сужава домет термина хемијска реакција (нпр. неравнотежни процеси у биолошким системима). Укључивањем производа у разматрање, преко анализе процеса образовања активiranог комплекса из добијених фрагмената, од значаја је за даљи развој, јер се на тај начин могу објаснити она ограничења (стр. 485) која су најпре била наметнута активiranом комплексу.

Пошто је најважнији корак у целом току реакције процес активирања реагујућих молекула, на путу ка јединственој слици реакције посебна пажња

* Bond Energy Bond Order (јачина везе по реду везе) метод. Овај метод су развили Johnston и Parr⁸. Основни постулати су Pauling-ова релација између дужине и реда везе, одржање укупног реда везе и скоро линеарна зависност енергије везе од њеног реда ($E = E_{\text{jn}}^{\text{P}}$, где је ρ скоро 1, а $E = E_j$ за $n=1$).

се мора поклонити активираном молекулу, управо оном ентитету преко чијих се трансформација и јављају производи. Законитости његових трансформација одредиће и законитост хемијске реакције.

ИЗВОД

Овај рад даје критички преглед садашњих модела мономолекулских реакција. Пошто је статистичко механички третман применљив само на равнотежним системима, основна претпоставка ових модела је успостављање равнотеже између присутних врста. Односно, равнотежна дистрибуција стања је постулирана најпре између полазних и активираних молекула, а потом између активираних молекула и активiranог комплекса. Данас, у циљу целовитијег сагледавања хемијских реакција (и хемијских промена, такође) сви покушаји су усмерени у правцу укључивања и утицаја производа на брзину реакције. Стога је анализа мономолекулског реакционог система постављена на реалнију основу. Али, ова поправка ће условити само укључивање још једне равнотеже у постојећи ланац. Поред прегледа постојећих модела, у овом раду су, на бази познатих података, прорачунате редуковане карактеристичне криве за термалну декомпозицију NO_2Cl (455 K) и упоређене за различите моделе. Циљ овог рада је да укаже на проблеме (може се рећи нејасноће) садашњих модела и на даље правце њиховог развоја. Стога је напоменуто да је целовитије испитивање хемијских реакција и промена могуће преко неравнотежне (и нелинеарне) теорије.

SUMMARY

INTERPRETATION OF THE REACTION PATH ON THE EXAMPLE OF UNIMOLECULAR REACTIONS

MIRJANA M. MLADENOVIC and SLOBODANKA R. VELJKOVIC

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade

A critical survey of present unimolecular reaction models is given. As the equations of statistical mechanics are applicable only to equilibrium systems, the basic assumption of these models is that the equilibrium is maintained between existing species. Namely, the equilibrium distribution over states is postulated, first between normal and activated molecules, then between activated molecules and activated complexes. In recent times, as an intention of complete understanding of chemical reactions (and of chemical changes, too) all attempts are directed in the sense of including the effect of products on the reaction rate. Hence, the analysis of the unimolecular reaction system is performed on a more realistic level. But, this improvement of theory will cause only the including one additional equilibrium into the postulated chain. Besides the review of existing models, using literature data, a few reduced falloff curves for thermal decomposition of NO_2Cl (455 K) are calculated and compared for different models. The aim of this work was to point out the problems (in fact, at the ambiguities) of present models and the further possible trend of their progress. Hence, it is suggested that a more complete investigation of chemical reactions and of changes is possible through the nonequilibrium (and nonlinear) theory.

(Received 2 October 1980)

1. S. W. Benson, „*The Foundations of Chemical Kinetics*”, McGraw-Hill, N. Y. 1960
2. A. A. Frost, R. G. Pearson, „*Kinetics and Mechanism*”, 2nd. ed., John Wiley and Sons, N. Y. 1961
3. S. R. Veljković, „*Hemijska kinetika*”, Građevinska knjiga, Beograd 1969
4. S. W. Benson, „*Thermochemical Kinetics*”, John Wiley and Sons, N. Y. 1968
5. D. C. Tardy, B. S. Rabinovitch, *Chem. Rev.*, **77**, 369 (1977)
6. P. J. Robinson, K. A. Holbrook, „*Unimolecular Reactions*”, Wiley-Interscience, N. Y. 1972 (ruski prevod, Mir, Moskva, 1975)
7. F. A. Lindemann, *Trans. Faraday Soc.*, **17**, 598 (1922)
8. ref. 1, str. 161
9. H. S. Johnston, „*Gas Phase Reaction Rate Theory*”, Ronald Press Co, N. Y. 1966 str. 270
10. E. N. Yeregin, „*The Foundations of Chemical Kinetics*”, Mir, Moscow 1979, str. 197
11. M. J. Pilling, „*Reaction Kinetics*”, Clarendon Press, Oxford 1975
12. C. N. Hinshelwood, „*Kinetics of Chemical Change*”, Clarendon Press, Oxford 1940
13. ref. 10, str. 196
14. O. K. Rice, H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1617 (1927); H. C. Ramsperger, *Chem. Rev.*, **10**, 27 (1932)
15. L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.*, **32**, 225, 1065, (1928); L. S. Kassel, „*Kinetics of Homogeneous Gas Reactions*”, Reinhold, N. Y. 1932, poglavlje 5.
16. ref. 9, str. 293
17. H. Eyring, M. Polanyi, *Z. Phys. Chem.*, **12B**, 279 (1931); H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3**, 107 (1935)
18. S. Glasstone, R. J. Laidler, H. Eyring, „*The Theory of Rate Processes*”, McGraw-Hill, N. Y. 1941
19. D. M. Golden, *J. Phys. Chem.*, **83**, 108 (1979)
20. N. B. Slater, „*Theory of Unimolecular Reactions*”, Cornell University Press, Ithaca 1959
21. Đ. Mušicki, „*Uvod u teorijsku fiziku I, teorijska mehanika*”, ICS, Beograd 1975
22. ref. 20, str. 145
23. J. Troe, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **78**, 478 (1974)
24. D. M. Golden, R. Solly, S. W. Benson, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1333 (1971)
25. G. Z. Whitten, B. S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.*, **38**, 24466 (1963); **41**, 1883 (1964)
26. H. F. Cordes, H. S. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4264 (1954)
27. R. Ryason, M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **22**, 2000 (1954)
28. R. A. Marcus, *Ibid.*, **20**, 359 (1952)
29. G. M. Wieder, R. A. Marcus, *Ibid.*, **37**, 1835 (1962)
30. G. G. G. Hammes, „*Principles of Chemical Kinetics*”, Academic Press, N. Y. 1978
31. J. N. Butler, G. B. Kistiakowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 759 (1960); E. Thiele, D. J. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1256 (1961)
32. G. B. Skinner, B. S. Rabinovitch, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2418 (1972)
33. E. V. Waage, B. S. Rabinovitch, *Chem. Rev.*, **70**, 377 (1970)
34. a) ref. 6, str. 197, b) ref. 6, str. 242
35. R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **20**, 364 (1952)
36. D. R. Herschbach, H. S. Johnston, K. S. Pitzer, R. E. Powell, *Ibid.*, **25**, 736 (1956)
37. ref. 6, str. 173
38. S. E. Stein, B. S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.*, **58**, 2438 (1973)
39. J. Troe, *Ibid.*, **66**, 4758 (1977)
40. R. A. Marcus, O. K. Rice, *J. Phys. Chem.*, **55**, 894 (1951)
41. ref. 6, str. 140
42. D. S. Tardy, B. S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1282 (1968)
43. E. Thiele, *Ibid.*, **36**, 1466 (1962)

44. D. L. Bunker, *Ibid.*, **40**, 1946 (1965)
45. O. K. Rice, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1588 (1961)
46. a) D. C. Tardy, R. J. Malins, *Ibid.*, **83**, 93 (1979), b) J. Troe, *Ibid.*, **83**, 114 (1979), c) A. W. Yau, H. O. Pritchard, *Ibid.*, **83**, 134 (1979)
47. J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4745 (1977), drugi deo ovog članka, ref. 39
48. J. R. Christie, P. J. Derrick, G. J. Rickard, *J. C. S. Faraday II*, **74**, 304 (1978)
49. N. Agmon, *Ibid.*, **74**, 388 (1978)
50. R. G. Gooks, K. C. Kim, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **15**, 245 (1974)
51. D. L. Bunker, M. Pattengill, *J. Chem. Phys.*, **48**, 772 (1968)
52. M. Quack, J. Troe, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **78**, 240 (1974).

ДОДАТАК

Предекспоненцијални (A -)фактор и енергије активирања неколико мономолекулских реакција

Реакција	Експериментални подаци		Теоријски прорачун		Реф.
	$\log A_{\infty}(s^{-1})$	$E_{a\infty}(kJ/mol)$	$\log A_{\infty}(s^{-1})$	$E_{a\infty}(kJ/mol)$	
$CH_4 \rightarrow CH_3 + H$ (на 2200 K)	14,7	435	14,79	452 (Troe)*	52
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	13,6	161	13,4 (504 K)	(RRKM)	a
$C_2H_5NC \rightarrow$ $\rightarrow C_2H_5CN$ (на 504 K)	13,7	160	13,4 (504 K)	(RRKM)	b
	$k_{\infty} = 15,6 \cdot 10^{-4} s^{-1}$		$k_{\infty} = 12,9 \cdot 10^{-4} s^{-1}$		
$CH_3NNCH_3 \rightarrow$ $\rightarrow C_2H_6 + N_2$ (на 550 K)	17,3	232		(RRKM)	c
	$k_{\infty} = 1,84 \cdot 10^{-5} s^{-1}$		$k_{\infty} = 1,86 \cdot 10^{-5} s^{-1}$		
$CH_3NNC_2H_7 \rightarrow$ $\rightarrow C_4H_{10} + N_2$	15,4	192			
$C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$	14,6	254			
$C_2H_5NH_2 \rightarrow C_2H_4 + NH_3$	9,5	178			
цикло- $C_3H_6 \rightarrow$ $\rightarrow CH_2CH=CH_2$	15,2	272	14,6	(Slater)	20
CH_3 -цикло- $C_3H_5 \rightarrow$ \rightarrow бутен-1	14,4	263			
\rightarrow цис-бутен-2	14,2	262			
\rightarrow транс-бутен-2	14,6	273			
\rightarrow изобутен	14,3	272			
бруто реакција	14,8	264			
цикло- $C_3H_4 \rightarrow$ $\rightarrow HC \equiv C-CH_3$	12,1	147			
n - $C_4H_{10} \rightarrow 2C_2H_5$	17,4	343	18,2	342 (RRKM)	24
цикло- $C_4H_8 \rightarrow 2C_2H_4$	15,6	262			
цикло- $C_4H_6 \rightarrow$ $\rightarrow H_2C=CH-CH=CH_2$	13,0	138	12,8	134 (RRKM)	24
цис-бутен-2 \rightarrow \rightarrow транс-бутен-2	13,6	263			
цис-стилбен \rightarrow \rightarrow транс-стилбен	12,8	179			
$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$ (300—900 K)	17,1	375	17,2 18,3	375 (Troe) 379 (RRKM)	52 24
$CH_3NHNH_2 \rightarrow$ $\rightarrow NH_3 + CH_2=NH$			13,2	226 (RRKM)	24
$CH_3CO \rightarrow CH_3 + CO$			14,5	90 (RRKM)	24
$N_2O \rightarrow N_2 + O$	11,9	256			
$NO_2 \rightarrow NO + O$	14,2	298		307 (RRKM)	52
$N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + (1/2)O_2$	14,8	88			
$NO_2Cl \rightarrow NO_2 + Cl$	12,7	123	13,2	(Slater)	20

a) F. W. Schneider, B. S. Rabinovitch, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4215 (1962)

b) K. M. Maloney, B. S. Rabinovitch, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1652 (1969)

c) W. Forst, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2349 (1966)

*) Трое-ов прорачун на бази модела адијабатског канала реакције.

THE FORMATION OF CYCLIC ETHERS FROM OLEFINIC ALCOHOLS.
VI¹. OXYMERCURATION-DEMERCURATION OF SOME
OPEN-CHAIN UNSATURATED ALCOHOLS

MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ*, DRAGAN MARINKOVIĆ, NIKOLA ORBOVIĆ,
SVETISLAV GOJKOVIĆ

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

and

STANIMIR KONSTANTINOVIĆ

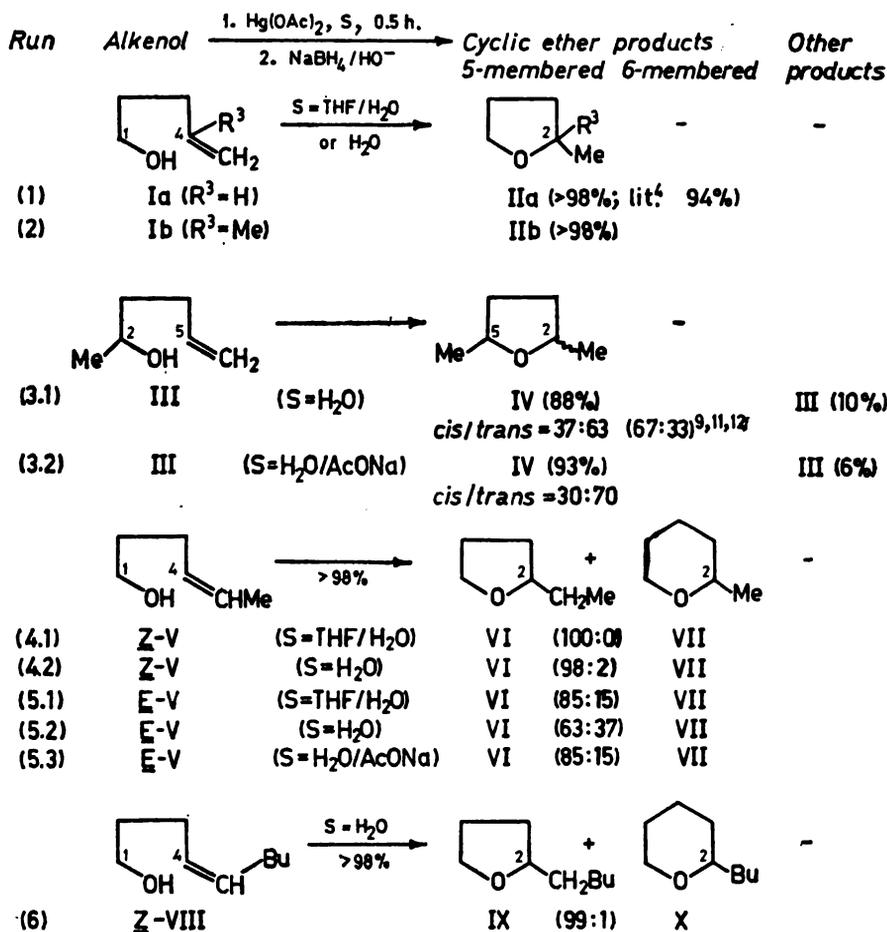
Department of Chemistry, Faculty of Science, Svetozar Marković University,
YU-34000 Kragujevac

(Received 17 September 1980)

Neighbouring hydroxyl group participation, resulting in intramolecular cyclic ether formation, has been studied in the oxymercuration-demercuration reactions of some acyclic olefinic alcohols (Schemes 1 and 2). It was found that Δ^4 -alkenols with a $-\text{CR}=\text{CH}_2$ ($\text{R}=\text{H}$ or alkyl) or $-\text{CH}=\text{CMe}_2$ double bond react regioselectively in the Markovnikov sense, affording exclusively 5- or 6-membered cyclic ethers, respectively, while in the case of Δ^4 -alkenols with a $-\text{CH}=\text{CHR}$ ($\text{R}=\text{alkyl}$) double bond, the *Z* diastereomers cyclize (almost) quantitatively to tetrahydrofuran-type ethers and the *E* alkenols are converted to a mixture of 5- and 6-membered ring ethers, the ratio of which depends upon the reaction conditions used. In the case of higher alkenols containing a terminal $-\text{CH}=\text{CH}_2$ double bond, only 5-hexen-1-ol undergoes ring closure to 2-methyltetrahydropyran, whereas in alkenols with a more remote olefinic bond (Δ^6 , Δ^7 , etc.) cyclization does not occur, and the oxymercuration reaction proceeds with intermolecular addition of solvent (water) molecules, to give, upon demercuration, the corresponding acyclic 1, ($\omega-1$)-diols.

In continuation of our studies on intramolecular ring closure reactions of alkenols¹, we have now investigated the internal formation of cyclic ethers from some simpler acyclic alcohols by means of the oxymercuration-demercuration reaction, in function of alkyl substitution at the unsaturated (trigonal) carbon atoms (in Δ^4 -alkenols) and in function of the constitutional relationship (distance) between the double bond and the hydroxyl group [in terminally unsaturated (and unsubstituted) primary Δ^4 -, Δ^5 -, Δ^6 - and Δ^7 -alkenols]. The reactions were performed at room temperature by treating the olefinic alcohol with mercuric acetate in water — tetrahydrofuran (50:50 v/v) or water alone, for 30 minutes, followed by *in situ* demercuration with sodium borohydride under alkaline conditions (see Experimental), the overall and total yield of mercury-free cyclic ethers being in the range 97—99% for primary alcohols, and 88—96% for secondary and tertiary alcohols, as shown in Schemes 1 and 2.

* Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P.O.B. 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.



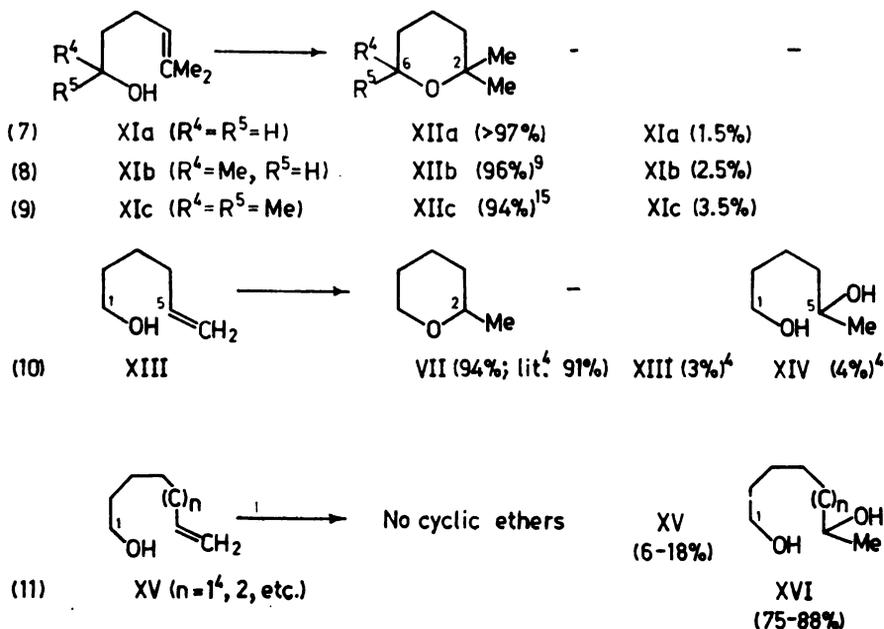
(S = solvent + additive; THF = tetrahydrofuran)

Formation of five- and six-membered cyclic ethers by the oxymercuration–demercuration reaction of some Δ^4 -alkenols

Scheme 1

From these results (Schemes 1 and 2) and previous studies of neighbouring hydroxyl group participation in oxymercuration (-demercuration) reactions of olefinic alcohols, the following can be concluded*, **, ***.

(i) Δ^3 -Alkenols which are unsubstituted at both olefinic carbon atoms, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}$, such as 3-buten-1-ol^{3,4} and 4-penten-2-ol³, are not converted to cyclic ethers, whereas Δ^3 -alkenols with one substituent group R^1 at the more distant unsaturated carbon atom, $\text{R}^1\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}$ ($\text{R}^1 = \text{alkyl}$), undergo ring closure to give (exclusively) tetrahydrofuran-type ethers, but only when the starting alcohols have the *E* configuration around the double bond,



(THF = tetrahydrofuran)

Formation of six membered cyclic ethers by the oxymercuration-demercuration reaction of some Δ^4 - and Δ^5 -alkenols

Scheme 2

as in (*E*)-3-hexen-1-ol⁵, (*E*)-3-octadecen-1-ol^{6a,6b} and methyl (*E*)-12-hydroxy-9-octadecenoate^{6a,6c}. The corresponding *Z* stereoisomeric alcohols, because of steric hindrance in the transition state controlling ring closure, do not cyclize^{5,6}, or if they do, as reported in the case of (*Z*)-3-octadecen-1-ol^{6a} and methyl (*Z*)-12-hydroxy-9-octadecenoate^{6a,6c}, then only to a minor extent (7–17%). However, when the (*Z*)-3-en-1-ol system forms part of a ring, as in (*Z*)-3-cyclooctenol, five-membered cyclic ether formation appears to occur readily⁷.

* The references cited in the text which follows should not be considered as a complete list of publications dealing with cyclizations of olefinic alcohols by means of mercuric salts, but rather as a choice of representative examples. A few examples of this type are mentioned in earlier review articles on oxymercuration reactions².

** The terms „cyclization”, „ring closure”, „cyclic ether formation”, „conversion to cyclic ethers”, etc., refer either to the oxymercuration reaction alone (which affords mercurated cyclic ethers) and/or to the overall oxymercuration-demercuration reaction (leading to mercury-free cyclic ethers).

*** If not stated explicitly, the substituents R in the formulas of the olefinic alcohols given in the text, may be any of the following: H, alkyl, substituted alkyl, aryl, part of an alicyclic ring system, (hydroxyl group), etc.

(ii) Terminally unsubstituted Δ^4 -alkenols without or with a substituent (R^3) at the nearer unsaturated carbon atom, $H_2C=CR^3CH_2CR_2C(OH)R_2$ ($R^3=H$ or alkyl), such as 4-penten-1-ol (Ia, Scheme 1)^{3,4,8,9}, 4-methyl-4-penten-1-ol (Ib, Scheme 1), 2,2-diphenyl-4-penten-1-ol¹⁰, 5-hexen-2-ol (III, Scheme 1)^{8,9,11,12}, 2,2-dimethyl-6-hepten-3-ol^{9,12}, 1-phenyl-4-penten-1-ol^{9,12}, *cis*- and *trans*-2-allylcyclohexanol^{9,13}, 3-methyl-6-hepten-3-ol¹⁴, and Δ^4 -alkenols in which both olefinic carbon atoms bear an alkyl substituent group (R^1 and R^3 , respectively), $R^1CH=CR^3CH_2CH_2C(OH)R_2$ (R^1 and R^3 =alkyl or part of an alicyclic ring system), such as 4-isopropyl-1-cyclohexene-1-propanol and its α -methyl and α,α -dimethyl homologues⁹, afford only tetrahydrofuran-type ethers in a usually fast and complete reaction. On the other hand, Δ^4 -alkenols in which the more distant unsaturated carbon atom bears two alkyl substituents R^1 and R^2 (and the nearer one is unsubstituted), $R^1R^2C=CHCH_2CH_2C(OH)R_2$ (R^1 and R^2 =alkyl or part of an alicyclic ring system), such as 5-methyl-4-hexen-1-ol (XIa, Scheme 2), 6-methyl-5-hepten-2-ol (XIb, Scheme 2)⁹ and 2,6-dimethyl-5-hepten-2-ol (XIc, Scheme 2)^{14,15}, undergo ring closure exclusively to the corresponding alkyl substituted tetrahydropyrans (such as XIIa-c, respectively, Scheme 2). The same is true for α -terpineol (double bond of the same type but located in the ring), which gave as the only cyclization product (in 30–40% yield) the six-membered ring ether 1,8-cineole¹⁶.

With Δ^4 -alkenols which are monosubstituted (R^1) at the further olefinic carbon atom and unsubstituted at the nearer one, $R^1CH=CHCHRCH(OH)R$ (R^1 =alkyl or part of an alicyclic ring system), such as (*Z*)- and (*E*)-4-hexen-1-ol (V, Scheme 1), (*Z*)-4-nonen-1-ol (VIII, Scheme 1), 1-phenyl-4-hexen-1-ol¹⁷ (probably *E**), (*Z*)- and (*E*)-4-octadecen-1-ol^{6a,6b}, methyl (*Z*)- and (*E*)-9-hydroxy-12-octadecenoate^{6a,6c}, methyl (*Z*)-12,13-dihydroxy-9-octadecenoate^{6a,6c} and methyl (9*Z*,15*Z*)-12-hydroxy-9,15-octadecadienoate^{6a,6c}, the oxymercuration (–demercuration) reaction affords cyclic ethers, generally in very good yield. However, whereas (*Z*)- Δ^4 -alkenols of this type undergo ring closure (almost) exclusively to tetrahydrofuran-type ethers⁶ (Scheme 1), cyclization of the corresponding diastereomeric (*E*)- Δ^4 -olefinic alcohols is less regioselective, the substituted tetrahydrofurans (as major products) being accompanied by 8–30% of the isomeric six-membered tetrahydropyran-type ethers (Scheme 1)^{6,17,18}. When the (*Z*)-4-en-1-ol system with the same substitution pattern is incorporated (partly or completely) in a ring, it undergoes either exclusive five-membered cyclic ether formation, as in the case of *endo*-2-norbornene-5-methanol^{5,18} and *syn*-2-norbornene-7-methanol^{18,19}, or ring closure to five- and six-membered cyclic ethers, as with (*Z*)-4-cyclooctenol^{7,11,20}, the relative amounts of these isomeric ethers depending upon the reaction conditions used^{7,11,20}.

Allylic phenols behave similarly to other Δ^4 -alkenols. Thus, when the allylic double bond is terminal, $o-H_2C=CR^3CHR-Ar-OH$ ($R^3=H$ or methyl), as in 2-(2-propenyl)phenol (2-allylphenol)^{9,21,22}, 2-(2-methyl-2-propenyl)phenol [i. e. 2-(2-methylallyl)phenol]^{9,23}, and in the corresponding homologues and derivatives substituted in the ring and/or at the allylic carbon of the side-chain^{9,23,24}, cyclization

* The configuration (around the double bond) of this olefinic alcohol is not indicated by the authors¹⁷. It appears to us to be (mostly) *E* from the results obtained and when compared to the behaviour of other (*E*)- and (*Z*)- Δ^4 -olefinic alcohols (see text which follows and Scheme 1). Namely, upon oxymercuration-demercuration, this alcohol (i. e. 1-phenyl-4-hexen-1-ol) afforded 29% of 2-ethyl-5-phenyltetrahydrofuran and 33% of 2-methyl-6-phenyltetrahydropyran¹⁷.

** In connection with reference 17 see preceding footnote.

is regioselective and affords only five-membered cyclic ethers (i. e. 2,3-dihydrobenzofurans). When the more distant olefinic carbon atom of the allylic double bond bears two methyl groups, *o*-Me₂C=CHCH₂-Ar-OH, as in 2-(3-methyl-2-butenyl)-phenol^{9,25}, ring closure is also regioselective but now exclusively leads to a six-membered cyclic ether (i. e. 2,2-dimethylchroman), regardless of the mercuric salt used in the reaction (acetate or chloride)^{9,25}. However, when the allylic double bond has only one alkyl substituent (R¹) at the more distant olefinic carbon atom (and is not substituted at the nearer one), *o*-R¹CH=CHCHR-Ar-OH (R¹=methyl or part of an alicyclic ring system), as in 2-(2-butenyl)phenol⁹, its 4-methyl homologue⁹, and in 2-(2-cyclohexenyl)-4-methoxyphenol²⁶, a mixture of five- and six-membered ring ethers is usually obtained, the relative amounts of these isomeric cyclic ether products being strongly affected by reaction conditions and particularly by the nature of the anionic ligand in the mercuric salt used as electrophile^{9,26,*}.

(iii) Δ^5 -Alkenols with a terminal double bond, H₂C=CHCH₂-X-CHRCH(OH)R (X=CH₂ or O), such as 5-hexen-1-ol (XIII, Scheme 2)^{3,4} (X=CH₂) and 1-allyloxy-2-alkenols^{11,27} (X=O), are converted to six-membered cyclic ethers. Similarly, Δ^5 -alkenols having one substituent group (R¹) at the more distant unsaturated carbon atom (and no substitution at the nearer one), R¹CH=CHCHR-CHRCH₂CH₂OH (R¹=alkyl or part of an alicyclic ring system), such as (*E*)- and (*Z*)-5-octadecen-1-ol^{6a,6b}, arachidonyl alcohol (all *Z* 5,8,11,14-eicosatetraen-1-ol)^{6a,6b,28} and *syn*-2-norbornene-7-ethanol²⁹, irrespective of their *E* or *Z* configuration around the double bond, undergo regioselective cyclization to six-membered cyclic ethers.

(iv) Δ^6 -Alkenols and olefinic alcohols with a more remote terminal double bond, H₂C=CH(CH₂)_{*n*}(CH₂)₃CH₂OH (*n* ≥ 1) (see also Scheme 2), such as 6-hepten-1-ol (XV, *n*=1), 7-octen-1-ol (XV, *n*=2), etc., do not cyclize when treated with mercuric salts^{4,6a,**}, but react, via the corresponding mercurinium ions or equivalent cationic species, as simple olefins, i. e. intermolecularly with nucleophiles present in the reaction mixture (usually solvent molecules), to give ω -mercurated and, upon sodium borohydride reduction, mercury-free alkanols containing a hydroxy, alkoxy, acyloxy or other substituent group attached to carbon C(ω -1), depending upon the (participating) solvent used. (See, for example, the behaviour of alkenols XV, shown on Scheme 2, runs 11). When the solvent is non-participating, such as dimethylformamide, these alkenols do not react and are, in major part, recovered unchanged^{6a,6b,28}. Other olefinic alcohols which do not cyclize when subjected to the action of mercuric salts, particularly the Δ^3 -alkenols mentioned above, behave in the same way as Δ^6 -alkenols in participating and non-participating solvents^{4,6}.

The results given in Schemes 1 and 2 confirm, as described above, that in the case of Δ^4 -alkenols with a —C(R³)=CH₂ and —CH=CMe₂ double bond (Ia, Ib and III, and XIa-c, respectively), cyclization is regioselective (similarly

* However, 2-(2-cyclopentenyl)phenol, which is a lower homologue (but without the 4-methoxy group) of, and has the same type of ring unsaturation as, the above mentioned cyclohexenyl-phenol compound, afforded, upon phenoxymercuration with Hg(OAc)₂ or HgCl₂, only the corresponding mercurated five-membered 2,3-dihydrobenzofuran²⁶, since in this case a six-membered chroman product would be highly strained and the cyclization process leading to its formation would be energetically unfavourable.

** See also references 6b, 6c and 28.

to the acid-catalyzed (aqueous sulfuric acid) ring-closure reaction of these alcohols^{1a}) and corresponds to a Markovnikov-type internal oxymercuration addition reaction (runs 1, 2, 3.1, 3.2; 7, 8, 9). The same is true for the oxymercuration (-demercuration) reaction of 5-hexen-1-ol (XIII), containing a Δ^5 -double bond of the $-\text{CH}=\text{CH}_2$ type (run 10); in contrast, the acid-catalyzed (aqueous sulfuric acid) reaction of this alkenol (XIII) proceeds with substantial hydride ion (or double bond) migration in the intermediate 1-hydroxy-5-hexyl cation, affording a mixture of expected (normal) and rearranged cyclic ethers, i. e. 2-methyltetrahydropyran (VII, 40%) and 2-ethyltetrahydrofuran (VI, 60%), respectively^{1a}. In the case of 6-hepten-1-ol (XV, $n=1$), the oxymercuration reaction does not proceed with internal hydroxyl group participation (run 11), but involves the addition of solvent (in our studies — water) molecules to the intermediate mercurated cationic species, to give, upon reductive demercuration, the diol XVI; in the acid-catalyzed (aqueous sulfuric acid) reaction of this Δ^6 -alkenol (XV, $n=1$) cyclic ether formation is preceded by one or two rearrangements, resulting in cyclization to 2-ethyltetrahydropyran (43%) and 2-propyltetrahydrofuran (57%)^{1a}. Higher alkenols of type XV ($n \geq 2$) behave in the oxymercuration-demercuration reaction (in aqueous medium) in the same way as 6-hepten-1-ol (XV, $n=1$), and are converted to the corresponding 1, $(\omega-1)$ -diols XVI ($n \geq 2$).

From these data it can be concluded that intramolecular cyclization of simple alkenols by means of the oxymercuration(-demercuration) reaction (and also in the previously described acid-catalyzed reaction^{1a}) is limited to the formation of five-membered and six-membered cyclic ethers, and that, contrary to the acid-catalyzed reaction^{1a}, oxymercuration(-demercuration) of -hexen-1-ol (XIII), 6-hepten-1-ol (XV, $n=1$) and higher $(\omega-1)$ -alkenols (XV, $n \geq 2$) does not involve rearrangement of the intermediate cationic species. This latter finding supports the existence of „rigid“ three-membered cyclic mercurinium ions (A)^{2a,9,30} as intermediates in the oxymercuration reaction of alkenols, in contrast to the intermediacy of carbocations of the type (B) in the acid-catalyzed reaction of unsaturated alcohols^{1a} (Figure 1).

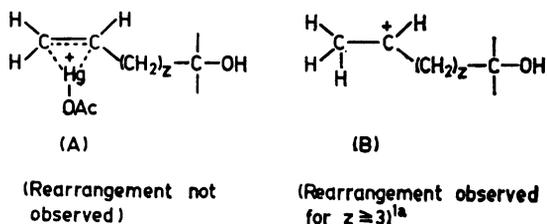


Fig. 1. Cationic intermediates in the oxymercuration reaction (mercurinium ions A) and acid-catalyzed reaction (carbenium ions B) of olefinic alcohols

The *cis/trans* ratio of 2,5-dimethyltetrahydrofuran (IV), formed in the oxymercuration-demercuration of 5-hexen-2-ol (III), was found to follow the same trend regardless of the absence or presence of sodium acetate in the reaction mixture. Thus, when water alone was used as solvent, the *cis/trans* ratio of ether IV was 37:63 (run 3.1), and when sodium acetate (1 mol-equivalent) was added, this ratio was only slightly changed and amounted to about 30:70 (run 3.2). How-

ever, it should be noted that these results are opposite to those reported previously by other authors^{9,11,12}, who have claimed that the *cis* diastereomer of ether IV is the major product in this reaction (see Scheme 1)*. As described previously, in the acid-catalyzed reaction of 5-hexen-2-ol (III) (i.e. with aqueous sulfuric acid), both diastereomeric cyclic ethers IV were also formed, but in a different *cis/trans* ratio (i.e. 46:54)^{1a}.

In the case of Δ^4 -alkenols where both olefinic carbon atoms are of the same (Markovnikov) type, i.e. monosubstituted by alkyl groups, as in 4-hexen-1-ol (V) and 4-nonen-1-ol (VIII), the proportion of five-membered to six-membered cyclic ether (VI/VII in runs 4 and 5, and IX/X in run 6, respectively), formed in the oxymercuration-demercuration reaction (Scheme 1), was found to depend markedly on the configuration (*Z* or *E*) around the double bond in the starting olefinic alcohol and on reaction conditions. Thus, with the *Z* alcohols *Z*-V and *Z*-VIII, cyclization to the smaller, tetrahydrofuran-type ethers (VI and IX, respectively) was almost quantitative (with only 1–3% of the corresponding six-membered cyclic ethers), regardless of the experimental conditions used in this study (runs 4.1, 4.2 and 6), whereas in the case of the diastereomeric (*E*)-4-hexen-1-ol (*E*-V) the oxymercuration-demercuration reaction gave both cyclic structures VI and VII, whereby the ratio of five-membered to six-membered ring ether (VI/VII) was dependent on reaction conditions, amounting to 62:37 when water alone was used as solvent (run 5.2) and to about 85:15 when the solvent was tetrahydrofuran/water (50:50 v/v) (run 5.1) or water containing sodium acetate (1 mol-equivalent) as an additive (run 5.3). These results are different from those obtained in the reaction with aqueous sulfuric acid (acid-catalyzed reaction), when both (*Z*)- and (*E*)-4-hexen-1-ol (*Z*-V and *E*-V) afforded a mixture of 2-ethyltetrahydrofuran (VI) and 2-methyltetrahydropyran (VII) in a VI/VII proportion of about 80:20^{1a}, and (*Z*)-4-nonen-1-ol (*Z*-VIII), under the same conditions, behaved similarly and cyclized to give the corresponding five-membered and six-membered cyclic ethers (IX and X) in a IX/X ratio of about 83:17.

Further work is required in order to rationalize all the results obtained in the oxymercuration-demercuration reaction of Δ^4 -alkenols of the type III and particularly of the types V and VIII, also taking into consideration the behaviour of the mercurated cyclic ether products formed in the oxymercuration step (prior to reduction, i.e. conversion to mercury-free cyclic ethers).

Acknowledgements. We wish to express our sincere thanks to Dr. G. Ohloff (Director, Laboratoire de Recherches, Firmenich SA, Geneva, Switzerland) for supplying us with generous amounts of (*Z*)-4-hexen-1-ol and (*Z*)-4-nonen-1-ol.

The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Research Fund for financial support.

* Further studies are necessary (and now in progress) in order to find the reason(s) for these contradictory results.

EXPERIMENTAL*

Gas chromatography: Varian Aerograph instrument, Series 1400 (flame-ionization detector) for analytical purposes; Varian Aerograph instrument, Model 700 (thermistor detector) for preparative separations; the columns consisted of TCEP** adsorbed on Chromosorb W (about 10%); carrier gas H₂ and Ar. *IR spectra*: Perkin-Elmer Grating Spectrophotometer, Model 337. *NMR spectra*: Varian Spectrometer, A-60A (at 60 MHz). *Mass spectra*: Varian Atlas CH-5 spectrometer. *Fractional distillations*: semimicro and micro Vigreux columns.

The *olefinic alcohols* used as reactants (see Schemes 1 and 2) were known compounds, either available commercially or prepared according to procedures described in the literature.

The *cyclic ether* products (Schemes 1 and 2) were also known compounds and were characterized and identified on the basis of spectral data^{1a} and/or by comparison with authentic samples synthesized by independent routes³¹. The 1, (ω -1)-*diol* products (XIV and XVI, $n=1, 2$, etc., Scheme 2) were previously described in the literature, and were prepared, for comparison purposes, by the oxymercuration-demercuration reaction of the acetates of alkenols XIII and XV ($n=1, 2$, etc.), as described below, followed by hydrolysis or LiAlH₄ reduction.

The *oxymercuration-demercuration reactions* were performed, for preparative purposes, in the following way. The alkenol (0.01 mol) was added dropwise, at room temperature, to a stirred solution of mercuric acetate (3.19 g, 0.01 mol) in 10 ml of water and 10 ml of tetrahydrofuran* (distilled before use), or in 15 ml of water alone, or in 15 ml of water containing 0.01 mol of sodium acetate (i.e. 1.36 g of CH₃COONa · 3H₂O) (see Schemes 1 and 2). When the test for mercuric ions became negative** (usually after a few minutes), the reaction mixture was stirred for another 30 minutes, and then treated slowly, at room temperature and with stirring, first with 10 ml of 3 M aqueous sodium hydroxide followed by 10 ml of a solution of sodium borohydride (0.19 g, 0.005 mol) in 3 M aqueous sodium hydroxide (this solution being 0.5 M with respect to NaBH₄). After stirring for two hours (actually, almost all of the mercury coagulated in 30 minutes), the solution was decanted from metallic mercury and saturated with potassium carbonate, and, when tetrahydrofuran was present (being part of the initial solvent mixture), the organic layer was separated from the aqueous phase. In all cases the aqueous solution was then extracted with diethyl ether (2—3 × 40—50 ml), metallic mercury was also washed with the same solvent, the organic layers were combined, dried over anhydrous potassium carbonate, and analyzed.

When only analytical gas-chromatographic work was necessary, the oxymercuration-demercuration reactions described here were usually performed with 5 times less reactants, reagents and solvents, i.e. with 0.002 mol of the starting alkenol.

Direct gas-chromatographic analysis of the organic solution, without removal of the solvent(s), was applied to organic extracts containing lower boiling (cyclic ether) products, whereas careful distillation of the solvent(s) was carried out when higher boiling products were analyzed by gas chromatography or when preparative gas-chromatographic separation and isolation of the products was necessary.

The quantitative results (concerning yields and ratios) given for each run in Schemes 1 and 2 represent average values of at least two parallel experiments performed under identical reaction conditions.

* 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).

** TCEP = 1, 2, 3-tris(2-cyanoethoxy)propane.

* With this combination of solvents (H₂O/THF), mercuric acetate was first dissolved in water, and then tetrahydrofuran was added. This produced a deep yellow colour, which disappeared after the addition of the alkenol and stirring for a few minutes (this colour change indicating, approximately, the consumption of mercuric ions, i.e. the rate of the reaction^{4,32}).

** As indicated (in the general case) by the non-formation of the yellow mercuric oxide precipitate upon addition of one or two drops of the reaction mixture to 10% aqueous sodium hydroxide¹¹, or (but only when tetrahydrofuran (with water) was used as solvent) by the disappearance of the yellow colour of the reaction mixture^{4,32} (see preceding footnote).

ИЗВОД

СТВАРАЊЕ ЦИКЛИЧНИХ ЕТАРА ИЗ ОЛЕФИНСКИХ АЛКОХОЛА.
VI. РЕАКЦИЈЕ ОКСИМЕРКУРОВАЊА-ДЕМЕРКУРОВАЊА КОД НЕКИХ
НЕЗАСИЂЕНИХ АЛКОХОЛА ОТВОРЕНОГ НИЗАМИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ, ДРАГАН МАРИНКОВИЋ,
НИКОЛА ОРБОВИЋ, СВЕТИСЛАВ ГОЈКОВИЋ*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
„Светозар Марковић” у Крагујевцу*

Проучаване су реакције оксимеркуровања-демеркуровања код неких ациклических олефинских алкохола које, услед партиципације (суседне) хидроксилне групе, могу довести до интрамолекуларног затварања етарског прстена (Схеме 1 и 2). Нађено је да Δ^4 -алкеноли са $-\text{CR}=\text{CH}_2$ ($\text{R}=\text{H}$ или алкил) односно $-\text{CH}=\text{CMe}_2$ двогубом везом реагују регијо-селективно у Марковниковљевом смислу, дајући искључиво петочлане односно шесточлане цикличне етре, а да код Δ^4 -алкенола са $-\text{CH}=\text{CHR}$ ($\text{R}=\text{алкил}$) двогубом везом *Z*-диастереомери се циклизују (скоро) потпуно у етре тетрахидрофуранског типа док *E*-алкеноли дају смесу петочланих и шесточланих циклических етара, чији однос зависи од употребљених реакционих услова. Код виших алкенола који садрже терминалну $-\text{CH}=\text{CH}_2$ двогубу везу, само 5-хексен-1-ол затвара шесточлани етарски прстен, док код алкенола са удаљенијом двогубом везом (Δ^6 , Δ^7 , итд.) циклизација се уопште не врши, већ реакција оксимеркуровања обухвата интермолекуларску адисију молекула растварача (воде), при чему постају, после демеркуровања, одговарајући ациклически 1, $(\omega-1)$ -диоли.

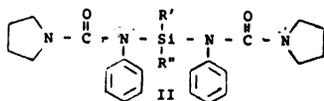
(Примљено 17. септембра 1980.)

REFERENCES

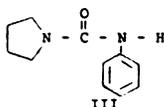
- (a) Part V.: M. Lj. Mihailović, N. Orbović, D. Marinković, S. Konstantinović, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **44**, 597 (1979); (b) Part IV: M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, J. Stanković, S. Đokić-Mazinjanin, D. Marinković, S. Konstantinović, *Ibid.*, **43**, 69 (1978); (c) Part III: M. Lj. Mihailović, N. Pavlović, S. Gojković, *Ibid.*, **40**, 309 (1975); (d) Part II: M. Lj. Mihailović, J. Stanković, Ž. Čeković, S. Konstantinović, S. Đokić-Mazinjanin, *Ibid.*, **40**, 291 (1975); (e) Part I: M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, J. Stanković, N. Pavlović, S. Konstantinović, S. Đokić-Mazinjanin, *Helv. Chim. Acta*, **56**, 3056 (1973)
- (a) J. Chatt, *Chem. Rev.*, **48**, 1 (1951); (b) W. Kitching, *Organometal. Chem. Rev.*, **3**, 61 (1968)
- J. Halpern, H. B. Tinker, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6427 (1967)
- H. C. Brown, P. J. Geoghegan, Jr., J. T. Kurek, G. J. Lynch, *Organometal. Chem. Syn.*, **1**, 7 (1970/1971)
- H. B. Henbest, B. Nicholls, *J. Chem. Soc.*, 227 (1959)
- (a) F. D. Gunstone, R. P. Inglis, *Chem. Phys. Lipids*, **10**, 89 (1973); (b) F. D. Gunstone, R. P. Inglis, *Chem. Commun.*, 12 (1972); (c) F. D. Gunstone, R. P. Inglis, *Ibid.*, 877 (1970)
- S. Moon, J. M. Takakis, B. H. Waxman, *J. Org. Chem.*, **34**, 2951 (1969)
- A. N. Nesmeyanov, I. F. Lutsenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk*, 296 (1943)
- V. Spéziale, *Ph. D. Thesis*, Paul Sabatier University, Toulouse, France, 1978
- R. L. Rowland, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2381 (1951)
- F. G. Bordwell, M. L. Douglass, *Ibid.*, **88**, 993 (1966)
- V. Spéziale, J. Roussel, A. Lattes, *J. Heterocyclic Chem.*, **11**, 771 (1974)
- V. Spéziale, M. Amat, A. Lattes, *Ibid.*, **12**, 349 (1976)
- J. Sand, F. Singer, *Ann. Chem.*, **329**, 166 (1903)
- A. G. Brook, A. Rodgman, G. F. Wright, *J. Org. Chem.*, **17**, 988 (1952)

16. M. Bambagiotti A., F. F. Vincieri, S. A. Coran, *Ibid.*, **39**, 680 (1974); A. G. Brook, G. F. Wright, *Ibid.*, **22**, 1314 (1957); J. Sand, F. Singer, *Ber.*, **35**, 3170 (1902)
17. T. Hosokawa, M. Hirata, S.-I. Murahashi, A. Sonoda, *Tetrahedron Letters*, 1821 (1976)
18. A. Factor, T. G. Traylor, *J. Org. Chem.*, **33**, 2607 (1968)
19. R. K. Bly, R. S. Bly, *Ibid.*, **28**, 3165 (1963)
20. C. Ganter, R. O. Duthaler, W. Zwahlen, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 578 (1971)
21. R. Adams, F. L. Roman, W. N. Sperry, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 1781 (1922); M. F. Grundon D. Stewart, W. E. Watts, *Chem. Commun.*, 573 (1973)
22. A. Lethbridge, R.O.C. Norman, C. B. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2465 (1975)
23. Q. R. Bartz, R. F. Miller, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 371 (1935)
24. L. E. Mills, R. Adams, *Ibid.*, **45**, 1842 (1923); A. N. Nesmeyanov, T. S. Zarevich, *Zh. Obshch. Khim.*, **6**, 140 (1936); *Ber.*, **68**, 1476 (1935); A. B. Sen, R. P. Rastogi, *J. Indian Chem. Soc.*, **30**, 355 (1953)
25. T. Hosokawa, S. Yamashita, S.-I. Murahashi, A. Sonoda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3662 (1976)
26. T. Hosokawa, S. Miyagi, S.-I. Murahashi, A. Sonoda, *J. Org. Chem.*, **43**, 719 (1978)
27. L. H. Werner, C. R. Schulz, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2701 (1954); W. E. Rosen, J. B. Ziegler, A. C. Shabica, *Ibid.*, **77**, 762 (1955)
28. F. D. Gunstone, R. P. Inglis, *Chem. Phys. Lipids*, **10**, 105 (1973)
29. R. S. Bly, R. K. Bly, A. O. Bedenbaugh, O. R. Vail, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 880 (1967)
30. See, for example: G. A. Olah, P. R. Clifford, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1261, 2320 (1971); **95**, 6067 (1973); G. A. Olah, S. H. Yu, *J. Org. Chem.*, **40**, 3638 (1975); R. D. Bach, J. Patane, L. Kevan, *Ibid.*, **40**, 257 (1975); G. A. Olah, S. H. Yu, D. G. Parker, *Ibid.*, **41**, 1983 (1976)
31. 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)
32. H. C. Brown, P. J. Geoghegan, Jr., *J. Org. Chem.*, **35**, 1844 (1970)

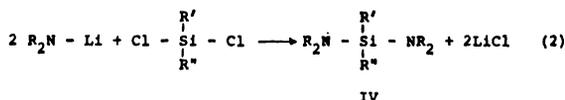
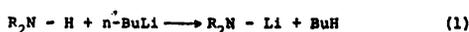
примену као мономери за припремање различитих органосиланских полимера реакцијама поликондензације^{1,2}. Општи поступак за синтезу ових једињења разрадили су и 1977. године објавили Hedaya и сарадници¹. Од свих испитиваних *бис*-уреидосилана, *N,N*-тетраметилен-*N'*-фенил уреом (II) показали су се најлакшим за припремање, због карактеристичне лакоће којом кристализују из реакционе смеше.



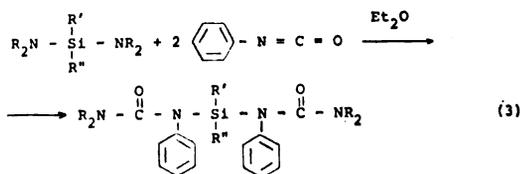
На жалост, ни они нису могли да буду добијени у чистом стању већ су увек били у извесном степену зашрапљани *N,N*-тетраметилен-*N'*-фенил уреом (III):



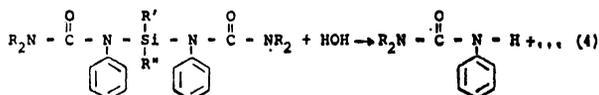
Синтетски пут који су поменути аутори разрадили отпочиње припремањем диаминосилана (IV) на следећи начин:



Овако добијени производ се онда преводи у одговарајући *бис*-уреидосилан реакцијом са фенил изоцијанатом у диетил етру: при чему производ кристализује из реакционе смеше због сасвим мале растворљивости у растварачу.



С друге стране *бис*-уреидосилани су веома осетљиви на протон донорске супстанце са којима лако реагују кроз своју Si-N везу. Тако на пример, са траговима воде настаје одговарајућа уреа:



која је такође слабо растворна у диетил етру па се таложи и загађује жељени продукт. Из овога следи да је за синтезу чистог бис-уреидосилана неопходно потребна изванредно сува реакциона средина. На жалост, такав степен сувоће се не постиже конвенционалним методама за сушење растварача³, па је производ увек, у већој или мањој мери, контаминиран производом хидролизе.

У циљу припремања изванредно чистог бис-уреидосилана, у овом раду је детаљно преиспитана целокупна предложена реакциона схема. За одређивање чистоте добијених производа коришћен је протонски NMR (Perkin Elmer, Model R-32, на 90 MHz). Два основна приступа добијању чистог производа су била: (1) покушај пречишћавања бис-уреидосилана загађеног фенилуреом, и (2) оптимизовање реакције диаминосилана и фенил изоцијаната (реакција 3). Добијени резултати указују на успешност другог приступа овом проблему и на пресудни ефекат реакционе температуре на чистоћу производа.

МАТЕРИЈАЛИ И ПОСТУПАК СИНТЕЗЕ

Комерцијални пиролидин (Aldrich Chem. Co.) је пречишћаван шесточасовним рефлуктовањем над КОН праћеним фракционом дестилацијом. Овај поступак је понављан три пута пре издвајања фракције са оштром тачком кључања од 88°. Диметилдихлорсилан је пречишћаван простим дестиловањем у колони, т. кљ. 70°. Диетил етар је прво рефлуктован са опшљака металног натријума (око 5 mm у пречнику) током 12 часова и онда дестилован. Ово је понављано три пута пре завршног сушења растварача са смешом натријума и калијума. *n*-Бутиллитијум (Ventron; 2, 4 M у *n*-хексану) је коришћен без икаквог претходног пречишћавања. Фенил изоцијанат (Aldrich Chem. Co.) је дестилован у вакууму. Коришћена је фракција која кључа на 30° при притиску од 80 Pa.

Поступак синтезе бис(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилана

За успешно извођење ове синтезе неопходно је потребно што боље одстрањивање чак и трагова влаге из система. Да би се ово постигло стаклена апаратура која се састоји од трогрлог балона са округлим дном, запремине 2 dm³, механичке мешалице, термометра, левка за укапавање, кондензатора са сувим ледом и славина за довод и одвод азота, је састављана од делова још врућих из сушнице, темељно опламењена под вакуумом и добро продувана чистим азотом. Пошто се у систему успоставила инертна атмосфера, употребом шприца у противструји азота у балон је унето 750 cm³ сувог диетил етра и 1 мол *n*-бутиллитијума у *n*-хексану. Овај раствор је охлађен у смеси воде и леда а онда је из левка за укапавање током 3,5 часа додато 82 cm³ (0,997 mol) свеже дестилизованог пиролидина. Током овог додавања раствор је непрестано мешан при чему се боја мењала од бледо-жуте у мутно-белу. Систем је све време благо рефлуктовао услед егзотермности реакције.

Пошто је додат сав пиролидин појачана је струја азота кроз систем и испражњени левак за укапавање је замењен другим левком са 59,7 cm³ (0,496 mol) диметилдихлорсилана који је, уз стално мешање, укапаван у реакциону смешу током наредних 4 часа. Убрзо по почетку овог додавања уочена је појава белог талога LiCl чија је количина расла са временом одигравања реакције. Када је сав силан додат реакциона смеша је лагано загрејана до собне температуре и остављена уз мешање преко ноћи.

Овако добијена реакциона смеша је сутрадан, филтрирана у инертној атмосфери кроз левак од синтерованог стакла. Талог је одбачен а филтрат фракционо дестилисан. Продукти типичне фракционације су приказани у табlici I.

ТАБЛИЦА I TABLE

Фракционисање реакционе смеше из синтезе бис(тетраметиленамино)диметилсилана
Fractionation of the reaction product from the synthesis of bis (tetramethylenamino) dimethylsilane

Редни број фракције Fraction number	Фракција Fraction	Темпера- тура, °C Temperature	Количина Quantity	Притисак Pressure
1	Диетил етар Diethyl ether	34—36	730 cm ³	атмосферски atmospheric
2	Смеша <i>n</i> -хексана и непрореа- гованог диметилдихлорсилана Mixture of <i>n</i> -hexane and un- reacted dimethyldichlorosilane	65—70	—	атмосферски atmospheric
3	Пирролидин (непрореаговани) Pyrrolidine (unreacted)	80—84	3 cm ³	атмосферски atmospheric
4	Прва фракција Pre-product	50—58	5 cm ³	80 Pa
5	Главна фракција Main cut	58—60	82 g	80 Pa
6	Остатак Residue	60	—	80 Pa

Производ реакције, бис(тетраметиленамино)диметилсилан, који представља фракцију 5 у табlici I, је чуван у атмосфери азота и без даљег пречишћавања коришћен у следећој фази синтезе бис-уреидосилана.

За ову фазу је коришћена стаклена апаратура која се састојала од трогрлог балона са округлим дном запремине 1 dm³, механичке мешалице, кондензатора са сувим ледом, термометра као и довода и одвода азота. И она је састављена од делова тек извађених из сушнице а онда добро опламењена под вакуумом и продувана инертним гасом. Пошто је тако успостављена атмосфера чистог азота у балон је употребом шприца унето 500 cm³ осушеног диетил етра и 81,6 g (0,411 mol) бис(тетраметиленамино)диметилсилана, припремљеног на већ описан начин. Овај систем је добро измешан и охлађен на жељену температуру реакције. По успостављању те температуре лагано је додато 89,4 cm³ (0,823 mol) фенил изоцијаната из левка за укапавање. При самом крају овог додавања обично се појављује талог финих белих кристала бис(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилана. Формирање овог талоба веома је условљено концентрацијом реакционе смеше, тако да у случајевима када је она сувише мала таложење отпочиње тек после дужег стајања, на пример преко ноћи.

Овако справљена реакциона смеша је филтрирана помоћу апаратуре за филтрацију у инертној атмосфери кроз левак од синтерованог стакла средње порозности, филтрат је одбачен а добивени бис-уреидосилан темељно испран помоћу 1,5 dm³ сувог диетил етра (дестилисан из раствора *n*-булиллитијума) и сушен на собној температури под вакуумом од 80 Pa током 48 часова.

Припремање бис(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)метилвинилсилана

Поступак синтезе овог једињења је суштински идентичан већ описаном поступку справљања диметил деривата. Наравно, уместо диметилдихлорсилана овде је коришћен метилвинилдихлорсилан, т. кљ. 92°. Одговарајући диаминосилан је изолован на 77° при притиску од 190 Pa (принос: 73,9%). Финални производ је, као и у претходном случају, добивен увођењем фенил изоцијаната у Si—N везу овог диамина са приносом од 71%.

Чистоћа оба производа је карактерисана елементарном анализом (таблица II). ¹H NMR спектроскопијом и одређивањем тачака топљења (таблица III).

ТАБЛИЦА II TABLE

Резултати елементарне анализе бис-уреидосилана и
 1,1-тетраметилена-3-фенилуреа добивене њиховим хидролизовањем
Elemental analysis of pure bisureidosilanes and 1,1-tetramethylene-3-phenylurea obtained by their hydrolysis

Једињење Compound		% C	% H	% N	% Si
Диметил-бис-уреидосилан Dimethyl-bis-ureidosilane	срачунато за calcd. for C ₂₄ H ₃₂ O ₂ N ₄ Si	66,05	7,34	12,84	6,42
	нађено found	65,82	7,16	12,79	6,15
Метилвинил-бис-уреидосилан Methylvinyl-bis-ureidosilane	срачунато за calcd. for C ₂₅ H ₃₂ O ₂ N ₄ Si	66,96	7,14	12,50	6,25
	нађено found	66,57	6,81	12,28	5,99
1,1-тетраметилена-3-фенилуреа 1,1-tetramethylene-3-phenylurea	срачунато за calcd. for C ₁₀ H ₁₄ ON ₂	69,47	7,37	14,74	
	нађено found	69,44	7,48	14,73	

ТАБЛИЦА III TABLE

Анализе бис-уреидосилана и 1,1-тетраметилена-3-фенилуреа
Analysis of pure bisureidosilanes and 1,1-tetramethylene-3-phenylurea

Једињење Compound	Апсорпције у ¹ H NMR спектру; δ, ppm ^a ¹ H NMR absorptions				
	T _f , °C T _m	(-CH ₂) ₂ Si-CH ₃	(-CH ₂ - -N-CH ₂)	N-H -CH=CH ₂	Aromat.
Диметил-бисуреидосилан Dimethyl-bis-ureidosilane	132—133	0,98,s kvin.	1.80, 3,40,t.		7,20—8,00, mult.
Метилвинил-бисуреидосилан Methylvinyl-bis-ureidosilane	102—103	0,98,s, kvin.	1,66, 3,36,t,6,16,	kvaz.	7,20—8,00, mult.
1,1-тетраметилена-3-фенилуреа 1,1-tetramethylene-3-phenylurea	131—132		1.89, 3,65,t.		7,05,s.

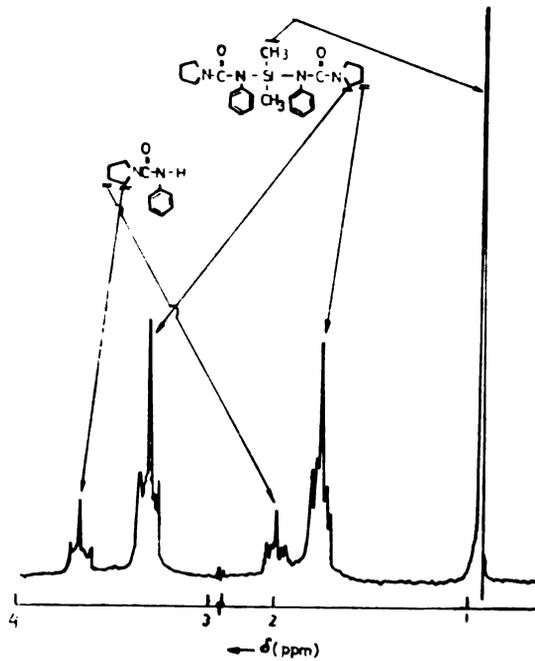
- а) У деутерисаном хлороформу, у односу на тетраметилсилан.
 а) In deuterated chloroform in respect to TMS.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Одређивање чистоте бис-уреидосилана помоћу ¹H NMR спектроскопије

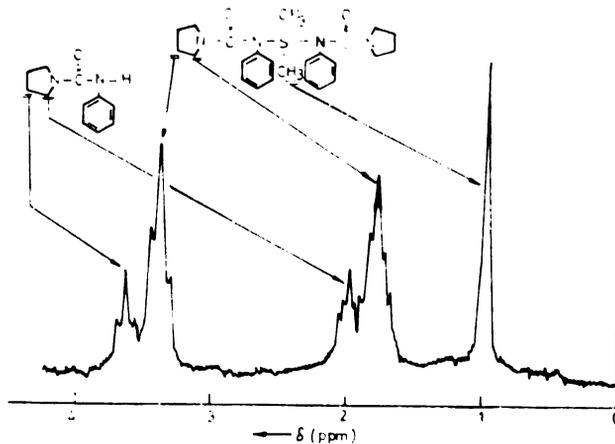
Типични ¹H NMR спектри бис(1,1-тетраметилена-3-фенилуреидо)диметилсилана припремљеног на претходно описан начин на температури од 0° приказани су на сликама 1 и 2. Слика 3 приказује спектар чистог производа и 1,1-тетраметилена-3-фенилуреа (добивене његовом хидролизом). Објашњење

ових спектра дато је у табlici III. Сви спектри су добијени употребом Perkin-Elmer спектрометра, модел R-32, на фреквенцији од 90 MHz а узорци за



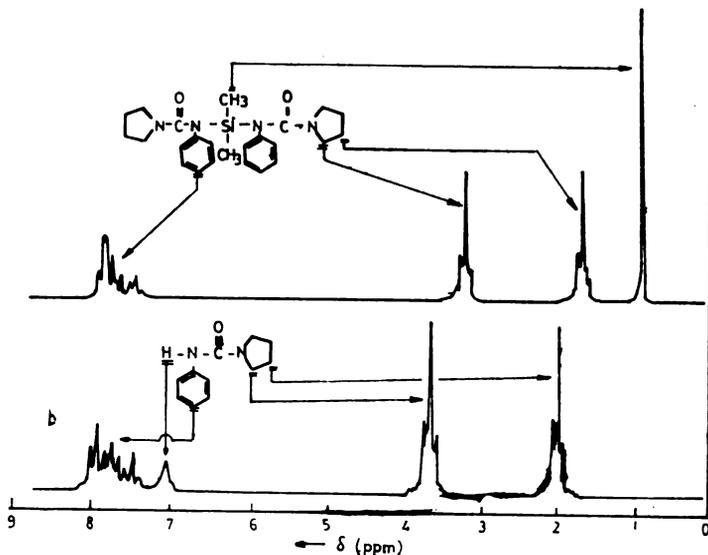
Слика 1 Figure

Типичан ^1H NMR спектар бис(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилана задрљаног 1,1-тетраметилен-3-фенилуреом у деутерисаном хлороформу
 Typical ^1H NMR spectrum of bis (1,1-tetramethylene-3-phenylureido)dimethylsilane contaminated with 1,1-tetramethylene-3-phenylurea in deuterated chloroform



Слика 2 Figure

Типичан NMR спектар бис(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилана задрљаног 1,1-тетраметилен-3-фенилуреом у хлорбензолу
 Typical ^1H NMR spectrum of bis (1,1-tetramethylene-3-phenylureido)dimethylsilane contaminated with 1,1-tetramethylene-3-phenylurea in chlorobenzene



Слика 3 Figure

NMR спектри чистог бис(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилана (а) и чисте 1,1-тетраметилен-3-фенилурее (b) у деутерисаном хлороформу
 H^1 NMR spectra of pure bis(1,1-tetramethylene-3-phenylureido)dimethylsilane (1) and 1,1-tetramethylene-3-phenylurea (b) in deuterated chloroform

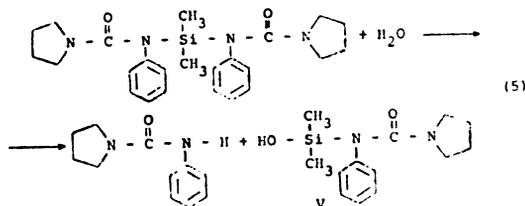
спектрометријска одређивања су припремани и коришћени у инертној атмосфери азота.

Из ових спектара се може јасно видети да су узорци бис-уреидосилана синтетизованог на температури од 0° задржани продуктом хидролизовања. Интегрисање врхова на слици 1 показује да количина урее може да износи и до 30 мол %. Овако изражен удео контаминатора у производу реакције 3 највероватније настаје као последица недовољног степена сувоће диетил етра који је коришћен као растварач, чак и када је третиран на опште прихваћене и прописане начине³. Да би се добио чист бис-уреидосилан покушала се примена неколико техника пречишћавања финалног производа, као на пример: (1) екстракција урее диетил етром у атмосфери азота; (2) прекристализација бис-уреидосилана из тетрахидрофурана са таложњем диетил етром; (3) прекристализација бис-уреидосилана из хлороформа, и (4) екстракција бис-уреидосилана хлорбензолом у атмосфери азота.

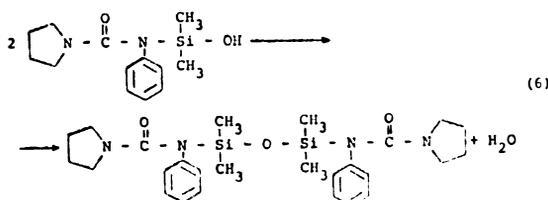
На жалост, ни један од поменутих поступака није се показао било довољно ефикасним, било довољно практичним, већ се хемијски чист бис-уреидосилан могао добити само извођењем синтезе у диетил етру, или екстракцијом контаминираног производа диетил етром који је непосредно пред употребу дестилисан из раствора *n*-бутиллитијума.

Ови резултати су указивали на вероватно одигравање реакције хидролизе (реакција 4) бис-уреидосилана током његовог припремања, што би значило недовољну ефикасност примењених поступака сушења растварача и присуство малих али очито довољних количина воде у њему, што би било у складу са резултатима неких недавних испитивања ефикасности стандардних

метода сушења уобичајених растварача³. Реакција хидролизе би се могла представити следећим хемизмом:



Силанол (V) који овом реакцијом настаје је врло реактиван и лако подлже реакцији силанолне кондензације:



уз ослобађање воде која пропaгира даљу хидролизу. Другим речима, реакција хидролизе бис-уреидосилана представља ланчану реакцију коју могу да покрену и трагови воде. Према томе да би се хемијски чист бис-уреидосилан уопште добио неопходна је апсолутно сува реакциона средина, што се очигледно не постиже конвенционалним техникама пречишћавања.

Због овога, да би се добио хемијски чист бис-уреидосилан а да би се истовремено избегле мукотрпне технике сушења, каква је рецимо дестилација диетил етра из раствора *n*-бутиллитијума, прибегло се другом начину размешљања. Наиме, очекивало се да брзина одигравања реакције хидролизе буде јако зависна од температуре и да се због тога одређеним степеном хлађења може ако не потпуно „замрзнути“ оно бар довољно успорити да изгуби своју ефикасност за време које производ проводи у реакционој смеси до филтрирања и сушења.

ТАБЛИЦА IV TABLE

Утицај реакционе температуре на чистоту бис (1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо) диметилсилана

Effect of reaction temperature on the purity of bis (1,1-tetramethylene-3-phenylureido)dimethylsilane

Реакциони услови Reaction conditions		Диаминосилан ^a Diaminosilane		Фенил изоцијанат ^b Phenyl isocyanate		Диетил етар Diethyl ether	Принос Yield
Темп., °C Temp.	Време, часови Time, hours	g	mmol	g	mmol	ml	%
0	1	9,924	50,12	11,099	100,08	50,0	83,2
-5	1	9,882	49,93	11,905	100,04	50,0	84,6
-10	1	9,906	50,03	11,914	100,12	50,0	85,8
-21	1	9,853	49,76	11,769	98,80	50,0	85,0
-28	1	9,910	50,05	11,905	100,04	50,0	85,4

a) Бис(тетраметиленамино)диметилсилан

b) Густина: 1.096 g/ml

У ову сврху изведена је серија синтеза на начин који је већ описан само на разним температурама у интервалу од 0 до -30° . Подаци о овим синтезама сумирани су у табlici IV. Прецизност читавања температуре износила је $\pm 0,5^{\circ}$ а чистоћа свих узорака бис-уреидосилана је одређивана

ТАБЛИЦА V TABLE

Количине уреа-нечистиоће одређене ^1H NMR спектроскопијом у узорцима бис-(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилана припремљеног на разним реакционим температурама

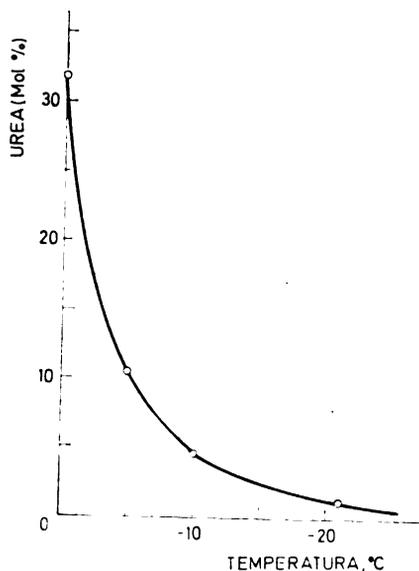
Amount of 1,1-tetramethylene-3-phenylurea as detected by ^1H NMR spectroscopy in bis(1,1-tetramethylene-3-phenylureido) dimethylsilane synthesized at different reaction temperatures

Реакциона температура, $^{\circ}\text{C}$ Reaction temperature	I^a urea	I^a bis-ureidosilan	Urea, mol % urea, mole %
0	32	68	32
- 5	10,5	89,5	10,5
-10	4,4	95,5	4,5
-21	1	99	1
-28	0	100	0

a) Интегрални врхови у ^1H NMR спектрима одговарајући табlici III.

a) Surface area of ^1H NMR peaks corresponding to Table III.

већ описаном методом ^1H NMR спектроскопије. Количине урее нађене у појединим узорцима методом интеграције врхова ових спектра наведене су у табlici V а ти резултати су приказани у функцији реакционе температуре на слици 4.



Слика 4 Figure

Зависност количине 1,1-тетраметилен-3-фенилурее која настаје у синтези бис(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилана од реакционе температуре

Amount of 1,1-tetramethylene-3-phenylurea in bis(1,1-tetramethylene-3-phenylureido)dimethylsilane as a function of reaction temperature

Из ових података се види да чистоћа *bis*-уреидосилана јако зависи од температуре реакционе смеше на којој се фенил изоцијанат додаје у раствор диаминосилана (реакција 3) и да иста расте са снижењем ове температуре. Изгледа да је -20°C сасвим довољно ниска температура за добијање хемијски чистог производа.

S U M M A R Y

SYNTHESIS OF *BIS*(*N,N*,-DIALKYL-*N'*-PHENYLUREIDO)DIMETHYLSILANE.
INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE PURITY OF PRODUCTS

PETAR R. DVORNIĆ

*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Njegoševa 12,
YU-11000 Belgrade*

and

ROBERT W. LENZ

*Department of Polymer Science and Engineering and Material Research Laboratory, University
of Massachusetts, Amherst, Mass. 01003, U.S.A.*

The synthesis of *bis*(1,1-tetramethylene-3-phenylureido) dimethylsilane and *bis*(1,1-tetramethylene-3-phenylureido)methylvinylsilane from pyrrolidine, dimethyldichlorosilane, methylvinylchlorosilane and phenyl isocyanate was investigated in detail. These *bis*-ureidosilanes could possibly become important difunctional monomers for controlled introduction of dimethylsilyl and methylvinylsilyl groups into macromolecular chain backbones. The ^1H NMR method was developed to investigate the purity of the products. It was noticed that it was not possible to prepare sufficiently pure *bis*-ureidosilanes by this synthetic procedure at temperatures above 0°C . The products were always contaminated by 1,1-tetramethylene-3-phenylurea which might have been formed by their hydrolysis. It is suggested here that this is the consequence of the limitations of the purification procedures used for solvent treatment. All attempts to purify urea-contaminated *bis*-ureidosilanes proved to be neither efficient nor practical. Thus, the effect of the temperature of the insertion reaction of phenyl isocyanate into the silyldiamine precursor on the purity of the products was investigated. The results showed that at temperatures below -20°C *bis*-ureidosilanes with purity exceeding 99%, were obtained. This purity should be sufficient for the use of these compounds as difunctional monomers in condensation polymerization reactions.

(Received 10 July 1980)

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Hedaya, J. H. Kawakami, P. W. Kopf, G. T. Kwiatkowski, D. W. McNeil, D. A. Owen, E. N. Peters, R. W. Tulis, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **15**, 2229 (1977).
2. P. R. Dvornić, R. W. Lenz, u štampi.
3. D. R. Burfield, K. Lee, R. H. Smithers, *J. Org. Chem.*, **42**, 3060 (1977).

MICROBIAL TRANSFORMATION OF STEROIDS. VI. MICROBIAL HYDROXYLATION OF SOME ANDROSTANE DERIVATIVES¹

RATKO M. JANKOV, GORDANA S. UROŠEVIĆ, and MILUTIN STEFANOVIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology, and Metallurgy, Belgrade

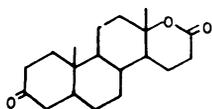
(Received 8 October 1980)

The hydroxylation of five steroidal substrates: the lactone of 3-keto-13, 17-seco-5 α -androstane-13 ξ -hydroxy-17-carboxylic acid, the lactone of 3-keto-13, 17-seco-4-androstene-13 ξ -hydroxy-17-carboxylic acid, A-nor-5 α -androstane-2,17-dione, 5 α -androstane-17-one and 5 α -androst-2-en-17-one by a laboratory strain of *Helicostylum piriforme* has been examined. Hydroxylation generally occurred at 9 α and 7 α positions of the steroidal substrate, depending on their structures.

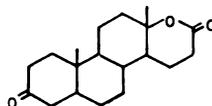
The work described in this study is to provide further verification of Brannon's hypothesis² that microbiological hydroxylation at defined positions in some steroidal molecules is catalysed by one, nonspecific, polyvalent enzyme, rather than several ones specific to each position attacked in the molecule. The results of our previous work³⁻⁵ corroborate Brannon's hypothesis. The mechanism of activity of this polyvalent enzyme has been described elsewhere^{2,4,5}. However, it should be emphasized here that the results of enzymatic hydroxylation of different steroidal substrates greatly depend upon the number, position and orientation of already existing hydroxyl and keto-groups as well as other structural and conformational features of substrate molecules.

In continuation of our previous works, five more steroidal substances (I to V) have been submitted to the hydroxylating action of a fungal laboratory strain *Helicostylum piriforme*.

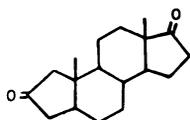
Each of these substrates was chosen for its specific structural and conformational characteristics:



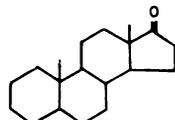
Lactone of 3-keto-13,17-seco-5 α -androstane-13 ξ -hydroxy-17-carboxylic acid (I)



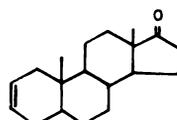
Lactone of 3-keto-13,17-seco-4-androstene-13 ξ -hydroxy-17-carboxylic acid (II)



A-nor-5 α -androstane-2,17-dione (III)



5 α -androstane-17-one (IV)



5 α -androst-2-en-17-one (V)

a) Microbial transformation of a lactone of 3-keto-13,17-seco-5 α -androstane-13 ξ -hydroxy-17-carboxylic acid (I)

This substrate (I) contains two carbonyl groups (one keto and one lactone) by which it attaches to the surface of the enzyme.

The microbial transformation of this substrate gave rise to a mixture of several products from which three main crystalline constituents have been isolated by column chromatography (Fig. 1).

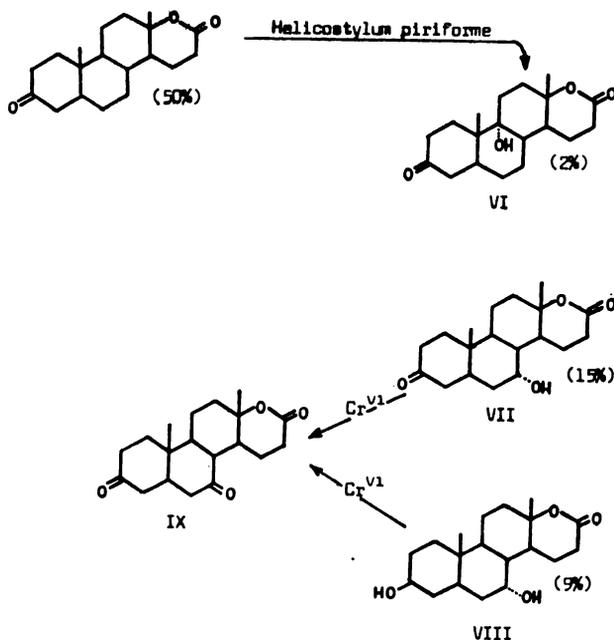


Figure 1

The least polar (first eluted) material was the starting substrate (50% recovery).

By further elution, a lactone of 9 α , 13- ξ dihydroxy-3-keto-13,17-seco-5 α -androstane-17-carboxylic acid (VI) was isolated. It was identified by the analysis of its spectral features (IR, mass spectrum, NMR).

Its IR spectrum showed an absorption band (in the 3500 cm⁻¹ region) characteristic for hydroxyl-group vibrations. The presence of one hydroxyl group manifested itself as well by a corresponding weight increase (by 16 d) of the molecular ion. The position of the hydroxyl group was determined by NMR spectroscopy: there was no signal downfield for a proton geminal to a hydroxyl group, indicating that the newly introduced hydroxyl group was attached to a tertiary C-atom. The assumption was confirmed by the fact that (VI) did not undergo oxidation with the Jones reagent.

The next fraction obtained by elution was the substance (VII), in a 15% yield, which exhibited the following characteristics:

Its IR spectrum showed the presence of an absorption band in the 3440-¹ region, which indicated that a hydroxyl group was present.

The mass spectrum gave the same indication: the M^+ increased by 16 d relative to the substrate molecule.

The NMR spectrum showed a signal for the 7β -proton at ppm (δ) 4.12. Using Zürcher's values for chemical shifts we concluded that the newly introduced hydroxyl group occupied the 7α -position. The oxidation of (VII) by CrO_3 gave a lactone of 3,7-diketo-13,17-seco-5 α -androstane-13 ξ -hydroxy-17 carbonic acid (IX) exhibiting the same spectral characteristics as an authentic sample.⁶

The most polar product isolated from the mixture was a lactone of 3 β ,7 α -dihydroxy-13,17-seco-5 α -androstane-13 ξ -hydroxy-17-carbonic acid (VIII). Its spectrum exhibited an absorption band characteristic only of the lactonic carbonyl group. This indicated that the keto-group in the C-3 position had disappeared, probably reduced during the process of microbial transformation. This assumption was corroborated by the results of the mass spectrum (M^+ increased by 18 mass units in relation to the substrate molecule). The oxidation of (VIII) with CrO_3 resulted in the formation of the lactone (IX) already described.

b) *Microbial transformation of the lactone of 3-keto-13,17-seco-4-androstene-13-hydroxy-17-carbonic acid (testolactone) (II).*

From the fermentation mixture of substrate (II), two substances only were separated: the starting substrate substance (60% recovered) and the substance (X), its derivative hydroxylated in the 7α -position in a 18% yield. (See Fig. 2).

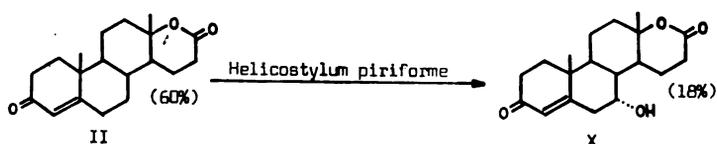


Figure 2

The IR spectrum of the substance (X) showed an absorption band at 3370 cm^{-1} , corresponding to vibrations of the hydroxyl group, whose existence was evidenced by the presence of the molecular ion at m/e 318 in the mass spectrum.

The NMR spectrum showed a downfield shift of the signals of two protons: a broad singlet at ppm (δ) 4.16, corresponding to the geminal 7β -proton, and a narrower singlet at ppm (δ) 5.82, corresponding to the vinyl proton.

The supposed structure of (X) being 7α -hydroxytestolactone was confirmed by calculating the positions of the angular methyl groups, using Zürcher's values for chemical shifts. This substance has already been described⁷.

Considering positions of the hydroxyl groups newly introduced into the molecules of the substrates (I) and (II), (see Figs 1 and 2) we could conclude that the active centre of the hydroxylase molecule points to the middle of the adhering steroidal molecule. Therefore, the positions 7α and 9α are the most frequently attacked.

We noticed that the hydroxylation of two lactones, (I) and (II), used as substrates in this work, was slow and left high percentages of unreacted substances: 50% for (I) and 60% for (II). On the contrary, in one of our previous works³ we observed that the fermentation of diones left low percentages of unreacted substrates: 5% for 5-androstane-3,17-dione, and 9% for 4-androstene-3,17-dione.

In addition we have observed that the presence of unsaturation in substrate (II) — which does not exist in substrate (I) — slows down even more the transformation process: 60% of unreacted substrate (II) was left and only one single product, (X), was obtained — and this in a relatively low yield (18%).

c) *Microbial transformation of A-nor-5 α -androstane-2,17-dione (III)*

This substrate subjected to fermentation gave rise to a mixture of several transformation products.

The least polar substance isolated by column chromatography was the starting substrate (41% recovered).

Further separation on a silica gel column, verified by thin layer chromatography, revealed 7 transformation products. These products — with two exceptions — were present in such small amounts that all attempts to separate them failed.

In two exceptional cases, we could establish that a single hydroxyl group has been introduced to the molecule of the substrate (III), but at different positions.

d) *Microbial transformation of 5 α -androstane-17-one (IV)*

The transformation of this substrate was very slow and gave rise to a series of products, all in very small amounts, insufficient for isolation and identification.

The results may be rationalized by the assumption that the substrate molecule, attached to the enzyme surface, could swing and rotate about its single site of attachment, and so expose several positions to the catalyzing action of the enzyme.

e) *Microbial transformation of 5 α -androst-2-ene-17-one (V)*

The molecular structures of substances (V) and (IV) are similar, with one different point only: In positions C₂-C₃ there is a C=C double bond which might partially serve as the second fixation point — the first one, common to both substrates, being the carbonyl group in C-17. If the double bond in (V) cannot serve as a fixation point, the resulting fermentation products might resemble those obtained from the substrate (IV). In fact, the great number of hydroxylation products, all obtained in very low yields, revealed that the C₂-C₃ unsaturated bond in the molecule of (V) was too weak to serve as the second attachment point to the enzyme surface.

EXPERIMENTAL

The data concerning instruments and the microorganism used, as well as the cultivation and isolation procedures applied, may be found in one of our previous works⁵.

a) *Microbial transformation of the lactone of 3-keto-13,17-seco-5 α -androstane-13 ξ -hydroxy-17-carboxylic acid (I)*

The enzymatic conversion of the substrate (I), 2 g, gave 3.50 g of fermentation products. The crude extract was chromatographed on 70 g of silica gel (Merck, 0.05—0.2 mm) and eluted,

first with pure benzene and thereafter with mixtures of benzene and ether, the percentage of the latter being increased up to 60%.

The elution with 10% ether in benzene gave 1.00 g (50%) of the starting, unreacted substrate (I), m. p. 165°.

The first fermentation product, eluted with 40% ether in benzene, was the lactone of 9 α -hydroxy-3-keto-13,17-seco-5 α -androstane-13 ξ -hydroxy-17-carboxylic acid (VI).

Its recrystallization from acetone/petrol ether mixture gave 0.035 g of the pure sample with following characteristics: *M. P.*: above 260°C. *I. r.*: $\nu_{\max} = 3470, 1720, 1235, 1130$ and 975 cm^{-1} . *NMR ppm* (δ): 1.33 3H s (C-18); 1.23 3H s (C-19). *Mass spectrum*: M^+ at *m/e* 320 (100%), other peaks at *m/e* 302 (40%), 287 (34%), 260 (28%).

The next substance, eluted with 50% ether in benzene was the lactone of 7 α -hydroxy-3-keto-13,17-seco-5 α -androstane-13 ξ -hydroxy-17-carboxylic acid (VII).

Recrystallization from an acetone — ethyl acetate mixture gave 0.30 g of pure sample, m. p. 205—209°. *I. r.* ν_{\max} : 3440, 1735, 1710, 1240, 1115, 1100, 980 cm^{-1} . *NMR ppm* (δ): 0.98 3H s (C-19); 1.33 3H s (C-18); 4.12 (7 β -H, with the basis of 12Hz). *Mass spectrum*: M^+ at *m/e* 320 (22%), 139 (100%), 287 (36%), 248 (70%).

The oxidation of the of (VII) in acetone solution with the Jones reagent gave the lactone of 3,7-diketo-13,17-seco-5 α -androstane-13 ξ -hydroxy-17-carboxylic acid (IX), with the following characteristics: *M. P.*: 228°. *I. r.* ν_{\max} : 1720, 1205, 1095. *NMR ppm* (δ): 1.28 3H s (C-19); 1.35 3H s (C-18).

The most polar substance, eluted with 60% ether in benzene was the lactone of 3 β ,7 α -dihydroxy-13,17-seco-5 α -androstane-13 ξ -hydroxy-17-carboxylic acid (VIII).

Its recrystallization from acetone gave 0.17 g of pure substance with the following characteristics: *M. P.*: above 250°. *I. r.* ν_{\max} : 3420, 1700, 1170, 1100, 1050 cm^{-1} . *NMR* could not be carried out due to poor solubility of (VIII) in deuterated solvents. *Mass spectrum*: M^+ at *m/e* 322(1%), 250(100%), 307(33%), 304(18%).

The oxidation of the lactone (VIII), with the Jones reagent gave the substance (IX), which has already been described.

b) *Microbial transformation of testolactone: the lactone of 3-keto-13,17-seco-4-androstene-13 ξ -hydroxy-17-carboxylic acid (II)*

The enzymatic transformation of testolactone, (II), 2.00 g, gave rise to 3.50 g of crude extract, which was chromatographed on a column of silica gel (70 g: Merck 0.05—0.2 mm) and eluted, first with pure benzene, and subsequently with mixtures of benzene and ether, the percentage of the latter being gradually increased up to 40%.

The first product eluted — with 10% ether in benzene — was the starting unreacted substrate (1.20 g), m. p. 205°.

The next substance, eluted with 40% ether in benzene, appeared to be 7 α -hydroxy-testolactone (X). By recrystallization from ethyl acetate we obtained 0.35 g of pure sample, with the following characteristics: *M. P.*: above 250°. *I. r.* ν_{\max} : 3370, 1740, 1650, 1610 cm^{-1} . *NMR ppm* (δ): 1.13 3H s (C-19); 1.31 3H s (C-18); 4.16 (7 β — H with the basis of 14 Hz); 5.82 1 H s (C-4-H). *Mass spectrum*: M^+ at *m/e* 318(100%), 300(23%), 290(27%), 285(27%), 192(50%).

Further elution did not give any substance in a sufficient quantity necessary for the determination of its physical and spectral characteristics.

c) *Microbial transformation of A-nor-5 α -androstane-2,17-dione (III)*

The fermentation of 1.3 g, of (III) gave rise to 2.0 g of crude extract. Its chromatography was carried out on a column of silica gel (60 g: Merck, 0.05—0.2 mm), and eluted with pure benzene. First eluted was the starting substrate, (III), 0.7 g. Further elution gave several substances in insufficient quantities and purities. Thus, their physical spectral characteristics could not be determined. Generally, the elution provided mixtures of two closely related substances which could not be separated even after repeated chromatographic procedures.

However, two of them were sufficiently purified (but in minimal quantities) so that only its mass spectrum could be determined.

Mass spectrum of substance 1: M^+ at *m/e* 290(100%), 272(20%), 275(17%), 166(29%).

Mass spectrum of substance 2: M^+ at *m/e* 292(37%), 232(100%), 274(32%), 235(27%).

d) *Microbial transformation of 5 α -androstane-17-one (IV)*

The enzymatic transformation of (IV), 2.0 g, gave 2.8 g of crude extract. Thin layer chromatography of the resinous residue revealed that the mixture mostly contained the unreacted starting substrate, but also a dozen of transformation products — all in too small quantities.

The column chromatography gave unsatisfactory results: not a single constituent of the mixture could be isolated and identified.

e) *Microbial transformation of 2-androstene-17-one (V)*

The results of the microbial transformation of the substrate (V) are very similar to those obtained for substrate (IV).

ИЗВОД

МИКРОБИОЛОШКА ТРАНСФОРМАЦИЈА СТРОИДА. VI. МИКРОБИОЛОШКО ХИДРОКСИЛОВАЊЕ НЕКИХ ДЕРИВАТА АНДРОСТАНА

РАТКО М. ЈАНКОВ, ГОРДАНА С. УРОШЕВИЋ и МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ

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

Помоћу соја *Helicostylum piriforme* проучено је хидроксиловање следећих пет стероидних супстрата: лактона 3-кето-13,17-секо-5 α -андростан-13 ξ -хидрокси-17-карбонске киселине, лактона 3-кето-13,17-секо-4-андростен-13 ξ -хидрокси-17-карбонске киселине, А-нор-5 α -андростан-2,17-диола, 5 α -андростан-17-она и 5 α -андрост-2-ен-17-она. Стероидни супстрати су, зависно од своје структуре, били хидроксиловани у положајима 9 α и 7 α .

(Примљено 8. октобра 1980)

REFERENCES

1. For part V see: *Bull. Soc. chim. Beograd*, **42**, 655 (1977)
2. D. R. Brannon, F. W. Parrish, B. J. Wiley and L. Long, *J. Org. Chem.*, **32**, 1521 (1967)
3. R. Jankov, M. Stefanović, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **39**, 577 (1974)
4. R. Jankov, M. Stefanović, *Ibid.*, **39**, 591 (1974)
5. M. Stefanović, R. M. Jankov, G. Urošević, *Bull. Acad. Serbe Sci. Arts*, N. 16, p. 55 (1977)
6. Z. Djarmati, N. Marjanović, M. Marić and M. Stefanović, *Bull. Soc. chim., Beograd*, **39**, 409 (1974)
7. R. W. Thoma, J. Fried, U. S. Patent 2.801.251; C. A. 18019 h (1957).

DETERMINATION OF FREE BILE ACIDS BY HIGH PRESSURE LIQUID CHROMATOGRAPHY

MIODRAG Lj. GLIGORIJEVIĆ, MIROSLAV M. KOSANIĆ and
JELICA S. PREKAJAC

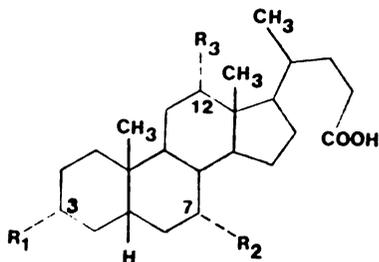
*Institute of Chemistry, Faculty of Science, Novi Sad University,
YU-21000 Novi Sad*

(Received 8 October 1980)

A method for the separation and determination of four bile acids (cholic, chenodeoxycholic, deoxycholic and lithocholic) by means of reverse-phase high-pressure liquid chromatography is described. Particular attention was paid to the separation of isomeric bile acids with two hydroxyl groups, i.e. to chenodeoxycholic and deoxycholic acids. The investigation was carried out applying two mobile phase systems such as methanol-water and acetonitrile-water respectively, on μ -Bondapak and Zorbax-ODS columns. Optimal conditions for the separation of all four bile acids are achieved by using an acetonitrile-water mixture 55:45 on a Zorbax-ODS column. The limiting concentrations for detecting isomeric bile acids are determined. The methanol-water mobile phases can only be used in cases where the separation of isomeric bile acids is not required.

The content and ratio determination of bile acids has been the subject of numerous investigations. Paper, thin-layer, gas-liquid and ion-exchange chromatography have not provided satisfactory results, but some new possibilities and methods for solving the problem have recently been developed; the introduction of high-pressure liquid chromatography, and particularly of the reverse-phase method, enabled the qualitative and quantitative determination of bile acids¹⁻⁴. This method for the separation and determination of bile acids has been described in literature to a limited extent, but the available data are not complete and are not always in agreement. The most difficult problem still remains: simultaneous separation and determination of free isomeric bile acids with two hydroxyl groups (3,7- and 3-12-dihydroxy derivatives, chenodeoxycholic and deoxycholic acid respectively). Therefore, the main purpose of this study was to determine conditions for the most effective separation of the four bile acids, namely: cholic, chenodeoxycholic, deoxycholic and lithocholic acid (Scheme 1). In view of the structural features of these compounds, we have chosen reverse-phase liquid chromatography, limiting this investigation to two types of mobile phases, such as methanol-water and acetonitrile-water systems.

Scheme 1.



Scheme 1.

1. $R_1 = R_2 = R_3 = \text{OH}$; Cholic acid; $3\alpha, 7\alpha, 12\alpha$ -trihydroxy-5 β -cholan-24-oic acid.
2. $R_1 = R_2 = \text{OH}$, $R_3 = \text{H}$; Chenodeoxycholic acid; $3\alpha, 7\alpha$ -dihydroxy-5 β -cholan-24-oic acid.
3. $R_1 = R_3 = \text{OH}$, $R_2 = \text{H}$; Deoxycholic acid; $3\alpha, 12\alpha$ -dihydroxy-5 β -cholan-24-oic acid.
4. $R_1 = \text{OH}$, $R_2 = R_3 = \text{H}$; Lithocholic acid; 3α -hydroxy-5 β -cholan-24-oic acid.

EXPERIMENTAL

Materials and methods: All units used were Waters Associated products. Liquid Chromatograph ALC 200 series, equipped with a Model 6000 A Solvent Delivery System, Model 440 Absorbance Detector and Differential Refractometer R-400, a Model U 6 K universal liquid chromatography injector with a 2 cm³ sample loading loop and two-pen strip chart recorder BD-9 (Kipp & Zonen). A μ -Bondapak C₁₈ column, 300 \times 3.9 mm ID (min 3,000 theoretical plates), particle size 10 μ m and Zorbax-ODS columns, 250 \times 4.6 mm ID (Du Pont, min 8,000 theoretical plates), particle size 4–6 μ m, column have been used under ambient conditions. The sensitivity of the UV Absorbance Detector (at 254 nm) was not satisfactory, so the separation was followed only by the Differential Refractometer.

All solvents (methanol, acetic acid and acetonitrile) were of p.a. grade purity, distilled and degassed in an ultrasonic bath or under vacuum, prior to use. In the mobile phase a redistilled water was used. Bile acids were purchased from various sources (Fluka and Merck) and some were synthesized in our laboratories, their purity being checked prior to usage.

The samples were prepared by dissolving the bile acid mixture in glacial acetic acid, methanol or the mobile phase — methanol — water. The amount of bile acid in each sample was 5–10 mg/cm³, according to their solubility in the given solvent⁵. The sample sizes ranged from 0.01 to 0.1 cm³ (corresponding to 0.1–1.0 mg per injection), and they were always freshly prepared.

RESULTS AND DISCUSSION

Methanol-water as the mobile phase. The methanol-water ratio was varied from 95:5 to 70:30, while acetic acid was added to a pH of 2.4 in order to minimize the ionization of the bile acids carboxylic group. The results obtained are shown in Table I.

It is evident from these data that increase of the mobile phase polarity improves the separation, but diminishes the sensitivity of detection and prolongs the duration of analysis. However, the obtained results for isomeric acids, chenodeoxycholic and deoxycholic acid, were not satisfactory. The change in acidity (in the region of pH 2.4–5) as well as the flow rate of the mobile phase, have not affected the separation of these isomeric acids.

TABLE I. Retention volumes of bile acids using different ratios of methanol and water. Column μ -Bondapak C₁₈ 300 × 3.9 mm ID

Methanol-water ratio	pH	Flow rate	Retention volume (cm ³)			
			C	CDC	DC	LC*
95:5	2.4	0.5	3.8	4.3	4.3	5.1
	5	2.0	3.3	4.0	4.0	4.6
80:20	2.4	1.0	7.0	10.0	10.5	—
75:25	2.4	0.5	11.0	18.6	19.4	38.0
	2.4	1.0	11.0	19.3	19.8	38.3
72.5:27.5	2.4	0.5	14.5	26.5	28.0	—
	2.4	1.5	15.0	27.0	28.5	—
70:30	2.4	1.0	20.0	41.5	43.6	—
	5	1.0	16.8	32.2	34.4	72.4

* C-cholic acid; CDC-chenodeoxycholic acid; DC-deoxycholic acid; LC-lithocholic acid.

Both types of columns gave similar results, Zorbax-ODS being somewhat more efficient due to the greater number of theoretical plates. Thus, the optimal conditions for the separation of the mixture of four bile acids were achieved using the mobile phase of methanol-water 80:20 with the Zorbax-ODS column. The chromatogram obtained under the described conditions is shown in Fig. 1.

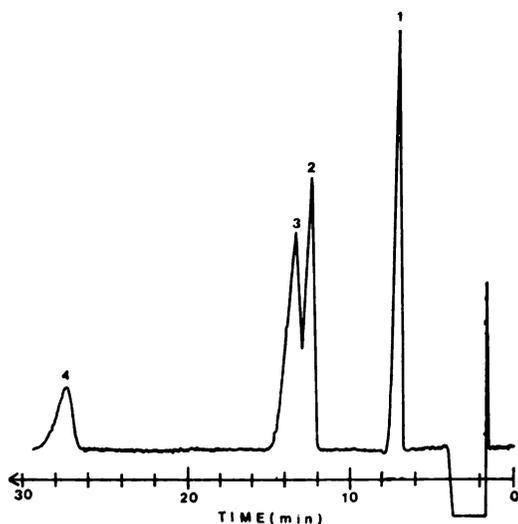


Fig. 1. Separation of bile acids by reverse-phase liquid chromatography. Column Zorbax-ODS 250 × 4.6 mm ID; RI detector; mobile phase, methanol-water (pH 2.4) 80:20; flow rate 1.5 cm³/min. Peaks: (1)-cholic, (2)-chenodeoxycholic, (3)-deoxycholic and (4)-lithocholic acid.

As can be seen from Table I, for the complete separation of two isomeric acids it would be necessary to increase the polarity of the mobile phase, but this might result in the deformation and tailing of peaks. Besides, the analysis would last longer and the determination of less polar components, such as lithocholic acid, would be more difficult. However, the methanol-water system provides an excellent, efficient and fast method for the separation and determination of the mixture of bile acids not containing both isomeric bile acids (chenodeoxycholic and deoxycholic acid) with two hydroxyl groups.

The chromatogram obtained using methanol and water ratio of 95:5 is given in Fig. 2. By increasing the flow rate from 0.5 cm³/min to 2 cm³/min the analysis is completed within three minutes (Table I).

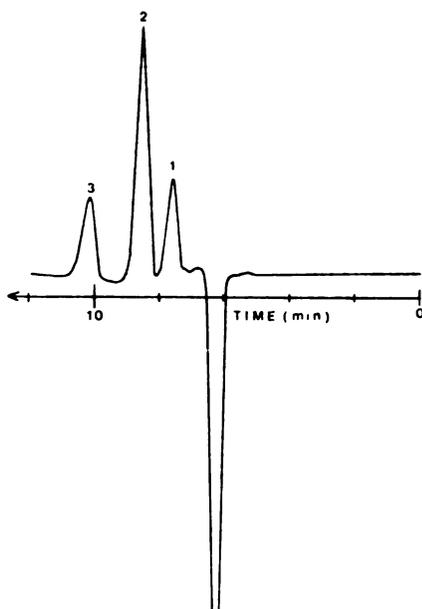


Fig. 2. Separation of bile acids. Column μ -Bondapak C₁₈ 300 \times 3.9 mm ID; RI detector; mobile phase, methanol-water (pH 2.4) 95:5; flow rate 0.5 cm³/min. Peaks: (1)-cholic, (2)-chenodeoxycholic and deoxycholic acid and (3)-lithocholic acid.

Acetonitrile-water as the mobile phase. The ratios of acetonitrile and water varied from 70:30 to 30:70. As in the previous case, an increase in the polarity of the mobile phase improves the separation. At the same time the retention volumes are increasing, while the sensitivity of detection of the bile acids is decreasing. The results obtained with different ratios of acetonitrile and water are shown in Table II.

TABLE II. Retention volumes of bile acids using different ratios of acetonitrile and water. Column μ -Bondapak C₁₈ 300 \times 3.9 mm ID

Acetonitrile and water ratio	Flow rate	Retention volume (cm ³)			
		C	CDC	DC	LC*
40:60	1.5	11.0	28.5	31.0	—
	2.5	11.5	29.0	32.0	—
45:55	1.5	9.5	22.5	24.3	—
	2.5	9.5	23.0	25.0	82.5
50:50	1.5	7.2	16.1	17.5	46.0
	2.5	7.5	16.5	18.0	47.0
55:45	1.0	5.5	10.0	10.6	—
	2.0	5.5	10.0	10.7	30.0
55:45**	2.0	6.0	14.0	15.0	58.0
57.5:42.5	1.0	5.0	8.8	9.3	24.0
	2.0	5.2	9.0	9.4	24.5
60:40**	2.0	5.2	11.5	12.2	41.0
	1.0	3.5	6.0	6.0	13.2
70:30	2.0	3.5	6.0	6.0	13.5

* C-cholic acid; CDC-chenodeoxycholic acid; DC-deoxycholic acid; LC-lithocholic acid.

** Column Zorbax-ODS 250 \times 4.6 mm ID.

It can be seen that the Zorbax-ODS, having a greater number of theoretical plates, gave much better separation. By using the ratio of acetonitrile and water of 60:40, good separation is achieved while satisfactory separation of two isomeric bile acids is also possible. The optimal results for the separation of four bile acids were obtained with the mobile phase containing 55% of acetonitrile in water. Chromatograms obtained with both columns, under the described conditions, are presented in Fig. 3. The increase in the polarity of the mobile phase brings about the deformation and tailing of peaks owing to greater retention volumes, so that the detection of lithocholic acid is practically impossible if the amount of water is greater than 57.5%.

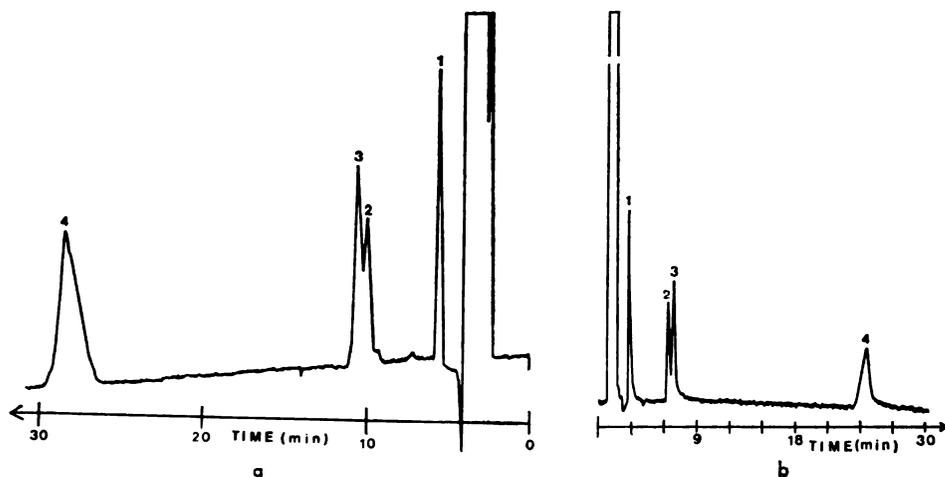


Fig. 3. Separation of bile acids. a) μ -Bondapak C_{18} 300×3.9 mm ID; RI detector; mobile-phase acetonitrile-water 55:45; flow rate $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ b) Zorbax-ODS 250×4.6 mm ID; RI detector; mobile-phase acetonitrile-water 55:45; flow rate $1.5 \text{ cm}^3/\text{min}$. Peaks: (1)-cholic, (2)-chenodeoxycholic, (3)-deoxycholic and (4)-lithocholic acid.

The effect of different ratios of isomeric acids was also investigated. Under optimal conditions for the separation of all four investigated acids, the ratios of chenodeoxycholic and deoxycholic acid in samples under investigation varied from 5:95 to 95:5. The results are presented in Fig. 4. The presence of chenodeoxycholic acid in the mixture could be detected at its concentrations higher than 5%; on the other hand, deoxycholic acid at concentrations $\geq 10\%$, could be detected in the mixture with chenodeoxycholic acid.

The described separation method of bile acids was applied to the analysis of free bile acids from rabbit bile (Fig. 5). The obtained results indicated that this mixture does not contain chenodeoxycholic acid. Confirmation of this finding was obtained by co-injecting a sample of a bile acids mixture under investigation (Fig. 6), whereby a separate signal was obtained. This experiment demonstrated the applicability of our method for the analysis of bile acids samples from natural sources.

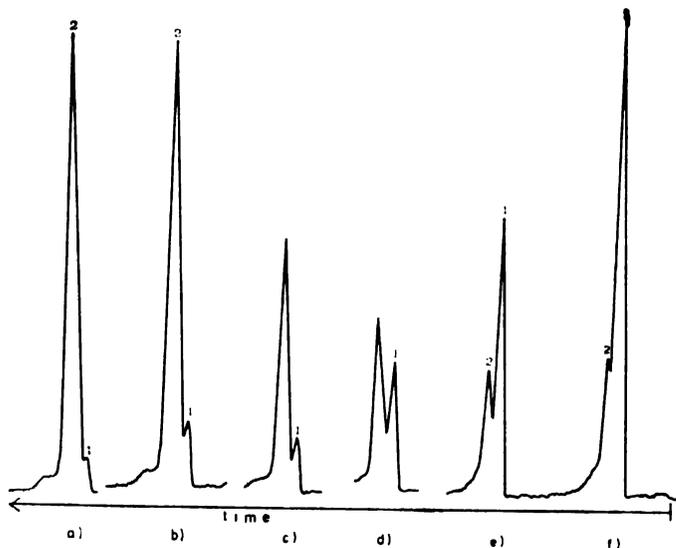


Fig. 4. Separation of mixtures of different ratios of chenodeoxycholic (1) and deoxycholic acid (2): a) 1:19, b) 1:9, c) 1:4, d) 1:1, e) 4:1, and f) 9:1. Operation conditions as for Figure 3b.

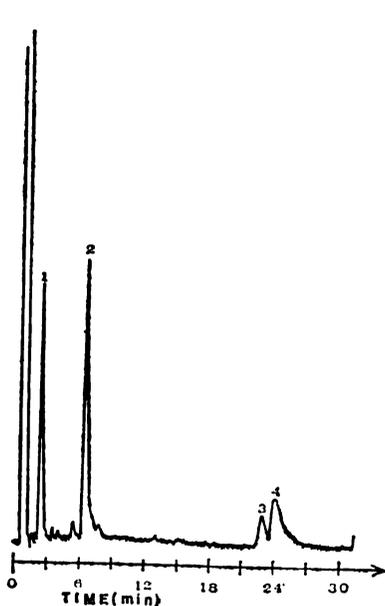


Fig. 5. Separation of bile acids from rabbit bile by high-pressure liquid chromatography. Operation condition as for Figure 3b. Peaks: (1)-cholic, (2)-deoxycholic, (3)-unknown and (4)-lithocholic acid.

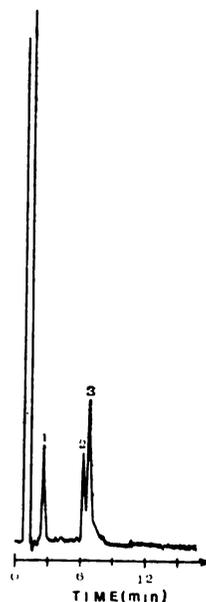


Fig. 6. Chromatogram of the sample of rabbit bile with chenodeoxycholic acid. Operating conditions as for Figure 3b. Peaks: (1)-cholic, (2)-chenodeoxycholic and (3)-deoxycholic acid.

CONCLUDING REMARKS

The results obtained in this work have shown that the separation of four free bile acids by means of reverse-phase high-pressure liquid chromatography (RP HPLC) is possible. The optimal conditions for the separation and determination of cholic, chenodeoxycholic, deoxycholic and lithocholic acid are achieved with the acetonitrile and water mobile phase, in the ratio of 55:45. Under these conditions the separation and determination of isomeric bile acids is satisfactory provided that the concentrations of chenodeoxycholic and deoxycholic acids are greater than 5% and 10%, respectively. These investigations show that the above method can be applied for the analysis of bile acid mixtures from natural sources. On the other hand, the methanol-water mobile phase is satisfactory only if the separation of isomeric bile acids is not required.

Acknowledgements. The authors are indebted to Professor Dušan Miljković and Professor Jovan Hranisavljević for valuable comments and suggestions during this work and to Mrs Tatjana Savkov for technical assistance.

ИЗВОД

ОДРЕЂИВАЊЕ СЛОБОДНИХ ЖУЧНИХ КИСЕЛИНА ПОМОЋУ ТЕЧНЕ ХРОМАТОГРАФИЈЕ ПОД ВИСОКИМ ПРИТИСКОМ

МИОДРАГ Љ. ГЛИГОРИЈЕВИЋ, МИРОСЛАВ М. КОСАНИЋ и ЈЕЛИЦА С. ПРЕКАЈАЦ

*Институт за хемију, Природно-математички факултет,
21000 Нови Сад*

Описан је поступак за одређивање четири слободне жучне киселине (холне, хенодезо-ксихолне, дезоксихолне и литохолне киселине), користећи методу течне хроматографије под високим притиском, при чему је посебна пажња посвећена раздвајању изомерних жучних киселина са две хидроксилене групе. За ова испитивања коришћена су два система мобилне фазе (метанол-вода и ацетонитрил-вода) и одговарајуће μ -Bondapak и Zorbax-ODS колоне. Количине жучних киселина у узорцима кретале су се од 0,1 до 1,0 mg. Добијени резултати су показали да се најбољи услови за раздвајање и одређивање све четири слободне жучне киселине постижу ако се као мобилна фаза користи смеша ацетонитрила и воде у односу 55:45. Раздвајање двеју изомерних киселина у овим условима могуће је све док је њихов однос у смеси мањи од 1:10. Систем метанол-вода није дао задовољавајуће раздвајање изомерних жучних киселина. Показано је да се овај поступак може користити као веома ефикасна метода за одређивање у смешама које не садрже изомерне жучне киселине. Описани поступак за раздвајање жучних киселина је примењен за анализу жучи зеца.

(Примљено 8. октобра 1980)

REFERENCES

1. N. A. Parris, *J. Chromatogr.*, **133**, 273 (1977)
2. R. Shaw, W. H. Elliott, *Anal. Biochem.*, **74**, 273 (1976)
3. K. Shimada, M. Hasegawa, J. Goto, T. Nambara, *J. Chromatogr.*, **152**, 431 (1978)
4. J. Goto, M. Hasegawa, H. Kato, T. Nambara, *Clin. Chim. Acta*, **87**, 141 (1978)
5. *The Merck Index*, ninth edition, pub. by Merck & Co., Inc., Rahway, USA, 1976.

A THEORETICAL STUDY OF THE VIBRONIC STRUCTURE IN THE ELECTRONIC SPECTRUM OF SH_2^+

MILJENKO PERIĆ and MARIJA KRMAR

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550,
YU-11001 Belgrade*

(Received 9 October 1980)

A method is described for an *ab initio* calculation of vibronic levels in triatomic molecules exhibiting a strong Renner-Teller effect. It is based on polynomial expansions of the molecular potentials and the kinetic energy operator, and a variational calculation of the energy levels and wave functions. The results for the ${}^2\Pi_u$ state of SH_2^+ are reported.

The SH_2^+ radical has been an object of extensive experimental studies over a number of years. Dixon *et al.*¹ and Duxbury *et al.*² have performed a detailed study of its spectrum between 4000 and 5000 Å by optical and photoelectron techniques. They have deduced from the vibronic structure that the molecule has a bent geometry in both of the corresponding electronic states (X^2B_1 and A^2A_1 .) These species originate from a common ${}^2\Pi_u$ state and split via a strong Renner-Teller interaction. However, a relatively small number of theoretical works devoted to this subject have been published^{3,4}. Just recently, a very extensive study of the *excited* electronic states of SH_2^+ , using the *ab initio* calculation technique, has been performed by Bruna *et al.*^{5,6}. The aim of the present paper is to show that it is possible, using the calculated potential curves, to achieve a very accurate reproduction of the vibronic structure in the observed electronic spectrum of SH_2^+ .

Since the electronic spectrum of SH_2^+ , similarly to the spectra of most triatomic molecules, consists of a relatively long progression in bending vibrations, for an exact analysis of the vibrational structure it is necessary to consider large amplitude bending vibrations. On the other hand, the transitions occur practically exclusively between the lowest levels corresponding to the stretching vibrations, and due to that, by the theoretical analysis of the vibrational structure in the electronic spectrum, it is assumed that the stretching vibrations are practically harmonic. Under this assumption it is possible to separate these degrees of freedom from the total Schrödinger equation and to consider only large amplitude bending vibrations together with the rotations about the molecular axis corresponding to the linear geometry of the molecule. In this way, the computational requirements, which can be very great if multidimensional potential surfaces should be calculated using the *ab initio* technique, can be essentially reduced losing only a little on accuracy.

THEORY

The total molecular Hamiltonian (in atomic units) can be symbolically written in the form:

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$$

where T_e represents the electronic, and T_n the nuclear kinetic energy operator, and V_{ee} , V_{en} and V_{nn} are the operators describing the electrostatic electron-electron, electron-nucleus and nucleus-nucleus interactions respectively. The first step in looking for a solution of the corresponding Schrödinger equation is, usually, to take the total wave function in the form of a product of an electronic and a nuclear part, which, after neglecting the dependence of the electronic wave function on nuclear coordinates (the Born-Oppenheimer approximation), leads to a separation of the total Schrödinger equation into two equations: the first one describing the electronic motions at fixed nuclear positions, and the second one for nuclear motions in a potential created by the electrons. However, in the case when two examined electronic states correlate with the same Π state at the linear molecular geometry, it is not possible to neglect the interaction between the electronic and bending vibrational motions and consequently to decouple the corresponding part of the Schrödinger equation*. On the other hand, the separation of the other degrees of freedom (stretching vibrations and rotations) can be made in the same way as by an usual application of the Born-Oppenheimer approximation.

There are several published forms of the nuclear kinetic energy operator for large amplitude bending vibrations. In the present paper we use the kinetic energy operator derived by Freed and Lombardi⁸ and rearranged by Barrow *et al.*⁹. The part of this operator describing the bending vibrations and rotations about the a -axis (the molecular axis in linear geometry) of an ABA molecule can be written in the form**:

$$T_n = \frac{1}{2} \left[T_1(r) \frac{\partial^2}{\partial r^2} + T_2(r) \frac{\partial}{\partial r} + T_3(r) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + T_4(r) \right] \quad (1)$$

$$T_1 = \frac{2}{d^2} \frac{M + m(1 + \cos r)}{mM}$$

$$T_2 = -2 \frac{(M + m) \cos r + m(\cos^2 r - \sin^2 r)}{mMd^2 \sin r}$$

$$T_3 = \frac{1}{d^2} \frac{M + 2m}{mM(1 - \cos r)}$$

$$T_4 = \frac{2 \cos r}{Md^2}$$

In these equations d is the average value of the AB bond length, $r=180 - \angle ABA$, φ is the phase angle of the nuclear plane about the a -axis, m the mass

* A thorough review of the works devoted to this subject is given in ref. 7.

** In another variant of the method used in the present paper, the kinetic energy operator also including the leading term in the stretch-bend interaction, given in ref. 9, is used.

of the nucleus A and M of B. The expression (1) can be rewritten in the form

$$T_n = T_0 + T' \tag{2}$$

where T_0 is the kinetic energy operator of a twodimensional harmonic oscillator:

$$T_0 = \lim_{r \rightarrow 0} T_n = -\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + \frac{1}{Md^2} \tag{3}$$

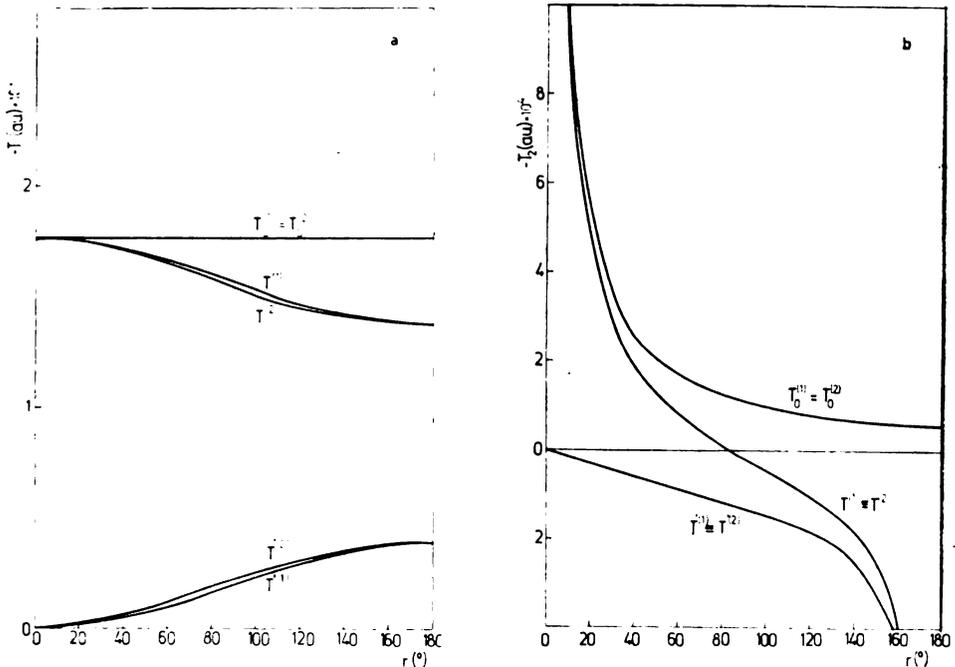
with

$$\mu = \frac{mMd^2}{2(M+2m)}$$

The second term in eq. (2) has the form

$$T' = \frac{1 - \cos r}{Md^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{(M+m)(\sin r - r \cos r) + m(\sin r - r \cos^2 r + r \sin^2 r)}{mMd^2 r \sin r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \frac{M+2m}{2mMd^2} \frac{2(1 - \cos r) - r^2}{r^2(1 - \cos r)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \frac{1 - \cos r}{Md^2} \tag{4}$$

The dependence of the T' coefficients defined by eq. (4) on r is shown in Fig. 1. These functions can be fitted very well with polynomial series in r , which



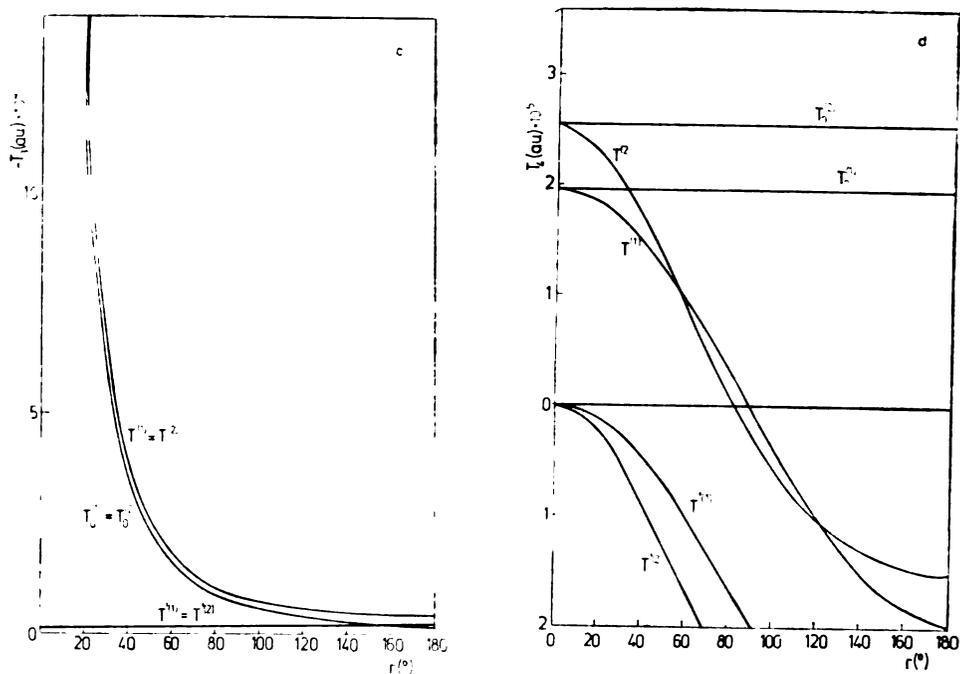


Fig. 1. Angular dependence of the factors multiplying $\frac{\partial^2}{\partial r^2} (T_1)$, $\frac{\partial}{\partial r} (T_2)$, $\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} (T_3)$ and of the free terms (T_4) in the expressions (1)–(4) for the nuclear kinetic energy operator. The index 1 in parentheses is used for the form of T_n employed in the present paper; 2 denotes the kinetic energy operator including also a part of the stretch-bend interaction. The values for $m=1$, $M=2$ bohr are assumed. $r=180-\angle ABA$.

enables a simple estimation of the contribution of the anharmonic part in T by the calculation of vibronic levels.

With the kinetic operator (1) the Schrödinger equation for electronic motions, bending vibrations and a -axis rotations has the form:

$$-\frac{1}{2} \Sigma \Delta_e \Psi(\vec{r}_e, r, \varphi) + \frac{1}{2} (T_1 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + T_2 \frac{\partial}{\partial r} + T_3 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + T_4) \Psi(\vec{r}_e, r, \varphi) + (V_{ee} + V_{en} + V_{nn}) \Psi(\vec{r}_e, r, \varphi) = E \Psi(\vec{r}_e, r, \varphi) \quad (5)$$

where \vec{r}_e denotes the electronic coordinates. Following the Renners original paper¹⁵, we take the wave function $\Psi(\vec{r}_e, r, \varphi)$ in the form:

$$\Psi(\vec{r}_e, r, \varphi) = \psi''(\vec{r}_e) \phi''(r, \varphi) + \psi'(\vec{r}_e) \phi'(r, \varphi) \quad (6)$$

where the functions $\psi''(\vec{r}_e)$ and $\psi'(\vec{r}_e)$ are considered as the solutions of the electronic Schrödinger equation for small r -values in the Born-Oppenheimer approximation, for two component electronic states. Consequently, they have the form:

$$\psi' \sim \cos(\Theta - \varphi) \quad \psi'' \sim \sin(\Theta - \varphi)$$

With the wave function (6), the Schrödinger equation (5) can be separated into two coupled equations, which can be written together in the matrix form:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \Phi(r, \varphi) - \frac{1}{\mu r^2} (2\mathbf{O} - \mathbf{1}) \Phi(r, \varphi) + \frac{1}{2} k r^2 - \\ & - \left[T'_1 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + T'_2 \frac{\partial}{\partial r} + T'_3 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + T_4 \right] \Phi(r, \varphi) - T_3 (2\mathbf{O} - \mathbf{1}) \Phi(r, \varphi) + 2\mathbf{U} \Phi(r, \varphi) = \\ & = E \Phi(\cdot, \varphi) \end{aligned} \quad (7)$$

whereby

$$\mathbf{1} = \begin{pmatrix} 10 \\ 01 \end{pmatrix} \mathbf{O} = \begin{pmatrix} 0 - \partial/\partial\psi \\ \partial/\partial\psi \quad 0 \end{pmatrix} \Phi = \begin{pmatrix} \Phi' \\ \Phi'' \end{pmatrix} E_{e1} = \begin{pmatrix} E'_{e1} \\ E''_{e1} \end{pmatrix} \mathbf{U} = \begin{pmatrix} U' \\ U'' \end{pmatrix}$$

and $E_{e1} = \frac{1}{2} k r^2 + \mathbf{U} \cdot E_{e1}$ and E'_{e1} represent the electronic energies in the Born-Oppenheimer approximation; they are expressed as polynomial series in r :

$$E''_{e1} = a' r^2 + b' r^4 + \dots = \frac{1}{2} k r^2 + (a' - \frac{1}{2} k) r^2 + b' r^4 + \dots$$

$$E'_{e1} = a' r^2 + b' r^4 + \dots = \frac{1}{2} k r^2 + (a' - \frac{1}{2} k) r^2 + b' r^4 + \dots$$

In the case when $r \rightarrow 0$ (linear geometry), the second row in eq.(7) vanishes. If this term would be neglected, the solution of the system (7) would be:

$$\Phi_{1v,l}^0 = \begin{pmatrix} \exp[i(l+1)\varphi] R_v^l(r) \\ i \exp[i(l+1)\varphi] R_v^l(r) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \exp(iK\varphi) R_v^{K-1}(r) \\ i \exp(iK\varphi) R_v^{K-1}(r) \end{pmatrix}$$

$$\Phi_{2v,l}^0 = \begin{pmatrix} \exp[i(l-1)\varphi] R_v^l(r) \\ -i \exp[i(l-1)\varphi] R_v^l(r) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \exp(iK\varphi) R_v^{K+1}(r) \\ -i \exp(iK\varphi) R_v^{K+1}(r) \end{pmatrix}$$

where l is the vibrational angular momentum quantum number, $v=l, l+2, l+4, \dots$, and K the quantum number of the total angular momentum about the a -axis ($K=l\pm 1$). R_v^l are the eigenfunctions of the twodimensional harmonic oscillator with* the Hamiltonian $H_0 = T_0 + \frac{1}{2} k r^2$:

$$R_v^l(r) = N_{v,l} \exp(-\lambda\rho/2) (\lambda\rho)^{l/2} L_{(v+l)/2}^l(\lambda\rho)$$

* If these basis functions are used, the volume element $\sin r dr d\varphi$ used in derivation of eqs. 1-4 has to be replaced by, $r dr d\varphi$, what is equivalent to a transformation of T to $T' = S^{-1} T S$ with $S = (r/\sin r)^{1/2}$

whereby $\rho=r^2, \lambda=(\mu k)^{1/2}$, and $N_{n,l}$ are the normalization factors. The functions $L_{(v+l),s}^l$ are the associated Laguerre polynomials.

The functions $\Phi_{1v,l}^0$ and $\Phi_{2v,l}^0$ are used as basis functions for the variational calculation of vibronic levels and wavefunctions. Besides the diagonal elements corresponding to the first row in eq. (7), the secular equation $|H-ES| |c|=0$ also contains matrix elements of the anharmonic parts of V and T . The only nonvanishing of these elements are:

$$U_{1v'K'}^{1vK} = \frac{1}{2} \delta_{K,K'} \delta_{l,l'} \int_0^\infty R_v^{K-1} (U' + U'') R_{v'}^{K'-1} r dr$$

$$U_{2v'K'}^{1vK} = \frac{1}{2} \delta_{K,K'} \delta_{l,l'+2} \int_0^\infty R_v^{K-1} (U' - U'') R_{v'}^{K'+1} r dr$$

$$U_{1v'K'}^{2vK} = \frac{1}{2} \delta_{K,K'} \delta_{l,l'-2} \int_0^\infty R_v^{K+1} (U' - U'') R_{v'}^{K'-1} r dr$$

$$U_{2v'K'}^{2vK} = \frac{1}{2} \delta_{K,K'} \delta_{l,l'} \int_0^\infty R_v^{K+1} (U' + U'') R_{v'}^{K'+1} r dr$$

$$T_{1v'K'}^{1vK} = \delta_{K,K'} \delta_{l,l'} \int_0^\infty R_v^{K-1} T' R_{v'}^{K'-1} r dr$$

$$T_{2v'K'}^{2vK} = \delta_{K,K'} \delta_{l,l'} \int_0^\infty R_v^{K+1} T' R_{v'}^{K'+1} r dr$$

Since the Hamiltonian does not mix the basis functions with different K values, the solution of the secular equation can be achieved in the individual K -subspaces. Due to the orthogonality of the basis functions, the overlap matrix S reduces to a unity matrix. The calculation of the required matrix elements reduces to a simple calculation of the matrix elements corresponding to powers of r , as described in papers 10–12.

RESULTS

The Born-Oppenheimer potential surfaces for the two lowest lying electronic states of SH_2^+ (${}^2\text{B}_1$ and ${}^2\text{A}_1$) were calculated by Bruna *et al.*⁵ The calculations were performed by means of the *ab initio* MRD-CI method developed by Buenker and Peyerimhoff¹³; an elementary survey of this method is given also in ref. 14.

The molecular orbitals were obtained in form of linear combinations of an appropriate set of atomic orbitals (46 contracted Gaussian functions) by solving the Hartree-Fock equations using the method developed by Roothaan. In the configuration-interaction calculations a core of five MOs corresponding to the 1s, 2s and 2p shells of sulphur was kept doubly occupied, while eight SCF MOs with the highest orbital energies were excluded from consideration; all other MOs were allowed variable occupations.

In paper 5 only the coarse features of the SH₂⁺ spectrum were analysed. The vibrational levels were calculated without taking into account the Renner-Teller interaction. In this way, only the $K=0$ vibronic levels could be described correctly — in this case the system of equations (7) consisted of two uncoupled equations which were solved in the usual way, applying the method described in 10. By the calculation of vibrational levels, the dependence of the nuclear kinetic energy₁ operator on the bending angle was neglected.

In the present paper the Born-Oppenheimer potential curves for the ²B and ²A₁ states of SH₂⁺ are represented by polynomials of twelfth and eighth degrees respectively. The T' coefficients (4) are approximated by polynomials of the fourth degree and the value for $d=1.376$ Å is assumed. For each K -value a basis consisting of 100 eigenfunctions (fifty for $l=K+1$ and fifty for $l=K-1$) of a twodimensional harmonic oscillator with the force constant assumed to be $k=0.1$ a. u. is used. In connection to this it should be noted that the value chosen for k , determining directly only the form of the basis functions, has no significant influence on the calculated vibrational energies if the number of basis functions is not too small. This enables the use of the same basis functions for different

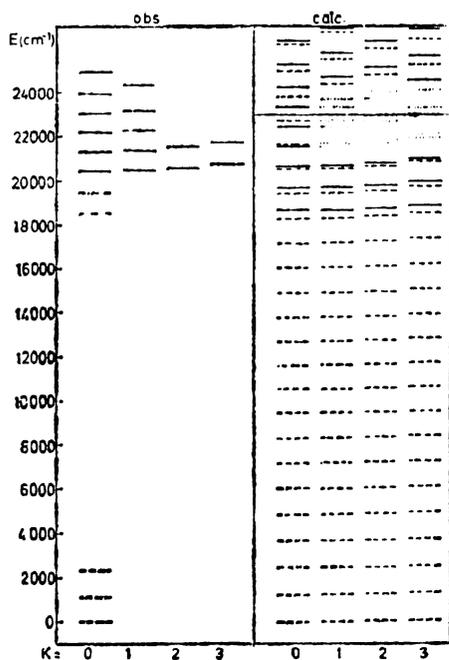


Fig. 2. Comparison of the calculate and observed vibronic levels in the ³II_u state of SH₂⁺. For the calculated levels the following designation is used: — levels corresponding essentially to the upper potential surface; --- levels corresponding essentially to the lower potential; ... levels which are strongly shared between both potential surfaces.

electronic states, which makes the calculation computationally much easier than if the vibrational basis functions of upper and lower states are nonorthogonal (different values of k).

The results of the calculation are presented in Fig. 2. Except for $K=0$, in which case there is no Renner-Teller interaction and the vibronic levels can be unambiguously attributed to the upper or lower Born-Oppenheimer potential curve, the calculated vibronic levels are more or less shared between both potential surfaces. The interaction between the component electronic states is the strongest at the barrier hindering linearity — in this region it is practically impossible to attribute the obtained levels to a particular potential surface. The agreement between the calculated and experimentally observed energy levels, shown in Fig. 2. is very good: the differences have the magnitude of the order of 100 cm^{-1} at absolute transition energies of $\approx 20000 \text{ cm}^{-1}$.

Acknowledgement. The authors would like to thank Drs. P. J. Bruna and G. Hirsch who calculated the potential curves for SH_2^+ .

ИЗВОД

ТЕОРИЈСКО ИСТРАЖИВАЊЕ ВИБРОНИЧКЕ СТРУКТУРЕ ЕЛЕКТРОНСКОГ СПЕКТРА SH_2^+

МИЉЕНКО ПЕРИЋ и МАРИЈА КРМАР

*Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет Универзитета у Београду,
й. бр. 550, 11001 Београд*

Описан је метод за аби иницијално рачунање виброницких нивоа у троатомским молекулама који показују изразит Renner-Teller-ов ефекат. Метод се заснива на развоју молекулских потенцијала и оператора кинетичке енергије језгра у потенцијалске редове и варијационом рачунању енергетских нивоа и таласних функција. Приказани су резултати за $^2\Pi_u$ стање SH_2^+

(Примљено 9. октобра 1980)

REFERENCES

1. R. N. Dixon, G. Duxbury, M. Horani, P. J. Rostas, *Mol. Phys.*, **22**, 977 (1971)
2. G. Duxbury, M. Horani, J. Rostas, *Proc. Roy. Soc. (London)*, ser. A, **331**, 109 (1972)
3. H. Sakai, S. Yamabe, T. Yamabe, K. Fukui, H. Kato, *Chem. Phys. Letters*, **25**, 541 (1974)
4. S. K. Shih, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Chem. Phys.*, **17**, 391 (1976)
5. P. J. Bruna, G. Hirsch, M. Perić, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Mol. Phys.*, **40**, 521 (1980)
6. G. Hirsch, P. J. Bruna, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, in press, (1980)
7. Ch. Jungen and A. J. Merer, „*Molecular Spectroscopy: Modern Research*”, Vol. II, Edited by K. N. Rao, Academic Press, New York 1964
8. K. F. Freed, J. R. Lombardi, *J. Chem. Phys.*, **45**, 591 (1966)
9. T. Barrow R. N. Dixons and G. Duxbury, *Mol. Phys.*, **27**, 1217 (1974)
10. M. Perić, R. Runau, J. Römel, S. D. Peyerimhoff and S. J. Buenker, *J. Mol. Spectry*, **78**, 309 (1979)
11. M. Perić, J. Radić-Perić, *Chem. Phys. Letters*, **67**, 138 (1979)
12. M. Perić, *Ibid.*, in press (1980)

13. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta*, **39**, 217 (1975); **35**, 33 (1974); R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, W. Butscher, *Mol. Phys.*, **35**, 771 (1978)
14. M. Perić, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **44**, 465 (1979)
15. R. Renner, *Z. Physik*, **92**, 172 (1934).

MÖSSBAUER EFFECT STUDY OF SIDERITE AND LIMONITE ORES

SVETOZAR MUSIĆ¹, ILONA NAGY-CZAKÓ², ATTILA VÉRTES² and OLGA HADŽIJA¹

¹Rudjer Bošković Institute, YU-41001 Zagreb, Yugoslavia, and

²Institute of Physical Chemistry and Radiology, Lorand Eötvös University, 1088 Budapest, Hungary

(Received 22 July 1980)

Yugoslav siderite and limonite ores were studied by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. The spectra of the siderite ore show that its iron is completely in the ferrous state. The influence of texture on the quadrupole line asymmetry of siderite is discussed. Gamma irradiation of siderite with a dose of 1.12 MGy could not induce the oxidation of iron(II). Three sets of six-line components M_1 , M_2 , M_3 in the spectrum of limonite are observed at room temperature. The main six-line component M_1 corresponds to α -FeOOH. The second six-line component M_2 can be ascribed to α -FeOOH with the Al³⁺ impurities substituted. The limonite ore also contains a small quantity of haematite as shown with the six-line component M_3 . ⁵⁷Fe Mössbauer parameters of M_1 and M_2 components at 78 K are very close, and therefore they were unseparable.

Mössbauer spectroscopy has been established as an important method in mineralogy and geochemistry. ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy is perhaps the best technique available for identifying and determining the relative amounts of iron compounds present in a variety of mineralogical systems. Precise structural information can be obtained, since the Mössbauer spectrum is strongly determined by the immediate neighbourhood of the iron atoms. Superparamagnetic behaviour of the samples can be useful in the actual determination of the average particle size.

Iron minerals, siderite and limonite, have been the subject of several Mössbauer investigations from some different points of view. Siderite has been used for a study of the dimension of the Goldanskii-Karyagin effect (G.K.E.)¹ on ⁵⁷Fe nuclei in its paramagnetic phase². The influence of preferred orientation of the siderite crystallites (texture) on the quadrupole line asymmetry has also been reported^{2,3}. Without the angular dependence measurement of the line intensities it cannot be concluded that the observed phenomenon is caused by a G.K.E.⁴. A positive sign of the nuclear quadrupole coupling constant ($1/2e^2qQ$) in FeCO₃ has been determined at 80 K and at room temperature⁵. Mössbauer spectroscopy has been applied to the determination of the size of haematite particles (superparamagnetic character) in a case of siderite pseudomorphose by haematite⁶. Pyrrhotite, sphalerite and mangano-siderite samples from Hungary have been investigated by Mössbauer spectroscopy⁷. The iron in mangano-siderite samples is mostly (more than 90 per cent) in the ferrous state and its electron structure is more asymmetric than that of pure siderite. ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy has been used to analyse the included minerals and the mineral-derived phase of a large suite of coal, coke and other coal-related samples⁸. Most of the samples studied were bituminous coals and the dominant Fe-bearing minerals observed were pyrite,

carbonate components (siderite, ankerite) and ferrous silicates (principally illite). The Mössbauer characterization of a limonite mineral has shown that it is a mixture of goethite, haematite and vivianite (ferrous phosphate)⁹.

In this paper the results of a Mössbauer effect study of siderite and limonite ores from Bosnia (Yugoslavia) will be discussed.

EXPERIMENTAL

The siderite and limonite ore samples were analysed by the standard qualitative spectrochemical method. Also, the standard methods of quantitative chemical analysis were used. Gamma irradiation of the siderite ore was performed by using the ⁶⁰Co source of the Ruder Bošković Institute. The Mössbauer spectra were recorded with a constant acceleration drive unit in conjunction with a multichannel analyzer. The spectra were taken at room temperature, but the limonite sample was measured at liquid nitrogen temperature, too. The source was ⁵⁷Co(Pd). All the measurements were carried out in transmission geometry. The computer evaluation of spectra was performed by the least-squares fits of Lorentzian lines to the data points. All isomer shifts are given relative to metallic iron.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of qualitative spectrochemical analysis of the samples are given in Table I. The chemical compositions of siderite and limonite ores are given in

TABLE I. *Qualitative spectrochemical analysis of siderite and limonite ores*

Element	Siderite	Limonite
Al	+	+
Ca	+	+
Cu	+	+
Mg	+	+
Mn	+	+
Pb	tr	tr
Si	+	+
Pb	tr	tr
Si	+	+
Ti	+	tr
Ni	—	—
Cr	—	—
V	—	—

found (+), not found (—), traces (tr)

in Table II. Mössbauer spectra of siderite and limonite samples are shown in Figs 1,

TABLE II. *Quantitative analysis of siderite and limonite ores*

Component	Siderite %	Limonite %
Fe ₂ O ₃	9.45	80.21
FeO		1.37
FeCO ₃	66.15	
SiO ₂	0.65	1.51
Mn	2.07	1.75
Al ₂ O ₃	4.47	4.95
TiO ₂	0.01	0.003
S	n.d.	0.76
CaO		0.13
CaCO ₃	5.49	

MgO		0.09
MgCO ₃	7.71	
Cu	n.d.	n.d.
Pb	n.d.	n.d.

not determined (n.d.)

2 and 3. Parameters obtained by the computer evaluation of Mössbauer spectra are given in Table III.

TABLE III. Mössbauer parameters of siderite and limonite ores

Mineral	Lines	I. S.* (mm s ⁻¹)		Q. S. (mm s ⁻¹)		H _{5/2} (kG)		Γ (mm s ⁻¹)		Comments
		298 K	78 K	298 K	78 K	298 K	78 K	298 K	78 K	
Siderite	Q	1.267		1.792				0.302		
Siderite	Q	1.266		1.791				0.296		gamma-irradiated (1.12 MGy)
Limonite	M ₁	0.415	} 0.465	-0.130	} -0.123	357	} 488	0.494	} 0.487	
	M ₂	0.443		-0.110		324		0.850		
	M ₃	0.385		-0.120		510		535		0.20

* I. S. referred to metallic iron.

The error of the tabulated I. S. and Q. S. values is ± 0.005 mm s⁻¹ and the error of H_{5/2} is ± 2 kG.

The Mössbauer spectrum of the siderite sample at room temperature is composed of two lines indicating quadrupole splitting (Fig. 1). On the basis of

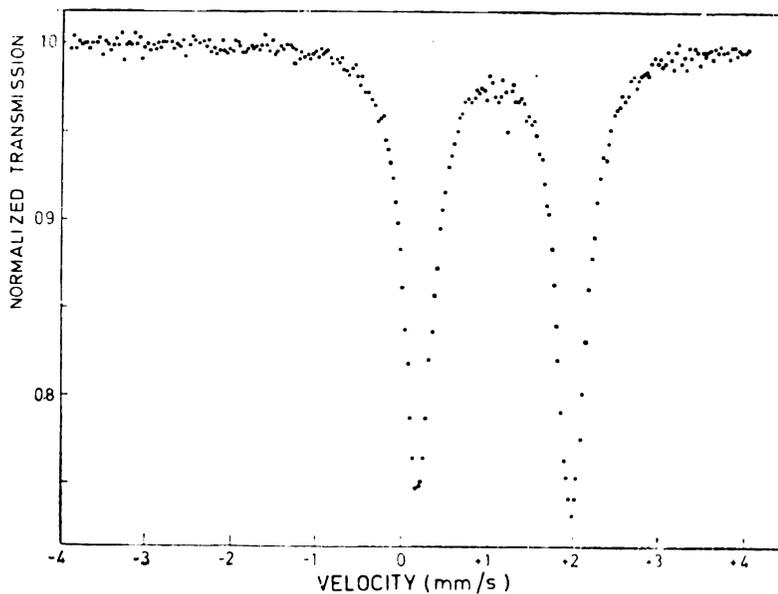


Fig. 1. Mössbauer spectrum of siderite ore measured at room temperature.

Mössbauer measurements it can be concluded that iron in this sample is completely in the ferrous state. The Mössbauer parameters are in accord with those earlier measured². Gamma irradiation of siderite with a relatively high dose of 1.12 MGy could not induce the oxidation of iron(II). The effect could be expected at very high gamma doses. Mössbauer investigations of various iron(II) salts have been published^{10,11}. The oxidation of iron(II) to iron(III) in gamma irradiated iron(II) salts is strongly dependent on the nature of the salt and the hydrated water content.

The results of the Mössbauer analysis show an absence of iron(III). A high iron(III) content in siderite obtained by the classical analysis (Table II) can probably be attributed to the oxidation of the Fe^{2+} in the course of its dissolution; e. g. the Fe^{2+} can be oxidized with Mn^{4+} . These results indicate an advantage of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy for the rapid nondestructive analysis of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio. The ratio obtained by chemical analysis cannot fully characterize a mineralogical system, if two or more elements have alternative oxidation states^{12,13}.

The Mössbauer spectrum of siderite shown in Fig. 1 has an asymmetry and the line of the $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ transition (right-hand side peak at higher energy) has a larger surface area than the line of the $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ transition (left-hand side peak). This asymmetry vanishes when the powdered siderite was mixed with activated carbon. This mixture was also used for the preparation of the Mössbauer absorber. This result demonstrated that the origin of the doublet asymmetry was rather an orientation of the polycrystalline siderite (texture effect) than G. K. E.

Three sets of six-line patterns (M_1 , M_2 , M_3) are observed in the Mössbauer spectrum of limonite at room temperature (Fig. 2), while at liquid nitrogen tempera-

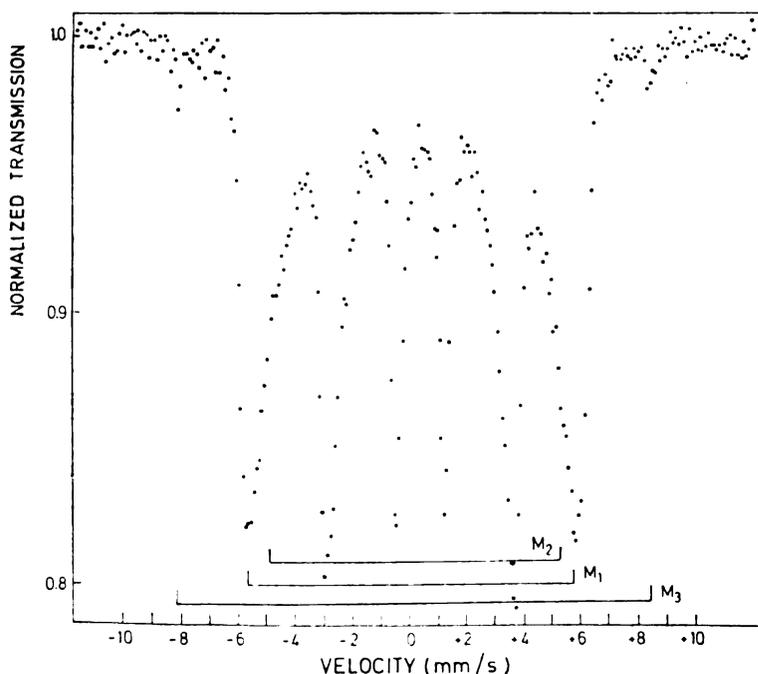


Fig. 2. Mössbauer spectrum of limonite ore measured at room temperature.

ture only two sextets appear (Fig. 3), and one of them M_3 has a very low intensity. The main component of the limonite mineral is goethite, α -FeOOH (M_1).

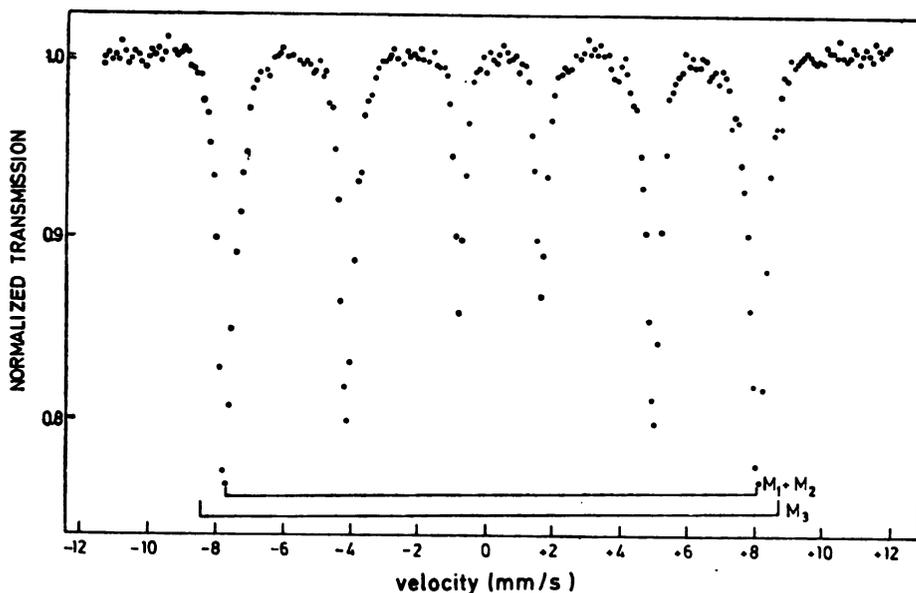


Fig. 3. Mössbauer spectrum of limonite ore measured at 78 K.

Natural and synthetic goethite has extensively been investigated using the Mössbauer spectroscopy. At the beginning of the Mössbauer studies on goethite there was some controversy about the possible existence of two separate magnetic fields, but it was well established by Forsyth *et al.*¹⁴ that only one magnetic field and two antiferromagnetic sublattices were present below $T_N = 130^\circ\text{C}$. The extreme differences in results from different samples (natural and synthetic) are probably due to differences in microcrystallinity. The shape of the Mössbauer spectra of goethite depends very sensitively on the actual size of the particles¹⁵. Recently, it has been shown that the Mössbauer spectrum of natural goethite can vary from a well-determined six-line spectrum to a doublet owing to the grain size¹⁶.

In our case, the Mössbauer parameters of the M_1 sextet at both temperatures are in good agreement with those of synthetic α -FeOOH having a dimension of 20 nm by 85 nm on the average¹⁷. The superparamagnetic line broadening at room temperature was also observed. The second six-line pattern (M_2) with lower magnetic field at room temperature can be ascribed to goethite particles with impurities, probably of Al(III). The effect of the Al^{3+} substitution in α -FeOOH has been discussed in detail by Golden *et al.*¹⁸. They observed at room temperature a strong relaxation effect for small Al^{3+} substitution and at 13 mol % AlOOH the six-line spectrum component completely collapsed. The increasing AlOOH content caused a linear decrease in the magnetic field at 77 K, and this can be expressed by the equation (AlOOH in mol %):

$$E(\text{kG}) = 500 - 1.77 \times (\% \text{AlOOH})$$

The Mössbauer parameters of M_1 and M_2 components at 78 K are very close, and therefore they were unseparable. On the basis of the equation presented, the second component M_2 of the limonite mineral can be attributed to α -FeOOH substituted with 6.8% AlOOH. The third component M_3 corresponds to a small amount of haematite.

ИЗВОД

СТУДИЈ МӨССБАУЕР-ОВОГ ЕФЕКТА РУДАЧА СИДЕРИТА И ЛИМОНИТА

СВЕТОЗАР МУСИЋ*, ILONA NAGY-CZAKÓ**, ATTILA VÉRTES** и ОЛГА ХАЦИЈА*

*Институт „Руђер Бошковић”, 41001 Загреб, и **Институт физикалне хемије и радиологије Lorand Eötvös Универзитет, 1088 Будимпешта, Мађарска

Рудаче сидерита и лимонита из Југославије биле су студиране ^{57}Fe Мөссбауер-овом спектроскопијом. На основу $^{57}\text{-Fe}$ Мөссбауер-ове спектроскопије рудаче сидерита било је закључено да је жељезо присутно у потпуности као Fe(II). Утјецај текстуре на асиметрију квадруполних линија је био дискутиран. Гама озрачивање сидерита с дозом од 1,12 МGу није могло индуцирати оксидацију жељеза(II). Три секстета линија (M_1 , M_2 , M_3) у ^{57}Fe Мөссбауер-овом спектру лимонита запажена су при собној температури. Главни секстет линија M_1 одговара α -FeOOH. Други секстет линија M_2 може бити приписан α -FeOOH са супституираним Al^{3+} онечишењем. Рудача лимонита такођер садржи малу количину хематита, као што је показано секстетом линија M_3 . ^{57}Fe Мөссбауер-ови параметри компоненти M_1 и M_2 при температури од 78 K су врло блиски и због тога они нијесу били раздвојиви.

(Примљено 22. јула 1980)

REFERENCES

1. V. I. Goldanskii, E. F. Makarov, I. P. Suzdalev, I. A. Vinogradov, *Phys. Rev. Letters*, **20**, 137 (1968)
2. I. Dezsi, K. Kulcsar, D. L. Nagy, L. Pocs, „*Proc. Conf. Appl. Mössbauer Effect Tihany*, 1969”, Akademiai Kiadó, Budapest 1971, p. 247
3. H. D. Pfannes, U. Gonser, *Appl. Phys.*, **1**, 93 (1973)
4. D. L. Nagy, K. Kulcsar, H. Spiering, R. Zimmermann, *J. Phys. (France)*, **35**, C6-385 (1974)
5. R. W. Grant, H. Wiedersich, A. H. Muir, Jr., U. Gonser, W. N. Delgass, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1015 (1966)
6. J. P. Eymery, P. Moine, A. Le Roy, *Bull. Mineral.*, **101**, 393 (1978)
7. A. K. Singh, A. Vértes, *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.*, **17**, 319 (1973)
8. G. P. Huffman, F. E. Huggins, *Fuel*, **57**, 592 (1978)
9. C. Janot, M. Chabanel, E. Herzog, *Compt. Rend.*, **266**, Ser. C, 101 (1968)
10. J. Meyers, J. Ladriere, M. Chavee, D. Apers, *J. Phys. (France)*, **37**, C6-905 (1976)
11. J. Ladriere, J. C. Krack, D. Apers, *Ibid.*, **40**, C2-434 (1979)
12. A. G. Maddock, „*Mössbauer Spectroscopy in Mineralogy*” in „*Mössbauer Spectroscopy and its Applications*”, IAEA, Vienna 1972, p. 329
13. T. C. Gibb, „*Principles of Mössbauer Spectroscopy*”, Chapman and Hall, London 1976., p. 197 (chapter nine)

14. J. B. Forsyth, I. G. Hedley, C. E. Johnson, *J. Phys. C*, **1**, 179 (1968)
15. A. M. van der Kraan, *Ph. D. Thesis*, Technical High School, Delft 1972
16. A. Govaert, C. Dauwe, P. Plinke, E. De Grave, J. De Sitter, *J. Phys. (France)*, **37**, C6-825 (1976)
17. A. M. van der Kraan, J. J. Vanloef, *Phys. Letters*, **20**, 614 (1966)
18. D. C. Golden, L. H. Bowen, S. B. Weed, J. M. Bigham, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**, 802 (1979).

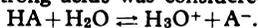
ON THE DISSOCIATION OF STRONG ACIDS IN AQUEOUS SOLUTIONS

DJORDJE M. PETKOVIĆ and ALEKSANDAR Lj. RUVARAC

Chemical Dynamics Laboratory, The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O.Box 522,
 YU-11001-Belgrade

(Received 1 October 1980)

The dissociation of strong acids was considered as the interaction of acids (HA) and water



The dissociation constant expression, rearranged in the form

$$\log(a_{\pm}^2/a_{\text{H}_2\text{O}}^2) = \log K + \log(a_{\text{HA}}/a_{\text{H}_3\text{O}})$$

was used to determine the constant by a method based on the appearance of an inflexion point in the plot of the activity data as $\log(a_{\pm}^2/a_{\text{H}_2\text{O}}^2) = f(a_{\text{H}_3\text{O}})$. At the inflexion point $a_{\text{HA}} = a_{\text{H}_3\text{O}}$ is expected to be fulfilled and the ordinate Value of the inflexion point determines the dissociation constant. Thermodynamic dissociation constants of strong acids were evaluated in concentrated solutions without extrapolation to zero ionic strength. The obtained values of the constants of sulphuric (4.10, the first dissociation), hydrobromic (2.90), hydriodic (1.69), perchloric (1.41), hydrochloric (1.31), and nitric acids (0.556), given in parentheses, are in good agreement with the constants determined by spectroscopic methods.

Methods for the determination of dissociation constants of strong acids are based on different approaches. The use of Raman and nuclear magnetic resonance spectroscopy leads to relatively low values of the constants. However, much greater values of the constants of the same acids are obtained by the methods based on thermodynamic, solubility, structural, etc., grounds¹.

The aim of the present work was to study the dissociation of an acid as the interaction of the acid and water and to determine the thermodynamic dissociation constant in concentrated solutions without extrapolation of the equilibrium constant expression to zero ionic strength. For this purpose a novel method, already reported for ion exchange² and solvent extraction³ processes, is suggested.

Dissociation of an acid, HA, is described by the reaction



and the corresponding equilibrium constant expression is given by

$$K = a_{\text{HA}}/a_{\text{HA}}a_{\text{W}} \quad (2)$$

Here, a is the chemical activity of various species denoted by the corresponding subscript. Charges of the ions are omitted from the subscript and H_3O^+ is marked with H, and H_2O with W in order to simplify the notation. The standard state of the ion activities and the undissociated acid molecules is their infinite dilution in water and the standard state of water is pure water. The concentration scale of the species involved in equilibrium (1) is mol dm^{-3} .

All the components of equilibrium (1) can be hydrated but it is neglected in formulating the equilibrium constant expression. We deal with solutions where the water concentration is sufficiently high so that the hydrates formed from the species involved in equilibrium (1) are not changed. The activity of water includes the consumption of water molecules for the hydration of the species and we assume, at the beginning, that there is an excess of water molecules which permits the interaction presented by eq. (1). Further reasons for the omission of hydration in equilibrium (1) will be reconsidered in the light of experimental data at the end of this paper.

Due to the unknown value of a_{HA} it is not possible to determine K from eq. (2) only on the grounds of the available data on the acid ions and water activities. However, K might be evaluated from eq. (2), rearranging it in the form presented by

$$\log(a_H a_A / a^2_w) = \log K + \log(a_{HA} / a_w) \quad (3)$$

if there was a possibility of finding a condition where $a_{HA} = a_w$. Then eq. (3) should be reduced to $\log(a_H a_A / a^2_w) = \log K$. We noticed the property of eq. (3) to exhibit a sigmoid curve when it is plotted as $\log(a_H a_A / a^2_w) = f(a_w)$. The ordinate value of the appeared inflexion point gives a reasonable value for $\log K$ indicating that $a_{HA} = a_w$ could be fulfilled at the inflexion point. A similar behaviour of the equilibrium constant expression in ion exchange² and solvent extraction³ processes was noticed in our Laboratory as well.

Before we subject eq. (3) to a mathematical procedure to establish a condition for the inflexion point, eq. (3) has to be simplified. We assume that the activities of all species involved in eq. (2) can be equated with their concentrations, that is the activity coefficients of the species should be equal to unity, and that only the chemical reaction presented by eq. (2) exists. Then, eq. (2) can be written as

$$\log(n_H n_A / n^2_w) = y = \log K + \log(n_{HA} / n_w) \quad (4)$$

where n is the number of moles of different species denoted by the corresponding subscript. On the other side, the mass balance equation

$$2 n_H + n_{HA} + n_w = \text{const} = C \quad (5)$$

can be rearranged to

$$y = -\log 4 + 2 \log(C - n_{HA} - n_w) - 2 \log n_w \quad (6)$$

taking into account that $n_H = n_A$. Here, y is defined in eq. (4) and C is the total number of moles of the species involved in equilibrium (1). Since the second derivative of a function, equated with zero, gives a condition for the inflexion point, we differentiate eq. (4) two times with respect to n_w obtaining

$$\frac{d^2 y}{dn_w^2} = -\frac{1}{n_{HA}^2} \left(\frac{dn_{HA}}{dn_w} \right)^2 + \frac{1}{n_{HA}} \frac{d^2 n_{HA}}{dn_w^2} + \frac{1}{n_w^2} \quad (7)$$

After equating the first derivative of eq. (6) with the first derivative of eq. (4), and by further differentiation to get expressions for dn_{HA}/dn_w and $d^2 n_{HA}/dn_w^2$, we substitute them into eq. (7). Then, putting that $d^2 y/dn_w^2 = 0$, eq. (7) leads to

$$2n^2_{\text{W}} - (4n_{\text{HA}} + 3C)n_{\text{W}} + 2n^2_{\text{HA}} + Cn_{\text{HA}} + C^2 = 0 \quad (8)$$

which is satisfied if $n_{\text{HA}} = n_{\text{W}} = C/2$. It shows the property of eq. (4) to have the inflexion point where $n_{\text{HA}} = n_{\text{W}}$ and where it is reduced to

$$\log(n_{\text{H}}n_{\text{A}}/n^2_{\text{W}}) = \log K. \quad (9)$$

The third derivative of eq. (4) is not equal to zero for $n_{\text{HA}} = n_{\text{W}} = C/2$.

The mathematical conclusion, based on eqs (5—9), that eq. (4) is reduced to eq. (9) at the inflexion point, is illustrated by the treatment of a consistent set of numerical data on $n_{\text{H}} = n_{\text{A}}$, n_{HA} , n_{W} , $C=55$, and for different K values related by eqs (4) and (5). Figure 1 demonstrates this treatment and shows that $n_{\text{HA}} = n_{\text{W}}$ is valid at all inflexion points which appear. It is also seen that if the K values tend to zero, the values of n_{W} , at the inflexion point, tend to $C/2$. The same thing

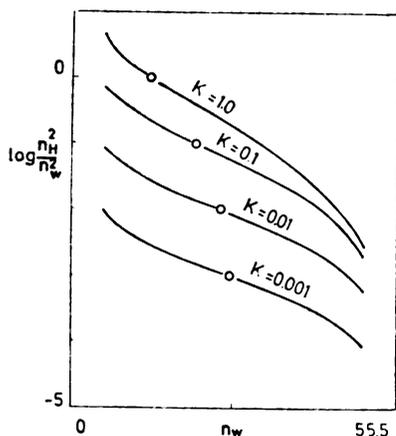


Fig. 1. Presentation of a consistent set of numerical data, related by eqs (4) and (5), by means of the functionality involved in eq. (4). Points show the positions of inflexion points and where $n_{\text{HA}} = n_{\text{W}}$ is valid.

happens when $n_{\text{HA}} = n_{\text{W}} = C/2$ is introduced into eq. (5), one obtains that $n_{\text{H}} = n_{\text{A}} = 0$ and it follows from eq. (2) that $K=0$. Therefore, the differentiation of eq. (4) with respect to n_{W} but with K as a constant, is an oversimplification. Since K is the changeable parameter depending on the system investigated, eq. (7) should contain in that case the additional term $d^2 \log K / d^2 n_{\text{W}}$. So extended eq. (7) is rather complicated to be solved. In fact, it is not necessary because we do not need to know a relation between the value of the abscissa of the inflexion point and the K value.

In real chemical systems where we deal with the chemical activities the thermodynamic dissociation constant expression, eq. (2), rearranged into eq. (3), cannot be mathematically considered as it has been done with eqs (5—9). The variables a_{HA} and a_{W} are unknown from the mathematical point of view and the value of the ratio $a_{\text{HA}}/a_{\text{W}}$ cannot be evaluated at the inflexion point. However, one may expect, on the ground of the conclusions made from eqs (5—9) and taking that a_{HA} is a function of a_{W} , that this ratio could also be equal to unity (or $a_{\text{HA}} = a_{\text{W}}$) at the inflexion point. The property of eq. (3) may be similar to that of eq. (4) because the increase of a_{HA} is followed by the decrease of a_{W} as it is the case with

n_{HA} and n_{W} . This consideration of the real dissociation equilibria is supported by the treatment of experimental data (see below) on the activities of a strong acid and water by

$$\log (a_{\pm}^2/a_{\text{W}}^2) = f(a_{\text{W}}) \quad (10)$$

where a_{\pm} is the mean ion activity of the strong acid. All systems investigated by eq. (10) show the existence of an inflexion point near to the half of the activity of pure water. The ordinate value of the inflexion point (usually in the range of 5—8 M of strong acid) gives the dissociation constant value consistent with the value calculated from the Raman and nmr spectroscopy data.

We have found several papers where the appearance of an inflexion point in the treatment of experimental data has been noticed. Davis and Geissman⁴ used absorption spectra of unionized and ionized forms of a weak base in sulphuric acid. They have shown that the difference of molecular extinction coefficients of the base at two wavelengths plotted against the Hammett acidity function, H_0 , of the solutions gives a sigmoid curve and that the ionized base fraction is equal to the unionized base fraction at the obtained inflexion point. The same method was later extended to the nuclear magnetic resonance measurements of similar systems⁵. The inflexion point of a titration curve, which is consistent with the half neutralization point of a weak acid (or base), was used to determine pK_{a} , because $p\text{H} = pK_{\text{a}}$ at this point, by fitting the third degree orthogonimial to the trace of the titration curve⁶.

The position of the inflexion point can be approximately localized by calculating $\Delta y/\Delta a_{\text{W}}$ values of the curve obtained by eq. (10) and plotting them versus a_{W} in the same graph. The abscissa of the appearing minimum is also the abscissa of the inflexion point. A computer program for the evaluation of the inflexion point coordinates, based on the fitting of the experimental data by the third degree polynomial, enables the finding of the inflexion point position and improves the accuracy of the method.

TREATMENT OF EXPERIMENTAL DATA

The activities of acid and water, over the whole range of acid concentrations, were taken from literature⁷. The squares of the mean ion activities, a_{\pm}^2 , were used instead of the $a_{\text{H}}a_{\text{A}}$ product. The water activities given in literature⁷ in the mole fraction scale, denoted here as b_{W} , were recalculated to the mol dm⁻³ scale, denoted as a_{W} , by the relation $a_{\text{W}} = 55.34 b_{\text{W}}$. The obtained data on a_{\pm} and a_{W} were plotted eq. (10) and shown in Fig. 2. The thermodynamic equilibrium constants were calculated from the ordinate value of the inflexion point where $\log (a_{\pm}^2/a_{\text{W}}^2) = \log K$ is expected to be valid.

In the case of sulphuric acid the equilibrium (1) has to be presented in another form (11) since the available mean ion activity data are given as $a_{\pm}^3 = a_{\text{H}}^2 a_{\text{SO}_4}$.



$$\log \frac{a_{\text{H}}^2 a_{\text{SO}_4}}{a_{\text{W}}^3} = \log \beta + \log \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{W}}} \quad (12)$$

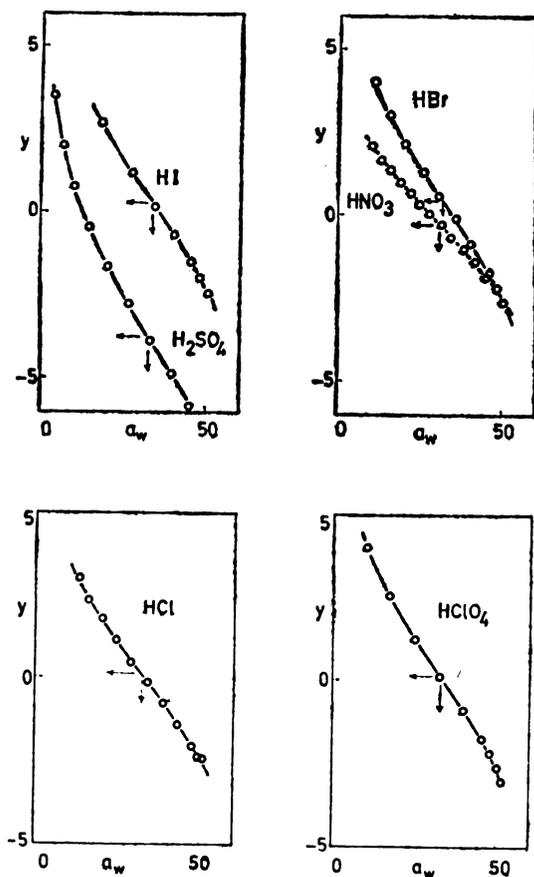


Fig. 2. Literature data⁷ plotted by eq. (10). The lines are the best fit of the third degree polynomial to the experimental points while the arrows show the position of the inflexion points.

The equilibrium constant β relates to the first, K_1 , and the second dissociation constant, K_2 , of sulphuric acid by $\beta = K_1 K_2$. The overall dissociation constant β was determined by plotting the sulphuric acid and water activity data as $\log(a_{\pm}^3/a_w^3) = f(a_w)$, according to eq. (12). Using the literature value¹ $K_{a(2)} = 0.01$ and recalculating it to $K_2 = 55.34 K_{a(2)}$ (see below), the first step dissociation constant of sulphuric acid was obtained from $K_1 = \beta/K_2$.

In order to compare our values of K , defined by eq. (2), with the acidity constant, K_a , defined by

$$K_a = a_{HA} / a_{HA} = K a_w \tag{13}$$

and determined by spectroscopic methods, the expression $K_a = 55.34 K$ was used to calculate K_a .

The values of the dissociation constants determined in this work, K , defined by eq. (2), and K_a , defined by eq. (13), are given in the Table. The literature values

of K_a and the values⁸ of the acidity function, H_0 , of the strong acids considered are also included. The experimental data, presented by eq. (10), were fitted by means of the third degree polynomial, $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$, using the least squares

TABLE. Dissociation constants of strong acids, K , defined by eq. (2), and K_a , defined by eq. (13) and the 99% confidence error limits. The values of H_0 are given for 8M acids⁸

Acid	H_0	K	K_a	
			This work	Literature values
H ₂ SO ₄	2.70	4.10 ± 0.68	227 ± 38 ^a	—
HBr	2.67	2.90 ± 0.27	161 ± 15	141—45000 ^b
HI	—	1.69 ± 0.10	94 ± 6	—
HClO ₄	2.67	1.41 ± 0.06	78 ± 4	38, ^c 63 ^d
HCl	2.43	1.31 ± 0.14	72 ± 6	11—400 ^b
HNO ₃	2.2	0.56 ± 0.06	31 ± 3	21, ^e 2, ^f 28, ^c 45 ^d

^aThe first dissociation constant. ^bE. Högfeltdt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 302 (1961). ^cG. C. Hood and C. A. Reilly, *J. Chem. Phys.*, **32**, 127 (1960). ^dR. Radeglia, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **231**, 339 (1966). ^eO. Redlich and J. Bigeleisen, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1883 (1943). ^fH. A. C. McKay, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1568 (1956)

procedure. The mean square error of the ordinate value of the inflexion point, multiplied by three to give the 99% confidence error limit, and recalculated to introduce the error of the operation $K = 10^{\log K}$, is given in the Table as the error of the dissociation constant. The errors in determining the experimental data have not been included.

The problem of hydration of the species in the aqueous solutions of strong acids has to be considered for the range of the acid concentrations used in this work. Figure 2 shows that all experimental data, following the sigmoid curve, exist within the water activities $0.2 > b_{H_2O} > 1$, given in the mole fraction scale. In the same water activity region the concentrations of water, x_{H_2O} , in the mole fraction scale, are within $0.8 > x_{H_2O} > 1$. As a consequence, the ratio $x_{H_2O}(\text{tot}) / x_{HA}(\text{tot})$ ranges from four, at the beginning of the sigmoid curve, has the value of about nine at the inflexion point, and rises further as the sigmoid curve falls. The important point we want to emphasize is that in the vicinity of the inflexion point the concentration of hydronium ions cannot be greater than one tenth of that of the total amount of water.

With respect to the complicated nature of the interaction of ions with water molecules the concept of the hydration number is questionable since the hydration numbers of a particular ion, determined by various methods, differ very much from one another. In the interaction of strong acid ions and water molecules, according to Samoilov's view,⁹ the water molecules form a stronger bond with the hydronium ion than with the neighbouring water molecule, while the water molecules are bound more weakly to the strong acid anions than to the neighbouring water molecules. It leads to the conclusion that anions do not hydrate,¹⁰ they are hydrated negatively having a structure-breaking effect on their water environment, and that hydronium ions can bind up to three water molecules. The hydration of undissociated molecules is expected to be less than the hydration of hydronium ions. As an approximation we may say that, in the range of the inflexion point,

there are sufficient water molecules to hydrate the species presented in eq. (1). This is indirectly supported by a good agreement between the dissociation constants we calculated from the data on concentrated acid solutions, and the literature values of the constants obtained under conditions of infinite dilution of strong acids in water. On the other hand, the values of the acidity function for 4, 6, and 8M solutions of the acids are in the same gradation as the dissociation constants calculated by our method.

As a conclusion we may say that our empirical procedure leads to the dissociation constant values comparable with the literature data. Redlich and others emphasized that extrapolation to zero ionic strength is subject to grave uncertainties. On the contrary we suggested a procedure which avoids it, using activities of strong acids in the range of higher acid concentrations without any extrapolation to zero ionic strength. Eqs (5—9), dealing with solutions which are ideal, justify our method to some extent since the changes of concentrations and activities have the same trend. We were not able to mathematically treat these relations when they included activities, in order to find the value of the function at the inflexion point. Therefore, this paper is a call for chemists to verify or criticize our procedure which yields dissociation constants similar to those obtained spectroscopically, which deserves to be noted in the literature.

ИЗВОД

О ДИСОЦИЈАЦИЈИ ЈАКИХ КИСЕЛИНА У ВОДЕНОМ РАСТВОРИМА

БОРЂЕ М. ПЕТКОВИЋ И АЛЕКСАНДАР Љ. РУВАРАЦ

Лабораторија за хемијску динамику и процесну технику, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, й. йр. 522, 11001 Београд

Дисоцијација јаких киселина се разматра као интеракција тих киселина (НА) и воде



Израз за константу дисоцијације, преуређен у облик

$$\log (a_{\pm}^2/a_{\text{H}_2\text{O}}^2) = \log K + \log (a_{\text{HA}}/a_{\text{H}_2\text{O}}),$$

користи се да се одреди вредност константе помоћу једне методе засноване на појави превојне тачке при графичком претстављању података о активности као $\log (a_{\pm}^2/a_{\text{H}_2\text{O}})$. На превојној тачки се очекује да је $a_{\text{HA}} = a_{\text{H}_2\text{O}}$ и да вредност ординате превојне тачке одређује константу дисоцијације. Термодинамичке константе јаких киселина одређене су у концентрованим растворима без икакве екстраполације на нулту јонску јачину. Добијене вредности констаната сумпорне (4,10, прва дисоцијација), бромоводоничне (2,90), јодоводоничне (1,69), перхлорне (1,41), хлороводоничне (1,31) и азотне киселине (0,556), дате у заградама, су у доброј сагласности са константама одређеним спектроскопским методама.

(Примљено 1. октобра 1980)

REFERENCES

1. L. G. Sillen, A. S. Martell, „*Stability Constants of Metal-Ion Complexes*”, The Chemical Society, London, Special Publ., No. 17, 1964; Supplement No. 1, Special Publ., No. 25, 1971
2. A. Ruvarac, V. Vesely, *Z. Physik Chem. (Frankfurt)*, **73**, 1 (1970)
3. Đ. M. Petković, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1 (1978)
4. C. T. Davis, T. A. Geissman, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3507 (1954)
5. J. T. Edward, J. B. Leane, I. C. Wang, *Can. J. Chem.*, **40**, 1521 (1962)
6. H. R. Almond, Jr., R. J. Kerr, C. Niemann, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2856 (1959)
7. I. Marcus, A. S. Kertes, „*Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*”, Wiley-Interscience, New York, 1969
8. R. P. Bell, „*The Proton in Chemistry*”, Cornell University Press, New York, 1959, p. 81
9. O. Ya. Samoilov, *Discussions Faraday Sci.*, **24**, 141 (1957)
10. N. I. Gusev, *Zh. Fiz. Khim.*, **45**, 1164, 2238, 2243 (1971)

WATER AND HYDROXYL GROUPS IN INCLUSION COMPLEXES OF ZEOLITE A

SNEŽANA BOJOVIĆ, UBAVKA MIOČ* and NADEŽDA PETRANOVIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550,
YU-11001 Belgrade*

(Received 15 September 1980)

Water and OH groups in NaA zeolite and in the nitrate inclusion complexes of zeolite were investigated by means of infrared spectroscopy. The complex band of the stretching vibration of water in the region of about $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ was analysed, as was also the bending vibration band in the region of $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. It was found that besides water molecules mutually bonded by hydrogen bonds, there also existed the interaction of water with the framework. The presence of free OH groups in NaA zeolite and in the $\text{NaA}\cdot\text{NaNO}_3$ inclusion complexes was also indicated.

In the infrared spectra of zeolites one can clearly differentiate the region in which the zeolite structure bands appear ($1200\text{--}250\text{ cm}^{-1}$) and the bands which arise from the water adsorbed in the zeolite (about 3400 and 1640 cm^{-1}). All the results of the analysis of water in zeolites, above all in A, X and Y zeolites, point to the existence of different bonding modes of water molecules in the zeolite cages. So in X and Y zeolites besides water bonded to one another by hydrogen bonds inside the cages, water bonded to the zeolite framework was also identified¹. Water bonded in this way gives a band in the i. r. spectrum at 3540 cm^{-1} . Free OH groups which give a band at 3640 cm^{-1} were also identified, as were also superficial Si-OH and Al-OH groups, with corresponding bands at 3740 and 3700 cm^{-1} ^{2,3}. Water was also found inside the β cage, and the corresponding band in the i. r. spectrum appears at about 3200 cm^{-1} .

In the literature there exist two to three working models of the bonding modes of water in the A zeolite which are in agreement with the fact that the water in the zeolite is ordered and that it is mutually bonded or bonded to the framework⁴⁻⁷. But some authors are not in agreement as to how water is bonded to the oxygen of the framework: by one or both protons, which is in direct connection with the bonding strength of water. Free OH groups were not identified in the NaA mode of zeolites, but they were found in the HA and NH_4A species of zeolites⁸.

In the zeolite inclusion complexes, formed by the inclusion of salt molecules from the melt into the channels and cages of the zeolites, water is substituted by molecules of salt, but a number of water molecules are retained in the inclusion process. Water in inclusion complexes has not been investigated. The only known fact is that the inclusion complex $\text{NaA}\cdot\text{NaNO}_3$ contains 6 to 7 molecules of water per elementary cell⁹.

* Address for correspondence

We have undertaken the investigation of water inclusion complexes for two reasons. First, in the investigation of the inclusion complexes structure the question came up of the place and the way of water bonding and second, in the inclusion complex the number of water molecules is considerably diminished, the framework is partly involved in the interaction lattice with the included component¹⁰, so the bond of water to the lattice oxygens is more easily identified which makes it possible to obtain additional facts about the water bonding in the A zeolite itself.

EXPERIMENTAL

Investigations were carried out with nitrate inclusion complexes of A zeolites, the synthesis procedure of which was described earlier¹¹. To obtain the inclusion complexes, powdered Linde 4A zeolite was used. The stoichiometric composition of the complexes is given in Table I, along with the abbreviated notations used further in the text. The number of water molecules per elementary cell of the zeolite was determined according to TGA analyses¹².

TABLE I. Description of investigated samples

Stoichiometric composition	Designation
$\text{Na}_{12}\text{A} \cdot 10\text{NaNO}_3 \cdot 6.6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaA} \cdot \text{NaNO}_3$
$(\text{CdNO}_3)_9 \cdot \text{Na}_3\text{A} \cdot \text{NaNO}_3 \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$	Cd_9
$(\text{CdNO}_3)_5 \cdot \text{Na}_7\text{A} \cdot 5\text{NaNO}_3 \cdot 15.6\text{H}_2\text{O}$	Cd_5
$(\text{PbNO}_3)_7 \cdot \text{Na}_5\text{A} \cdot 3\text{NaNO}_3 \cdot 9.7\text{H}_2\text{O}$	Pb_7
$(\text{PbNO}_3)_5 \cdot \text{Na}_7\text{A} \cdot 5\text{NaNO}_3 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$	Pb_5

The i.r. spectra were taken on a Perkin-Elmer 457 Spectrophotometer using the technique of KBr pellets: about 100 mg of KBr per about 2 mg of the sample is pressed with a pressure of about 1 MPa. Temperature changes were determined by an adapted VLT-2 cell with KBr windows.

Spectra of deuterated samples were also recorded. Deuteration was carried out by bringing into contact the dehydrated zeolite with D_2O vapour. The spectra were taken in air as fluorocarbon and paraffin oil mulls and as KBr pellets.

RESULTS

The bands obtained in the region of stretching and bending vibrations of water have a complex structure (Fig. 1), so the attained bands are resolved and

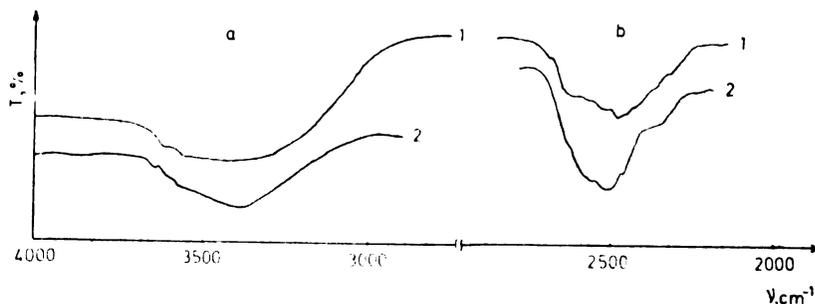


Fig. 1. Infrared spectra of: a. $\text{NaA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) and $\text{NaA} \cdot \text{NaNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2); b. deuterated samples

for the resolution a graphical method was used along with the application of an analytical equation¹³

$$I(\nu) = \frac{I_0 \gamma}{1 + 0.9 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma} \right)^2 + 0.1 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma} \right)^4}$$

$I(\nu)$ is the intensity of the band at the wave number ν , I_0 is the maximum intensity at ν_0 , γ is the half width of the band, and 0.9 and 0.1 are empirical coefficients which give the best shape of the band in i. r. spectra for systems with intermolec-

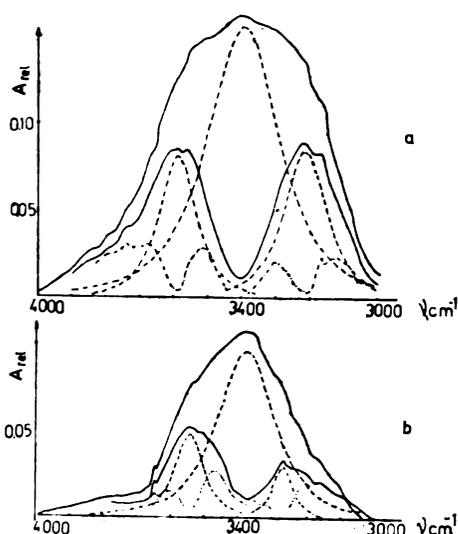


Fig. 2. Graphical resolution of the stretching H_2O band: a. NaA, b. NaA · NaNO₃

ular bonds such as the hydrogen bond. Fig. 2 shows the graphical resolution of the stretching vibrations of water obtained at room (Table II) and at elevated

TABLE II. Results of graphical resolution of the complex band at about 3400 and 1640 cm^{-1} for samples taken at room temperature

Sample	Position of bands in spectrum, ν_{max} , cm^{-1}									
NaA	3650	3560	3400	3275	3210	—	1730	1695	1655	
NaA · NaNO ₃	3650	3550	3400	—	3270	3150	1775	1720	1690	1650
Cd ₅		3540	3420	3285	3200	3070	1740	1720	—	1650
Cd ₉		3550	3400	3250	3160	3025	1760	1720	—	1660
Pb ₅		3560	3430	3300	3225	3095	1770	1715	—	1655
Pb ₇		3560	3370	3250	3160	3030	1760	1725	—	1650

TABLE III. Results of the graphical resolution of the complex band at about 3400 cm⁻¹ for samples recorded at higher temperatures

Sample	T, K	Position of the bands in spectrum, ν_{\max} , cm ⁻¹					
NaA	296	3655	3560	3400	3275	3210	
	406	3670	3590	3460	—	3240	
	496	3655	3585	3480	—	3250	
NaA · NaNO ₃	294	3650	3550	3400	—	3270	3150
	413	3630	3540	3400	—	3240	—
	499	—	—	3400	—	3160	—
Cd ₈	298		3540	3420	3285	3200	3070
	418		3545	3420	—	3180	3050
	493		—	3400	—	3260	3060
Cd ₉	295		3550	3400	3250	3160	3025
	411		3575	3450	3275	3170	3075
	495		—	3420	—	3150	3040
Pb ₅	297		3560	3430	3300	3225	3095
	410		3550	3430	—	3250	3075
	473		—	3430	—	3200	3020
Pb ₇	298		3560	3370	3250	3165	3030
	412		3540	3380	—	3200	3080
	494		—	3380	—	3150	3070

TABLE IV. Results of graphical analysis of deuterated sample spectra

Sample	Position of band in spectrum, ν_{\max} cm ⁻¹						
NaA · D ₂ O	2655	2620	2573	2530	2455	2375	2330
NaA · H ₂ O _{calc.}	3646	3563	3512	3413	3314	3206	
NaA · H ₂ O _{exper.}	3655	3560		3400	3275	3210	
$\delta_{\text{isot.}}$	1.368	1.36	1.349	1.364	1.350	1.350	

temperatures (Table III). The complex band at around 2700 cm⁻¹ obtained for the deuterated samples of NaA and NaA · NaNO₃ was also analysed (Table IV).

The areas of all the bands obtained after the resolution of the complex band obtained at room and elevated temperatures were measured. The area measurement was done planimetrically (Table V). On the basis of the band areas an estimation of the intensity of the bands was carried out, and on the basis of the changes of areas of the bands as a function of temperature the thermal stability of the individual bands was followed.

DISCUSSION

The results of the analyses of the stretching and bending vibrations of water molecules in the inclusion complexes of zeolites, as also in the NaA zeolite, point to the existence of different modes of water bonding in the zeolite cages. On the basis of the obtained bands, their intensity and thermal stability the band identification i. e. the bonding mode of water in the cages of the investigated zeolites was carried out.

The most intensive band in the stretching vibration region appears at 3400 cm⁻¹ (Table II). This band by its position and half width corresponds to the water

TABLE V. Band intensity change (3400, 3550, and 3200 cm^{-1}) as a function of temperature

Sample	T, K	P_{total}	P_{3400}	P_{3550}	P_{3200}	$P_{3400}/P_{\text{total}}\%$	$P_{3550}/P_{3400}\%$	$P_{3200}/P_{3400}\%$	$P_{3550}/P_{3200}\%$	$\Delta P_{\text{total}}/\Delta P_{3400}\%$	$\Delta P_{3550}/\Delta P_{3400}\%$	$\Delta P_{3200}/\Delta P_{3400}\%$
NaA	296	83.9	41.7	12.1	11.1	100	49.7	14.6	13.3	43.0	17.8	9.3
	406	47.8	26.7	4.4	6.7	57.0	31.9 _a	5.3	8.0	17.4	18.0	1.1
	495	33.3	11.6	3.6	3.5	39.6	13.9	4.3	4.2	17.4	18.0	1.1
NaA.NaNO ₃	294	37.2	21.5	5.2	2.2	100.0	57.7	14.1	6.0	42.7	25.1	7.7
	413	21.3	12.2	2.4	1.0	57.3	32.6	6.4	2.7	24.7	17.7	0.0
	499	12.2	5.6	0.0	1.0	32.6	14.9	0.0	2.7	24.7	17.7	0.0
Cd ₆	295	111.9	52.7	13.0	15.8	100.0	47.1	11.6	14.1	60.2	34.2	9.6
	411	44.6	14.5	2.2	5.2	39.8	12.9	2.1	4.6	14.5	4.0	2.1
	495	28.3	11.0	0.0	4.0	25.3	9.8	0.0	3.6	14.5	4.0	2.1
Cd ₅	297	80.7	43.5	10.1	10.0	100.0	53.9	12.6	12.4	68.8	38.1	11.6
	418	25.2	12.7	0.8	1.0	32.2	15.7	1.0	1.2	0.0	2.3	0.0
	493	25.6	10.8	0.8	1.0	31.7	13.4	1.0	1.2	0.0	2.3	0.0
Pb ₇	298	102.7	33.3	11.8	18.8	100.0	32.4	11.5	18.3	57.0	16.3	8.3
	407	44.1	16.5	3.3	9.3	43.0	16.1	3.2	9.0	13.7	13.7	2.5
	494	30.1	15.1	0.8	5.6	29.3	14.7	0.7	5.4	13.7	13.7	2.5
Pb ₈	297	56.9	25.8	5.8	10.2	100.0	45.4	10.2	17.7	41.3	17.3	7.8
	410	33.4	16.0	1.3	5.3	57.8	28.1	2.3	9.3	21.1	17.4	0.7
	493	21.4	6.1	0.9	3.9	37.6	10.7	1.6	6.9	21.1	17.4	0.7

P — band area, given in cm^2/mg

molecules hydrogen-bonded inside the α cage. The corresponding bending vibration of water molecules bonded in this way appears at about 1650 cm^{-1} (Table II).

At 3550 cm^{-1} for X and Y zeolites there appears a band which is correlated to the water molecules bonded to the zeolite lattice¹. In the literature there are differing views about whether the bonding to the framework is achieved by one¹⁴ or both protons of water¹. For the NaA zeolites this band at 3550 cm^{-1} was identified by Dubinin⁵ and he ascribed it to the molecule of water that is bonded only through one proton to the oxygen of the zeolite lattice, while the other is directed toward the centre of the α cage. Our results, however, show that the molecule of water binds to the zeolite framework by both protons. The stretching vibration band at about 3550 cm^{-1} is a very intensive band, yet the appropriate bending vibration band does not appear in the spectrum. For inclusion complexes, on the contrary, the stretching vibration band at about 3550 cm^{-1} is of weaker intensity in comparison the same band for NaA zeolites, but there appears in the spectrum an appropriate bending vibration at 1620 cm^{-1} (Table II). The absence of the bending vibration band from the NaA zeolite spectrum points out that in that case the water molecule is bonded in such a way that its bending vibration is hindered, and it could be therefore concluded that the molecule is bonded by both protons to the oxygen of the framework. For inclusion complexes, as a result of filling in the cage structures with molecules of salt and the interaction of the included component with the framework¹⁰, there is a weakening of the interaction between the water molecules and the framework. This weakening of the interaction manifests itself in the cleavage of one proton-oxygen bond, the water molecule is now bonded only by one proton and is capable of bending vibrations, so an appropriate band appears at 1620 cm^{-1} .

At 3655 cm^{-1} in the spectrum of NaA · NaNO₃ zeolites a band appears that according to its position corresponds to the vibration of the free OH group. The absence of the band at 3655 cm^{-1} in spectra of other inclusion complexes can be explained by the superposition of this band by more intensive bands at about 3400 and 3550 cm^{-1} . These bands for the NaA · NaNO₃ inclusion complex are of quite smaller intensity than for other inclusion complexes, so the band superposition at 3655 cm^{-1} is weak.

In the spectrum of NaA zeolites the bands at 3655 cm^{-1} and 3550 cm^{-1} are present even at 220° , while for inclusion complexes they disappear at about 150° (Table III). This also strengthens the idea of the weaker bonding of water molecules in inclusion complexes due to the engagement of the framework in the interaction with the included component.

For the shoulder at 3200 cm^{-1} in the literature it is stated that it originates from water in the β cage. However, Dubinin^{5,7} ascribes this band to the first overtone of the bending vibration ($2\nu_2$) at 1640 cm^{-1} . While doing this he does not identify the band which would denote the presence of water inside the β cage. Our results of the graphical analysis of the complex band point to the existence of two bands in this region which differ significantly by intensity and thermal stability (Tables II and III). The band at 3280 cm^{-1} is of weak intensity, it disappears from the spectrum at about 100° and can be ascribed to the $2\nu_2$ vibration band. However, the band that appears at about 3200 cm^{-1} shows a significantly greater intensity, it remains in the spectrum even at 220° and we ascribed it to the water from the β cage. The results of Gramlich and Meier¹⁵ also point to the existence

of firmly bonded water inside the β cages in a structure similar to ice, so it is realistic to expect that water bonded in this way gives a band at about 3200 cm^{-1} in the i.r. spectrum. The bending vibration of a water molecule from the β cage for NaA zeolites appears at 1690 cm^{-1} (Table II). The decrease of the band intensity at about 3200 cm^{-1} and the absence of the band at 1690 cm^{-1} in the spectra of inclusion complexes show that the inclusion of salt molecules leads to certain changes in the cage β also. This is in agreement with the results of a TGA analysis¹² which points to a diminished number of water molecules inside the β cage.

In the spectra of all the investigated samples in the bending vibration region a band appears at 1720 cm^{-1} (Table II). This was identified as the H_3O^+ ion band for which it is considered that it exists as a large ion at the entrance of the α cage.

Only in the spectra of inclusion complexes there appears a band at 1750 cm^{-1} which we identified as the $\nu_1 + \nu_2$ band of the NO_3^- ion vibration¹⁶.

The checking of the band identification and modes of water bonding in zeolite cages was carried out on the basis of deuterated sample spectra of NaA and NaA·NaNO₃ zeolites. The bands obtained were graphically analysed, and the results given in Table IV. The coefficients of the isotopic shift of the bending vibrations of the water molecules in gaseous, liquid and solid states¹⁷ are given in Table IV. By choosing the values of the isotopic shift coefficient in function of the assumed band identification obtained by the graphical analysis of the complex band of the deuterated sample, the position of the corresponding band for the nondeuterated sample was calculated. The calculated results of the positions of various bands were compared with those obtained experimentally (Table II). There is very good agreement of the results by which the band identification was ascertained, as were also the appropriate modes of water bonding in zeolites.

CONCLUSION

On the basis of all the results of the analysis of water in the cages of the NaA zeolite, it can be concluded that water is arranged inside both the α and β cages, that there exists mutual interaction by means of hydrogen bonds (3400 and 1655 cm^{-1}) and also bonding to the zeolite framework by both protons (3500 cm^{-1}). The presence of free OH groups (3650 cm^{-1}) and also of H_3O^+ ions (1730 cm^{-1}) was noticed.

For the case of inclusion complexes the existing modes of water bonding are retained. However, due to the additional interaction of the zeolite framework with the included component a weakening arises of the bond of water to the zeolite lattice which has for a consequence the bonding of water by only one proton (3550 and 1600 cm^{-1}). For the NaA·NaNO₃ inclusion complex the presence of free OH groups (3650 cm^{-1}) is denoted.

ИЗВОД

ВОДА И ХИДРОКСИЛНЕ ГРУПЕ У ИНКЛУЗИОНИМ КОМПЛЕКСИМА
ЗЕОЛИТА А

СНЕЖАНА БОЈОВИЋ, УБАВКА МИОЧ и НАДЕЖДА ПЕТРАНОВИЋ

*Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета у Београду,
б. бр. 550, 11001 Београд*

Испитивана је вода и ОН групе код NaA зеолиита и нитратних инклузионих комплекса методом ИЦ спектrophотометрије. Сложена трака истежућих вибрација воде у области $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ као и трака савијајућих вибрација у области $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ графички су разложене и анализиране. Нађено је да поред молекула воде који су међусобно везани водоничном везом постоји интеракција воде са зеолиитном мрежом, као и вода у β кавезу. Слободне ОН групе код NaA зеолиита и NaA · NaNO₃ инклузионог комплекса идентификоване су на основу траке око 3650 cm^{-1} . Извршена асигнација трака потврђена је после деутеризације узорака NaA и NaA · NaNO₃ инклузионог комплекса. Праћена је термичка стабилност појединих облика везивања воде у интервалу температуре од $390\text{--}500\text{ K}$

(Примљено 15. септембра 1980)

REFERENCES

1. C. L. Angel, P. C. Scaffer, *J. Phys.*, **69**, 346 (1965)
2. E. Gallei, D. Eisenbach, *J. Catal.* **37**, 474 (1975)
3. J. W. Ward, *Ibid.*, **10**, 34 (1968)
4. A. Dyer, M. J. Wilson, *Thermochim. Acta*, **10**, 299 (1974)
5. M. M. Dubinin, A. A. Isirikyan, D. I. Mirzai, *Izv. AN SSSR, Ser. Khim.*, 1699 (1974)
6. V. V. Vučelić, V. Dondur, P. Đurđević, D. Vučelić, *Thermochim. Acta*, **14**, 341 (1976)
7. M. M. Dubinin, A. A. Isirikyan, D. I. Mirzai, *Izv. AN SSSR, Ser. Khim.*, 521 (1975)
8. J. F. Tempère, D. Delafossie, *J. Catal.* **39**, 1 (1975)
9. R. W. Barrer, H. Villiger, *Z. Kristallogr.*, **142**, 82 (1975)
10. N. Petranović, M. Šušić, *J. C. S. Faraday I*, **75**, 2083 (1979)
11. N. Petranović, M. Šušić, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 1381 (1974)
12. S. Bojović, Unpublished results
13. S. V. Ribnikar, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **44**, 591 (1979)
14. M. M. Dubinin, A. A. Isirikyan, D. I. Mirzai, *Izv. AN SSSR, Ser. Khim.*, 485 (1975)
15. V. Gramlich, W. M. Meier, *Z. Kristall.*, **133**, 143 (1971)
16. K. Nakamoto, „*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, 3rd Edition, J. Wiley and Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto 1977
17. D. Eizenberg, V. Kautsman, „*Struktura i svojstva vody*”, Gidrometoizdat, Leningrad 1975

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИИ В ГЛИНАХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

МАРИНА В. ВЛАСОВА, БОРИС А. ГРИГОРЬЕВ, НИКОЛАЙ Г. КАКАЗЕЙ,
ПАВЕЛ Б. КУКСА

Институт проблем материаловедения АН УССР, Киев, СССР

и

МОМЧИЛО М. РИСТИЧ

Институт технических наук САНИ, Белград, Югославия

(Поступило в редакцию 1 октября 1980)

Изменение состояния ионов железа при технологических обработках глинистых материалов зачастую оказывает значительное влияние на свойства получаемых изделий. В настоящей работе для исследования валентных и структурных изменений, происходящих с ионами железа при термической обработке материала, использован метод электронного парамагнитного резонанса.

Известно, что существенное влияние на физико-химические свойства изделий из глинистых минералов оказывают сторонние окислы и плавни. К числу таковых относятся примеси железа, которые встречаются в виде пирита, гидрата и непосредственно в самом глинистом веществе. Многообразие составов и структур глинистых минералов предполагает и многообразие форм вхождения ионов железа. Примесные ионы Fe^{3+} могут замещать ионы алюминия в глинах (каолините^{1,2}, гидрослюдах³ и т. д.), образуя как разбавленные твердые растворы замещения, так и высококонцентрированные области. Возможно внедрение в решетку вещества и ионов Fe^{2+} . Изменение состояния ионов железа при технологических обработках зачастую оказывает значительное влияние на свойства получаемых изделий. К сожалению, существующие традиционные методы анализа глин (рентгеноструктурный, рентгенофазовый, химический и др.) не дают исчерпывающего ответа о валентных и структурных изменениях, происходящими с ионами железа при термической обработке материала.

В настоящей работе для исследования таких процессов использован метод электронного парамагнитного резонанса. Метод ЭПР для изучения форм замещения ионов Fe^{3+} в каолинитах и гидрослюдах применялся в работах¹⁻⁴. Проведенный в них анализ, в основном, касался изменений, происходящих в области температур обработки до 650°C.

* Работа проведена в рамках сотрудничества между Сербской академии наук и искусств и АН СССР.

ТАБЛИЦА I. Химический и минералогический состав глины

Глина	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	SO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	потери при прокаливании		Минералогический состав
											4,60	4,39	
Кембрийская	59,91	17,63	7,60	—	0,26	2,79	0,93	5,36	0,14	0,97	4,60	4,39	Иллит, глауконит, каолинит, кварц
Дмитровская	75,88	9,58	4,92	—	0,6	2,24	0,04	—	—	—	4,39	—	Монтмориллонит, иллит, кварц
Новомосковская	74,41	13,03	3,45	0,77	1,05	1,33	0,02	1,86	0,70	—	4,78	—	Каолинит, кварц, кальцит
Тулльская	75,09	11,53	3,91	—	1,28	0,68	—	2,44	0,98	0,71	2,95	—	Монтмориллонит, кварц, кальцит
Иркутская	68,01	15,75	2,05	—	0,83	—	0,15	2,97	0,60	0,54	8,51	—	Монтмориллонит, каолинит, кварц, полевой шпат
Часов-Ярская	51—56	31—34	1—1,8	—	0,6—1,5	0,2—0,6	—	2—2,5	0,65	0,85	—	—	Монотермит, кварц, каолинит

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ и ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые нами образцы были получены из глин, химический и минералогический состав которых приведен в таблице I. Подготовка исходных материалов и изготовление опытных образцов осуществлялось следующим образом. Глины, высушенные при температуре $105-110^\circ$, были измельчены в щековой дробилке и просеяны через сито с размером отверстий $0,63$ мм. Образцы формовались в цилиндрической пресс-форме из сухого пресс-порошка и имели размеры $h \approx d = 10$ мм. Удельное давление прессования составляло 100 МПа. Обжиг опытных образцов осуществлялся в лабораторной Электропечи с платиновым нагревателем. Скорость подъема температуры составляла 10 град/мин. Выдержка при конечной температуре была 30 мин.

Измерения спектров ЭПР проводились, в основном, при комнатной температуре на 3 -см радиоспектрометре РЭ 1301. В некоторых случаях измерения проводились в области температур $300-800$ К.

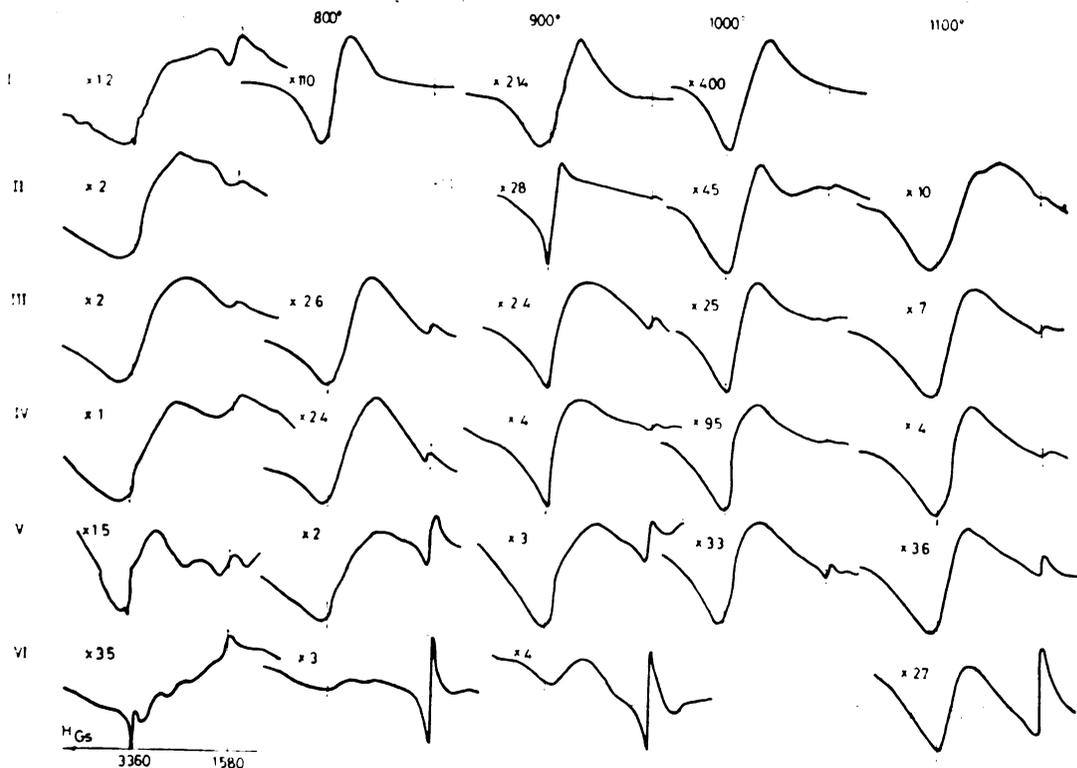


Рис. 1. Вид резонансных сигналов в глинах (I-кембрийская, II-дмитровская, III-новомосковская, IV-гульская, V-иркутская, VI-часов-ярская) после термообработки на воздухе. Цифры возле каждого спектра показывают во сколько раз реальный сигнал больше приведенного.

Сигнал ЭПР в исходных образцах (рис. 1), подобный спектру, регистрируемому в каолинитах^{1,2}, состоял из трех типов сигналов: узких линий в области $g = 2,00$ (сигнал А), группы линий в области $g \approx 4$ (сигнал В) и широких линий (ширина зависит от состава глин) с $g \approx 2$ (сигнал С). Рассмотрим свойства этих сигналов.

а) Сигнал А

Сигнал А (рис. 2) приписывается ионам Fe^{3+} , изоморфно замещающим ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях структуры минералов⁵, либо радикалам гуминовых кислот, адсорбированных на поверхности каолинитов². В принципе сигнал наблюдаемой формы может возникнуть в результате угловой зависимости перехода $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ в спиновой системе с $S \geq 1/2$. Для $S=5/2$ (в случае ионов Fe^{3+} в промежуточных кристаллических полях) в кубическом поле угловая зависимость перехода $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ описывается выражением⁶

$$H(\theta) = g\beta H + (5p^2 - 3p - 2) \frac{2a^2}{3g\beta H},$$

где $p = 1 - 5 \sin^2 \theta + (15/4) \sin^4 \theta$ для плоскости (011), θ — угол между магнитным полем H и осью [100], a — параметр расщепления в кубическом поле. В аксиальном поле $H(\theta)$ имеет вид:

$$H(\theta)_{\text{акс}} = g\beta H - 2 \frac{D^2}{g\beta H} \sin^2 \theta (8 - 9 \sin^2 \theta).$$

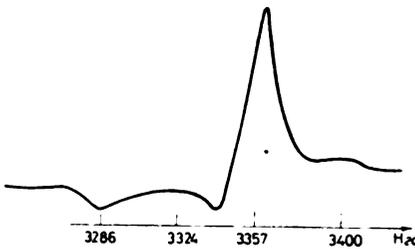


Рис. 2. Вид сигнала А.

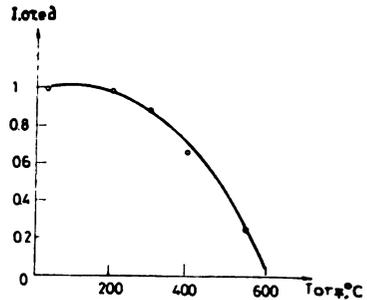


Рис. 3. Изменение интенсивности сигнала А в кембрийской глине от температуры обжига образцов.

Здесь D — параметр аксиального кристаллического поля. Такой же вид, но с другим угловым коэффициентом, имеет $H(\theta)$ и для $S=3/2$.

Угловая зависимость перехода $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ для системы с $S=1/2$ определяется анизотропией g — фактора:

$$H(\theta) = \frac{h\nu}{\beta} [g_{\perp}^2 \cos^2 \theta + g_{\parallel}^2 \sin^2 \theta]^{-1/2}.$$

Расстояние (в гауссах) между сигналами-откликами в поликристалле оказывается пропорциональным размаху угловой зависимости. Этот момент и позволяет достаточно легко определить спин системы, дающей сигнал ЭПР. Так, в случае $S > 1/2$ при регистрации сигнала в более высокочастотном диапазоне расстояние между сигналами-откликами должно уменьшаться, тогда как для системы с $S=1/2$ — возрастать. Измерения на 8-мм спектро-

метре показали увеличение разделения сигналов-откликов, что указывает на принадлежность линии А системе с $S=1/2$. Параметры спектра оказались равными $g_{\perp}=2,049$, $g_{\parallel}=2,005$.

С увеличением температуры обжига глины интенсивность линии А уменьшалась и сигнал исчезал при $T > 550^{\circ}$ (рис. 3). Такое поведение линии позволяет отнести ее к примесям органических веществ в глинах. Интенсивность сигнала А максимальна для часов-ярской глины.

б) Сигнал В

Сигнал В представляет собой асимметричную линию с $g=4,27$. Более размытый спектр в исходных образцах сужается после термической обработки

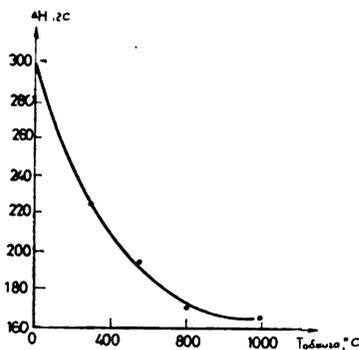


Рис. 4. Изменение ширины сигнала В ΔH (расстояние между экстремальными точками первой производной кривой поглощения) от температуры обжига образцов часов-ярской глины.

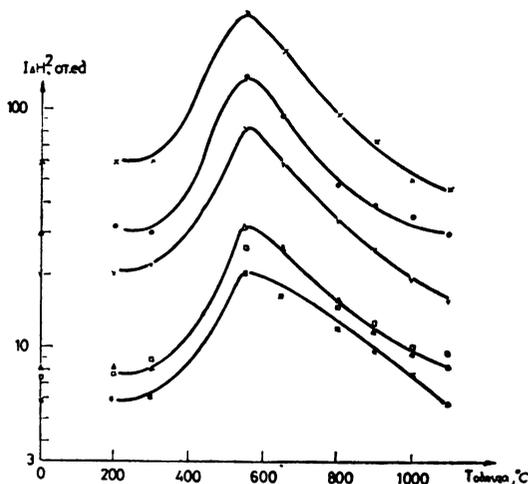


Рис. 5. Зависимость интенсивности ($I \cdot \Delta H^2$) сигнала В от температуры обжига образцов. x - часов-ярская глина; O — кембрийская; v — иркутская; Δ — димитровская; □ — новомосковская; * — тульская.

глин (рис. 4). Характерной особенностью этого сигнала является увеличение интенсивности с ростом температуры до 600° и последующее его ослабление (рис. 5). В некоторых образцах обнаружены слабые линии с $g_1=3,5$, $g_2=3,7$, $g_3=4,9$, исчезающие после обжига при 700° .

Спектр В приписывается ионам Fe^{3+} , изоморфно замещающим ионы Al^{3+} в октаэдрических слоях глинистых минералов^{1,2}. Октаэдрическое окружение ионов Fe^{3+} сильно искажено, а следовательно, D и $E \gg g\beta H$, где D и E — параметры аксиальной и ромбической компоненты кристаллического поля, соответственно. При этом дублетный уровень оказывается с более низкой энергией, чем секстет ${}^6S_{5/2}$, являющийся основным состоянием в слабом и промежуточном кристаллических полях, а ион Fe^{3+} можно рассматривать как имеющий одну дырку в (dэ)-оболочке. Эффективный спин такой системы равен $1/2$ ⁶. В 3-см диапазоне для $D > 0,16 \text{ см}^{-1}$ и $E/D=1/3$ должна наблюдаться одиночная линия с $g=4,27^4$, а при несколько меньших значениях D и E -три сигнала, поскольку g -фактор обладает трехосной симметрией.

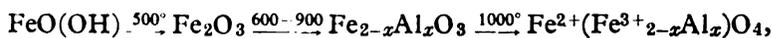
Наблюдение сигналов с g_1 , g_2 и g_3 и уширенного сигнала с $g=4,27$ указывает на то, что в исходных образцах ионы Fe^{3+} находятся в кристаллических полях с несколько отличающимися параметрами. Сужение сигнала с $g=4,27$, рост его амплитуды и интенсивности, исчезновение линий с g_1 , g_2 и g_3 при нагреве образцов до 650° , т.е. до температур, когда глинистые минералы полностью теряют кристаллизационную воду, позволяет предположить, что окружение большинства ионов Fe^{3+} становится однородным и подчиняется условиям: $E/D=1/3$, $D>0,16$ см $^{-1}$. По-видимому, наличие кристаллизационной воды несколько повышает симметрию окружения ионов Fe^{3+} , находящихся в приповерхностном слое. Ослабление сигнала с $g=4,27$ при обжиге выше 700° скорее всего обусловлено изменением валентности ионов $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$.

в) Сигнал С

К сигналу С отнесена группа широких линий с $\Delta H > 200$ гс и фактором от 2 до 2,6. Столь большая ширина сигнала свидетельствует о возникновении в материале областей с большой концентрацией ионов железа. Приведенные на рис. 1 спектры ЭПР показывают, что объяснить наблюдаемые изменения образованием одного сигнала невозможно. Наличие слабого сигнала С в исходных образцах, отсутствие корреляции между его интенсивностью и количеством примесного железа, указывает на то, что в исходных образцах „концентрированное железо“ находится в слабопарамагнитном состоянии, причем возможен набор отличных друг от друга состояний. Такими состояниями могут быть, например, $\alpha-Fe_2O_3$ — антиферромагнетик со слабым ферромагнетизмом или ферромагнитный комплекс с температурой Кюри $T_k \gg T_{комн}$.

Анализ спектров железосодержащих минералов часто весьма сложен из-за одновременного существования обменно-связанных ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Обычно величина g -фактора зависит от константы спин-орбитального взаимодействия λ . Ионы Fe^{3+} находятся в S -состоянии и не имеют орбитального момента, а $g=g_{св.эл.}=2,00$. Для ионов Fe^{2+} $\lambda = -100$ см $^{-1}$, а наблюдаемый при низких температурах из-за малых времен релаксации сигнал ЭПР имеет $g=3,428$. Если ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} обменно связаны, то у иона Fe^{3+} появляется наведенный орбитальный момент. Величина $\lambda_{нав}$ определяется как количеством ионов Fe^{2+} , так и их расположением относительно ионов Fe^{3+} . Таким образом, существование широких линий с $g \geq 2$ мы будем связывать с образованием обменных комплексов, в которых часть ионов Fe^{3+} перешла в двухвалентное состояние. Чаще всего такой процесс сопровождается перестройкой решетки.

В результате проведенного анализа линии ЭПР были разделены следующим образом. Сигнал с $g \geq 2,0$ и $\Delta H > 400$ гс, наиболее четко регистрируемый в кембрийской глине, обожженной на воздухе, отнесли к продуктам преобразования гидрогетита, являющегося механической примесью в исходных образцах. Процесс термического поведения такой системы можно описать следующей схемой



которая позволяет достаточно хорошо объяснить изменения спектров ЭПР. До 500° происходит процесс дегидратации, при этом заметных изменений сигналов ЭПР не наблюдается. Замещение части антиферромагнитного

α -Fe₂O₃ в Fe_{2-x}Al_xO₃, дающего широкий сигнал с $g \approx 2,0$. Данная схема предусматривает твердофазное взаимодействие между Fe₂O₃ и компонентами глинистых минералов, главным образом с Al₂O₃, что не согласуется с выводами работы 8. Отметим однако, что подобный сигнал обнаружен и в смесях Al₂O₃—Fe₂O₃, подвергнутых термообработке в такой же области температур⁹. При 1000° происходит частичное превращение Fe³⁺→Fe²⁺, спровождаемое структурным изменением Fe_{2-x}Al_xO₃→Fe²⁺(Fe³⁺_{2-x}Al_x)O₄. Последнее имеет решетку шпинели и из-за присутствия в ней ионов Fe³⁺ и Fe²⁺ дает сигнал ЭПР, смещенный в область $g > 2,0$. Из температурной зависимости интенсивности сигнала ($I \cdot \Delta H^2$) (рис. 6) следует, что соединение Fe²⁺(Fe³⁺_{2-x}Al_x)O₄ при комнатной температуре является ферромагнетиком. Оказалось, что температура Кюри для него зависит от условий получения образца и меньше, чем для чистого Fe₃O₄ ($T_K = 847$ К), что обусловлено ослаблением обменного взаимодействия между ионами железа за счет разбавления ионами Al³⁺.

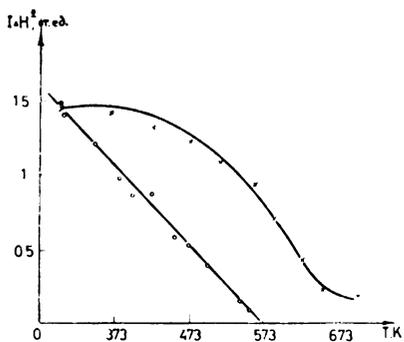


Рис. 6. Температурное изменение интенсивности резонансных сигналов в образцах дмитровской глины, обожженных при 900°С (○) и 1100°С (×).

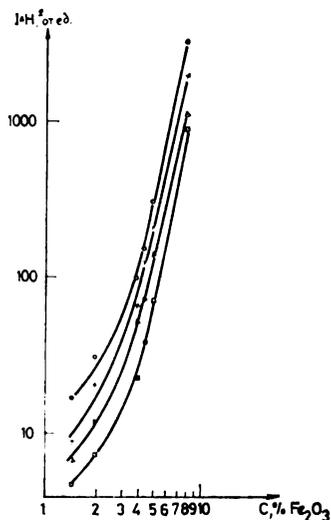


Рис. 7. Зависимость интенсивности сигнала S в глинах, обожженных при 800°С (Δ), 900°С (×), 1000°С (○) и 1100°С (□) от концентрации Fe₂O₃.

Относительно узкий сигнал с $g = 2,005 \pm 0,002$ и $\Delta H \approx 170$ гс, четко наблюдаемый в образцах дмитровской глины и присутствующий в новомосковской, тульской и иркутской глинах (рис. 1) подвергнутых обжигу при 900° на воздухе, скорее всего обусловлен процессом разложения глинистых минералов, содержащих ионы Fe³⁺ в концентрированной форме. Поскольку температурное изменение линии ЭПР (рис. 6) указывает на ферромагнитную природу материала с $T_K \approx 570$ К, обладающего свойствами близкими магнетитовой шпинели, этот сигнал можно связать с продуктами разложения монтмориллонита. Структурная формула монтмориллонита $m[(Mg_2Ca)_3(Si_2O_5)_2(OH)_2] \cdot p[(Al, Fe^{3+})_2(Si_2O_5)_2(OH)_3]$ предполагает возможность образования

при температурах распада глинистых минералов магниевой или кальциевой шпинели $Mg(Ca)Fe_2O_4$. При более высоких температурах обработки шпинель рассасывается и преобладающий вклад в сигнал ЭПР дает линия продуктов превращения гидрогетита.

На рис. 7 приведена зависимость интенсивности широкого сигнала от концентрации окиси железа в образцах. Характер изменения интенсивности показывает, что имеет место предельная концентрация Fe_2O_3 для образования твердого раствора замещения в глинистых минералах, равная 4%.

з) Обжиг в вакууме

На рис. 8 приведены изменения спектров ЭПР в образцах из кембрийской глины, обожженной при 1000° и различном давлении воздуха. Понижение

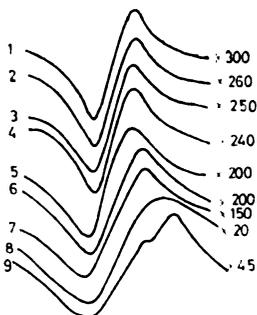


Рис. 8. Характер изменения сигнала С в образцах кембрийской глины, обожженных при 1000°C в зависимости от величины давления воздуха. 1- 10^5 Па, 2- $8 \cdot 10^4$ Па, 3- $6 \cdot 10^4$ Па, 4- $4 \cdot 10^4$ Па, 5- $2 \cdot 10^4$ Па, 6- $9 \cdot 10^3$ Па, 7- $1,2 \cdot 10^2$ Па, 8-66 Па, 9-13 Па.

давления приводит как к некоторому замедлению процесса твердофазного взаимодействия и формированию соединения $Fe_{2-x}Al_xO_3$, так и ускорению

процесса превращения $Fe_2O_3 \begin{cases} \nearrow Fe^{2+}(Fe^{3+}_{2-x}Al_x)O_4 \\ \searrow FeO \end{cases}$. Наиболее существенно

этот процесс проявляется при давлении порядка 66 Па.

Вид спектров ЭПР для образцов различных глин, обожженных в вакууме 13 Па представлен на рис. 9. Основным отличием, по сравнению с обжигом на воздухе, является появление при более низких температурах широких и смещенных в область $g > 2,0$ сигналов ЭПР. Это указывает на снижение температуры шпинелеобразования (разложения глинистых минералов) по крайней мере на 100° и сдвиг начала процесса превращения гематита не менее, чем на 150° . Особенно эффективно преобразование $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ протекает при температурах больше 1000° . Некоторое отличие в изменении резонансных сигналов (g -фактора и ширины) для различных глин указывает на индивидуальные особенности процессов превращения ионов Fe^{3+} в Fe^{2+} в зависимости от минералогического состава, наличия примесей и т. д. Наиболее существенно такие особенности проявляются при обжиге в вакууме.

Отметим ряд результатов, которые легко объяснить переходом ионов $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. При анализе спектров ЭПР от различных участков спеченных таблеток оказалось, что ΔH и g -фактор для проб, взятых из середины образца меньше, чем для поверхностных слоев. Так, для кембрийской глины, обожженной при 1000° в течение 30 мин $g_{\text{поверх}} = 2,12$, $\Delta H_{\text{поверх}} = 800$ гс, а $g_{\text{сер}} = 2,08$, $\Delta H_{\text{сер}} = 700$ гс. Меньшая интенсивность сигнала от объемной

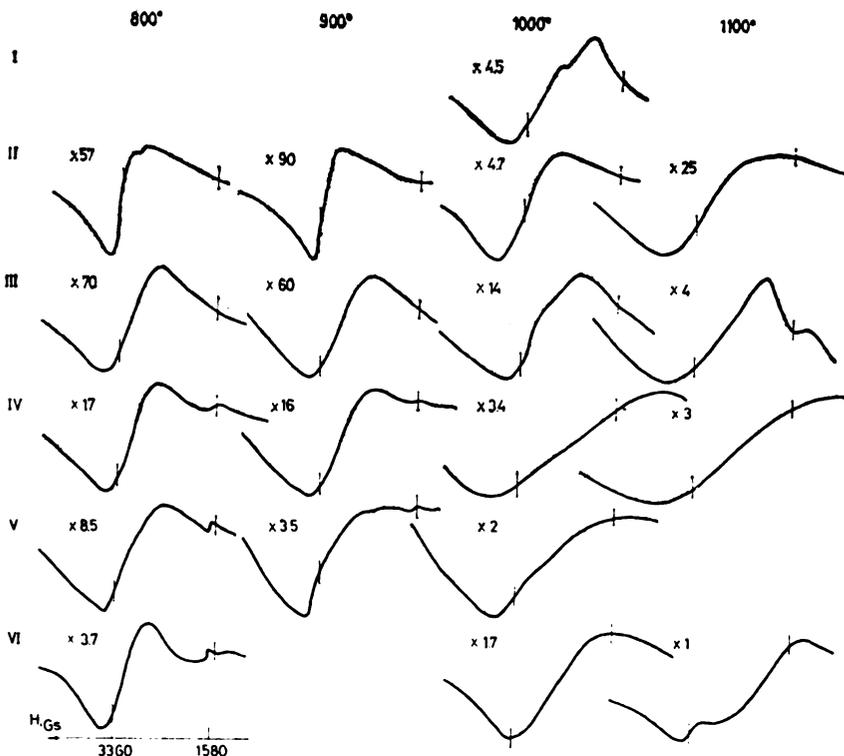


Рис. 9. Вид резонансных сигналов в глинах после обжига в вакууме 13 Па. Обозначения как и на рис. 1.

части образца указывает на замедленность процесса дегидратации и последующего преобразования гидрогетита в глубь образцов, что может быть обусловлено как наличием градиента температур, так и различием в локальном газовом окружении микрочастиц в объеме образца и на его поверхности.

Отличие условий кристаллохимической перестройки в поверхностных и в объемных слоях проявляется и во временных изменениях спектров ЭПР. При пиковом нагреве (рис. 10) основные изменения происходят в поверхност-



Рис. 10. Характер изменения сигнала С в образцах кембрийской глины, обожженных при 1050°C, давления 9 · 10⁸ Па от времени термообработки. 1-пиковый режим; 2-30 мин; 3-120 мин.

ном слое. Регистрируемый широкий сигнал отражает ускоренную валентную перестройку $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ в этом слое. Увеличение времени выдержки интенсифицирует процессы в объеме. Поэтому ширина результирующего сигнала несколько уменьшается. Интенсивность линии возрастает с увеличением времени обжига до 30 мин, а затем наступает насыщение. Дальнейшее увеличение

времени обжига (больше 2 часов) должно привести как к ослаблению интенсивности резонансного сигнала, так и к его уширению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований показано, что источником парамагнетизма в глинах могут служить как примеси органических веществ, так и ионы железа в различных валентных, структурных, фазовых и концентрационных состояниях. В процессе обжига образцов основные изменения происходят с гидроокисью железа, находящейся в глинах в виде механической примеси, которая восстанавливается до гематита и вустита. В свою очередь, взаимодействие Fe_2O_3 с окислами алюминия сопровождается частичным переходом $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ и изменением кристаллической структуры, а присутствие плавня FeO ускоряет процесс спекания глинистых минералов. Обжиг в вакууме снижает температуру начала преобразований на 100—200 К, что открывает интересную возможность управления свойствами керамического изделия.

ИЗВОД

ОСОБЕНОСТИ КРИСТАЛО-ХЕМИЈСКИХ ТРАНСФОРМАЦИЈА У ГЛИНАМА ТОКОМ ТЕРМИЧКЕ ОБРАДЕ

МАРИНА В. ВЛАСОВА, БОРИС А. ГРИГОРЈЕВ, НИКОЛАЈ Г. КАКАЗЕЈ, ПАВЕЛ Б. КУКСА

Институт за развој науке о материјалима АН УССР, Кијев, СССР

и

МОМЧИЛО М. РИСТИЋ

Институт техничких наука САНУ, Београд

Проучавањем глина током њиховог жарења показано је да узроци парамагнетизма у глинама могу бити како примесе органских материја, тако и јони гвожђа у различитим валентним, структурним, фазним и концентрационим стањима. Током жарења узорака основне промене се одигравају на гвожђе-хидроксиду који се налази у глинама у облику механичких примеса које се редукују од хематита и вустита. Посебно међусобно дејство Fe_2O_3 са оксидима алуминијума одиграва се уз делимичан прелаз $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ и промену кристалне структуре, а присуство FeO убрзава процес синтеровања глиених минерала. Жарење у вакууму снижава температуру почетне трансформације за 100—200 К, што открива интересантну могућност управљања особинама керамичких производа.

(Примљено 1. октобра 1980)

S U M M A R Y

CHARACTERISTICS OF CRYSTALLOCHEMICAL TRANSFORMATIONS IN CLAYS DURING THERMAL TREATMENT

MARINA V. VLASOVA, BORIS A. GRIGOR'EV, NIKOLAI G. KAKAZEI,
PAVEL B. KUKSA and *MOMCILO M. RISTIĆ*Institute of Material Sciences, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Kiev, USSR, and
Institute of Technical Sciences, Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, Yugoslavia

Examination of clays during their thermal treatment has shown that the causes of their paramagnetism can be either ingredients of organic matter, or iron ions in various valence, structural, phase, and concentration states. During the heating process the basical changes take place in the iron hydroxides present in clays in the form of a mechanical admixture. They are being reduced to haematite and wuestite. A separate interaction of Fe_2O_3 with aluminium oxide takes place with a partial $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ transformation and a change of the crystal structure. Presence of FeO accelerates the process of sintering of clay minerals. Heating in vacua lowers the temperature of the initial transformation for 100 to 200 K, which presents an interesting possibility of governing the properties of earthenware.

(Received 1 October 1980)

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Мазикін, І. В. Матяш, Е. В. Польшин, *Доп. АН УССР. Сер. „Б”*, No 12, 1066 (1976)
2. В. В. Мазикін, І. В. Матяш, Е. В. Польшин, Ю. О. Русько, *Ibid.*, No 3, 207 (1978)
3. А. М. Калиниченко, А. С. Литовченко, І. В. Матяш, Э. В. Польшин, В. П. Иваницкий, „Особенности кристаллохимии слоистых алюмосиликатов по данным радиоспектроскопии” Наукова думка, Киев, 1973.
4. P. L. Hall, B. R. Angel, J. P. E. Jones, *J. Magn. Reson.*, **11**, 64 (1974)
5. E. Voesman, D. Schoemaker, *Compt. Rend.*, **222**, 1934 (1961)
6. А. Абрагам, Б. Блини, „Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов”, Т.І. Мир., Москва, 1972.
7. В. Лоу, „Парамагнитный резонанс в твердых телах”. ИЛ, Москва, 1962.
8. А. И. Августиник, „Керамика”. Химия, Москва, 1975.
9. F. Gesmundo, C. De Asmundis, *J. Phys. Chem. Solids*, **22**, 1007 (1974).

УТИЦАЈ БРЗИНЕ ЗАГРЕВАЊА ДО ТЕМПЕРАТУРЕ РАСТВАРАЊА
НА МИКРОСТРУКТУРУ И ТВРДОЋУ СТАРЕНИХ AlMgZnCu ЛЕГУРА

АЛЕКСАНДАР З. МИХАЈЛОВИЋ, ДРАГИЊА В. МИХАЈЛОВИЋ и
ЗОРИЦА М. ЦВИЈОВИЋ

*Технолошко-металушки факултет Универзитета у Београду, П. бр. 494,
11001 Београд*

(Примљено 20 децембра 1979; ревидирано 23. септембра 1980)

Резултати приказани у овом раду су покушај да се испита могућа зависност процеса таложења честица прелазних метала при загревању и таложења фаза при старењу које су одговорне за ојачавање у легурама система AlZnMgCu . У току експеримента одржавани су константни температура и време термичког растварања и термичког таложења, а варирана је само брзина загревања до температуре растварања, $4^\circ/\text{min}$, $90^\circ/\text{min}$ и $700^\circ/\text{min}$. Промена тврдоће и микроструктурне карактеристике указују да постоји наведена зависност али да она није линеарна. Показано је да постоји оптимална брзина загревања, у овом случају $90^\circ/\text{min}$ којом се постиже велика густина талога одговорних за ојачавање и максимална тврдоћа (око 225 HV).

Растварање легирајућих додатака у основном металу у чврстом стању контролисано је дифузијом, тј. температуром и временом држања на датој температури. У највећем броју случајева процеси термичког растварања се испитују при изотермалним условима, а релативно ретко при порасту температуре са контролисаном брзином. У новијим радовима се, међутим, знатна пажња посвећује брзини загревања као значајном чиниоцу за особине производа. Треба одмах истаћи да се при овоме имају у виду два процеса термичког растварања: а) хомогенизација и б) растварање пред каљење. У првом случају, утицај брзине загревања испитује се скоро искључиво са гледишта утицаја на величину зрна при накнадној рекристализацији, а у другом у односу на механичке особине које се постижу при накнадном термичком таложењу.

У раду 1, у вези са величином рекристализованог зрна, испитивана је зависност брзине загревања до температуре хомогенизације и крупноће талога богатог на мангану. Том приликом је показано да са порастом брзине загревања расте дисперзност талога. Ова зависност је објашњена поставком да гранична површина ета-фаза/основа има високу енергију и да може да служи као погодно место за настајање талога честица богатих манганом.

Наиме, при загревању легуре у ливеном стању, код које постоји изврстан степен пресићења чврстог раствора, најпре настају GP зоне, затим ета-прим која прелази у равнотежну ета-фазу.

Ако се прихвати модел да честице прелазних метала могу настати на граничној површини ета-фаза/основа приликом загревања легуре ради хомогенизације, тада се какође може претпоставити да се приликом загревања ради растварања пре каљења одигравају исти процеси настајања честица прелазних метала. Узимајући у обзир да те исте честице могу при каљењу и старењу да буду место настајања GP зона, (не улазећи у детаље механизма настајања зона, значај празнина, комплекса метал-празнина и др.) аутори овог рада претпостављају да постоји зависност између процеса настајања честица прелазних метала при загревању пред каљење и процеса настајања GP зона. Односно, да се утицајем на финоћу дисперзије честица, за остале једнаке услове, може утицати на густину GP зона.

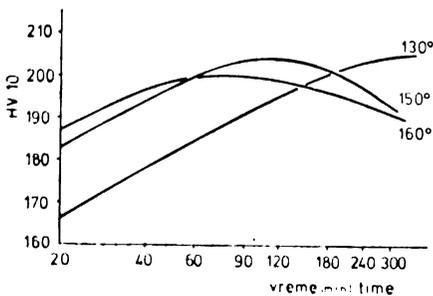
Експерименти, чији су резултати приказани у овом раду су покушаји да се испита претпоставка о постојању узajамног дејства наведених процеса. У току експеримента одржавани су константним температура и време термичког растварања и термичког таложења а варирана је само брзина загревања до температуре растварања.

МАТЕРИЈАЛ И ПОСТУПЦИ

Испитиване су две легуре: легура А: Al-6,5% Zn-2,5% Mg-1,5% Cu-0,001% Fe-0,008% Si-0,12% Zr, израђена од суперчистог алуминијума (99,999%), и легура В: Al-7,2% Zn-3,0% Mg-1,5% Cu-0,2% Mn-0,23% Cr-0,26% Fe-0,15% Si-0,12% Zr израђена од алуминијума техничке чистоће (99,5%). Инgotи су хомогенизовани на 465° 10 часова и 495° 24 часа. Ваљањем на топло (420 до 370°) добијене су траке дебљине 3 mm, које су затим одгреване 1 час на 465° и хлађене на ваздуху.

Пре даљих експеримената требало је претходно одредити услове термичког третирања, пошто за испитиване легуре не постоје подаци о оптималном режиму третирања. Поступак је био следећи: узорци су растварани 1 сат на 455, 465 и 475°, каљени у води, а потом загревани на температуре термичког таложења 130, 150 и 160° у трајању од 20 до 300 min.

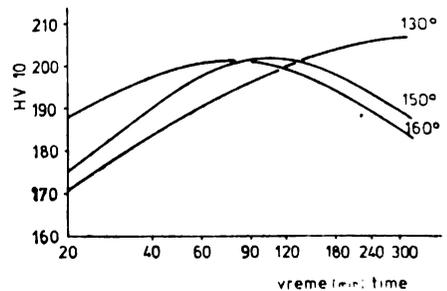
На сл. 1, 2 и 3 приказани су резултати одређивања оптималног режима растварања и таложења за легуру А. На сликама је дата зависност тврдоћа (температура термичког таложења) време таложења за сваку температуру растварања. За све три температуре растварања је заједничко да се на температури таложења 130° не постиже максимум после 300 min загревања, док се за таложење на 150 и 160° достижу максимуми. Као што се на сл. 1, 2 и 3



Слика 1 Figure

Зависност тврдоће од температуре и времена термичког таложења за температуру растварања 455°

Hardness (HV10) vs. precipitation temperature and time for solution annealing at 455°



Слика 2 Figure

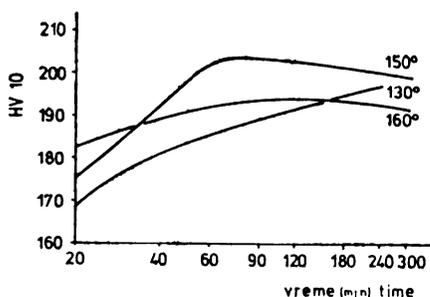
Зависност тврдоће од температуре и времена термичког таложења за температуру растварања 465°

Hardness (HV10) vs. precipitation temperature and time for solution annealing at 465°

види температура растварања утиче на померање максимума. Са порастом температуре максимуми тврдоће се померају ка крајим временима: за 455° максимум је на око 120 min, за 465° на око 90 min, а за 475° је на око 60 min. Узимајући у обзир да се растварањем на

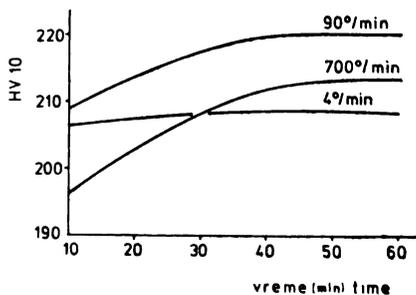
455° постижу високе тврдоће, а да је експериментално лакше контролисати процесе који се одвијају спорије, усвојен је следећи режим термичког третирања: 455° 1 час, таложење 150° 2 часа. Слично се понаша и легура В, само су вредности постигнуте тврдоће веће у просеку за 5—10 јединица.

Пошто су на описани начин дефинисани константни услови растварања и таложења, то су испитивања утицаја брзине загревања изведена по следећем поступку: сви узорци су загревани на температуру растварања 455°, али са различитом брзином загревања 4, 90 и 700°/min; после достизања 455° узорци су задржавани на тој температури 10, 20, 30, 40 и 60 min, а потом каљени у води; после каљења узорци су термички таложени 2 часа на 150° и испитивани.



Слика 3 Figure
Зависност тврдоће од температуре и времена термичког таложења за температуру растварања 475°

Hardness (HV10) vs. precipitation temperature and time for solution annealing at 475°



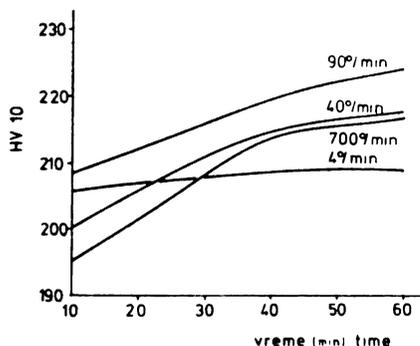
Слика 4 Figure
Зависност тврдоће од брзине загревања и времена растварања за легуру А

Hardness vs. heating rate and holding time for alloy A

Микроструктура је испитивана методама светлосне и трансмисионе електронске микроскопије (ТЕМ). Тврдоћа је мерена методом Викерса.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Промена тврдоће и зависности од брзине загревања до температуре растварања и времена држања на овој температури за легуру А дата је на слици 4, а за легуру В на слици 5. Оба дијаграма показују три карактеристичне



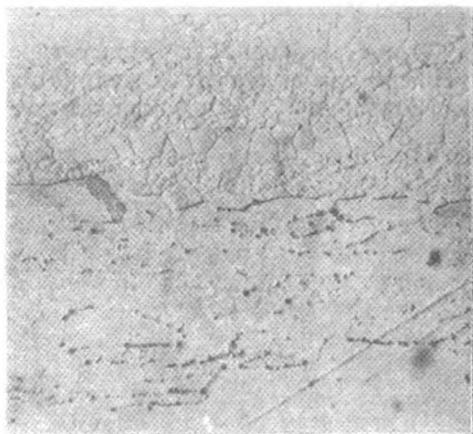
Слика 5 Figure
Зависност тврдоће од брзине загревања и времена растварања за легуру В

Hardness vs. heating rate and holding time for alloy B

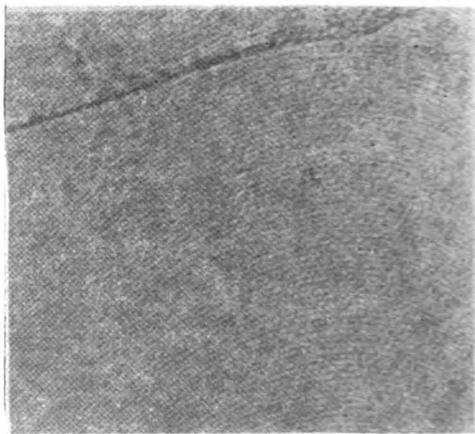
појаве: а) код најмање брзине загревања (4°/min) време држања на температури растварања не утиче на тврдоћу, б) за остале две брзине са порастом

времена држања тврдоћа расте и достиже, за легуру А, максималну вредност код 60 min, док се за легуру В запажа тенденција даљег благог пораста, с) највиши ниво тврдоће постиже се брзином загревања $90^\circ/\text{min}$. Значајно је да обе легуре показују исту међузависност брзине загревања, времена држања и тврдоће. Како је код обе легуре за све брзине загревања температура растварања и брзина хлађења иста (каљење у води) то различита тврдоћа у функцији брзине загревања може бити последица или различитог степена растварања цинка и магнезијума у алуминијуму или различите густине GP зона и ета-прим талога. Ако би степен растварања магнезијума и цинка имао одлучујући утицај тада би за најмању брзину загревања ($4^\circ/\text{min}$), тј. за најдуже време растварања требало очекивати максималну тврдоћу. Као што се види на сликама 4 и 5 то није случај. За максимално достигнуте вредности (60 min задржавања на температури растварања) ова брзина загревања даје најнижу тврдоћу код обе легуре. Поред тога, ранија испитивања⁵ су показала да се потпуно растварање цинка и магнезијума у алуминијуму, код високочисте легуре А постижу већ после 20 min држања на 455° а слично се понаша и легура В.

Методом светлосне микроскопије испитана је микроструктура легура А и В на узорцима загреваним брзинама: 4, 90 и $700^\circ/\text{min}$ до 455° задржаним 10 и 60 min на температури растварања (после каљења и после термичког таложења на 150° у трајању 2 часа). Код легуре А у свим узорцима се методом анодне оксидације открива нерекристализована структура издужених зрна, унутар којих се мање или више јасно види полигонизована структура. Границе субзрна се јасно истичу нагрizaњем Келеровим реагенсом и то тек после термичког таложења, што указује да је у току таложења на границама дошло до промена које утичу на интензитет нагрizaња. Запажа се такође, нарочито јасно код брзине $4^\circ/\text{min}$, слика 6, интензивно локално нагрizaње у виду изолованих тачкица на границама примарних зрна а понегде и субзрна на местима финог талога који се тешко може идентификовати и при повећању $1000\times$.

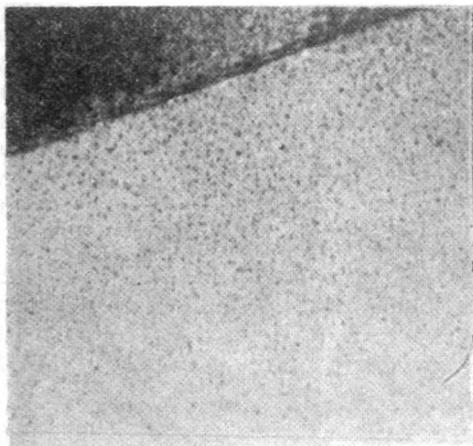


Слика 6 Figure
Легура А, брзина загревања $4^\circ/\text{min}$, време
60 min; косо светло, $\times 750$
Alloy A, heating rate $4^\circ/\text{min}$, solution time —
60 min; oblique illumination, $\times 750$

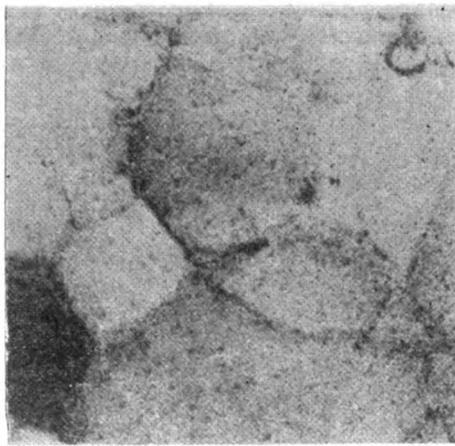


Слика 7 Figure
Легура А, брзина загревања $90^\circ/\text{min}$,
ТЕМ, $\times 30000$
Alloy A, heating rate $90^\circ/\text{min}$, TEM, $\times 30000$

На сликама 7, 8 и 9 дата је ТЕМ микроструктуре легуре А. Слика 7 приказује расподелу и величину GP зоне на максимуму тврдоће у узорку загреваном брзином $90^\circ/\text{min}$. Средња величина зона је око 60 \AA , а растојање (од центра до центра) $150\text{--}200 \text{ \AA}$. Расподела и величина ојачавајућег талога на максимуму тврдоће постигнута у узорку загреваном брзином од $700^\circ/\text{min}$ приказана је на слици 8. Величина зона је $50\text{--}120 \text{ \AA}$, а растојање $180\text{--}400 \text{ \AA}$.



Слика 8 Figure
Микроструктура легуре А, брзина загревања $700^\circ/\text{min}$, ТЕМ, $\times 30000$
Alloy A, heating rate $700^\circ/\text{min}$, ТЕМ, $\times 30000$



Слика 9 Figure
Полигонизована структура легуре А, брзина загревања $700^\circ/\text{min}$, ТЕМ, $\times 20000$
Alloy A, polygonized structure, heating rate $700^\circ/\text{min}$, ТЕМ, $\times 20000$

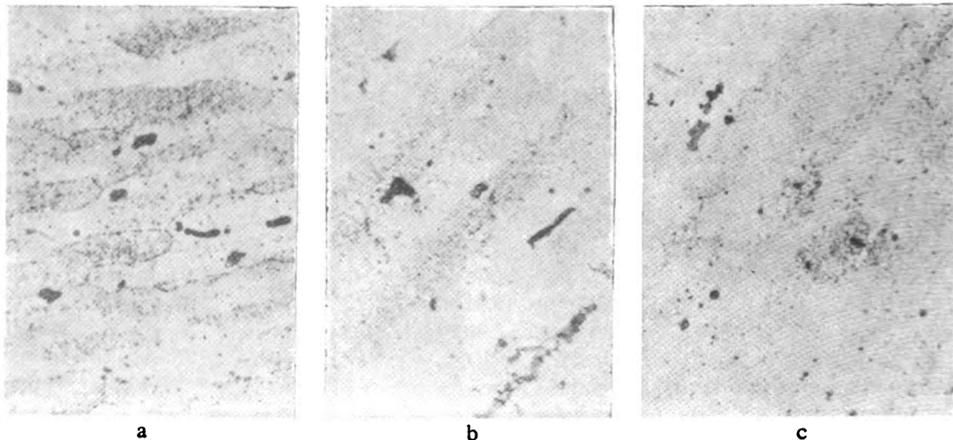
На слици 9, која приказује микроструктуру узорка при брзини загревања од $700^\circ/\text{min}$ запажа се интензивно издвајање сферичног талога на границама субзрна као и унутар субзрна. Природа издвојене фазе није утврђивана у овом експерименту али се на основу података из литературе може претпоставити да је у питању фаза богата цирконијумом.

У микроструктури легуре В методом анодне оксидације откривена је такође претежно нерекристализована структура. После нагризања Келеровим реагенсом виде се крупне честице нерастворне фазе типа (Al, Fe, Mn, Cr), величине $50\text{--}10 \mu\text{m}$ и зоне финог талога. Вероватно се ради о врло финим честицама талога богатог манганом и хромом, што потврђују и зоне без талога око крупних честица (Al, Fe, Mn, Cr) фазе. Интензитет нагризања у зонама са талогом се појачава са смањењем брзине загревања на температуру растварања и продужавањем времена растварања, слика 10 а, б и с, што је вероватно последица даљег таложења из пресићеног чврстог раствора субмикроскопских честица и то преферентно у обогаћеним зонама зрна. При најмањој брзини загревања запажа се огрубљавање талога, слика 10с.

На сликама 11 и 12 дата је ТЕМ микроструктура легуре В. Слика 11 представља микроструктуру узорка загреваног на температуру растварања брзином $90^\circ/\text{min}$. Расподела и величина GP зона слична је као код легуре А. Величина и густина зона постигнута у узорку легуре В који је загреван брзином $700^\circ/\text{min}$, слика 12 сличан је оној код легуре А. Ово се могло очекивати на

основу блиских нивоа тврдоће постигнутих код једне и код друге легуре, слике 4 и 5. Треба напоменути да се код легуре В полигонизација јавља местимично и да су настала субзерна знатно финија у односу на легуру А.

На основу добивених резултата о промени тврдоће у зависности од брзине загревања на температуру растварања и одговарајуће микроструктурне промене констатоване методом ТЕМ за брзине од 90 и 700°/min може се сматрати оправданом претпоставка која се наводи у уводу овог рада о узajамном дејству различитих врста талога издвојених у процесу растварања и накнадног термичког таложења. Резултати овог експеримента допуњавају

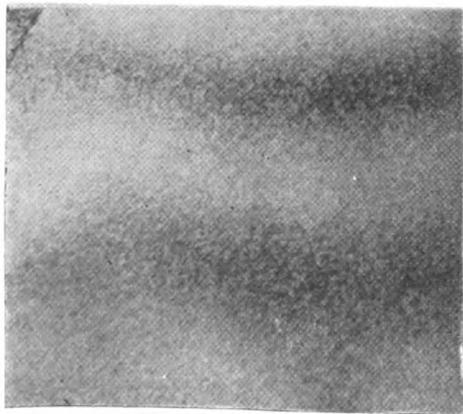


Слика 10 Figure

Легура В, брзина загревања: а—700°/min; б—90°/min; с—4°/min; време растварања 60 min; $\times 500$

Alloy B, heating rate: а — 700°/min, б — 90°/min; с — 4°/min; solution time — 60 min; $\times 500$

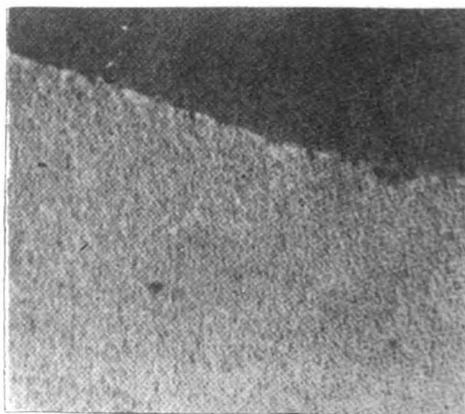
међутим, изложену претпоставку указујући да зависност величине GP зона и брзине загревања до температуре растварања није линеарна, већ постоји



Слика 11 Figure

Микроструктура легуре В, брзина загревања 90°/min, ТЕМ, $\times 30000$

Alloy B, heating rate 90°/min, ТЕМ, $\times 30000$



Слика 12 Figure

Микроструктура легуре В, брзина загревања 700°/min, ТЕМ, $\times 30000$

Alloy B, heating rate 700°/min, ТЕМ, $\times 30000$

нека оптимална брзина загревања, којом се постиже оптимална величина и густина талога одговорног за ојачавање. Могло би се даље рећи да постојање оптималне брзине загревања, која даје и најбољу тврдоћу управо потврђује изнету претпоставку о узајамном дејству. У овим експериментима, наиме, максимална финоћа талога који је одговоран за ојачавање постигнута је при брзинама загревања $90^\circ/\text{min}$, слика 7, легура А, и слика 11, за легуру В, што одговара максималној тврдоћи, слике 4 и 5. Велика брзина загревања, $700^\circ/\text{min}$ даје крупнији талог, слика 8 и 12 и нижу тврдоћу. Може се претпоставити да при великим брзинама загревања, у овом случају $700^\circ/\text{min}$ нема довољно времена за настајање честица ета-фаза, јер време загревања од собне температуре до 350° износи око 0,5 min. Због одсуства ета-фаза отежано је таложење на граничној површини ета-фаза/основа честица богатих прелазним металима, оне се практично не издвајају и на тај начин не могу ни имати повратно дејство на густину GP зона које настају при хлађењу и термичком таложењу.

Насупрот овоме, при врло малој брзини загревања настаје врло крупна ета-фаза, самим тим и крупан талог прелазних метала и мали допринос процесима настајања талога одговорног за ојачавање. У циљу провере концепта о оптималној брзини загревања узорци легуре В загревани су брзином $40^\circ/\text{min}$. Као што се види на слици 5 тврдоћа се налази између 90 и $700^\circ/\text{min}$.

Аутори се захваљују Републичкој заједници науке СР Србије која је омогућила реализацију овога рада.

S U M M A R Y

INFLUENCE OF THE HEATING RATE TO THE SOLUTION TEMPERATURE, ON MICROSTRUCTURE AND HARDNESS OF AGED AlMgZnCu ALLOYS

ALEKSANDAR Z. MIHAJLOVIĆ, DRAGINJA V. MIHAJLOVIĆ, and ZORICA M. CVIJOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

Results are presented of an attempt to investigate the possible correlation between precipitation of transition metal phases occurring during solution heating and precipitation processes of phases responsible for the hardening in AlZnMgCu alloys during subsequent ageing. The solution temperature and time and the temperature of precipitation were kept constant and only the heating rate was variable: $4^\circ/\text{min}$, $90^\circ/\text{min}$, and $700^\circ/\text{min}$. The change of hardness and microstructural characteristics indicate that the mentioned correlation exists, but it is not linear. It is shown that there is an optimal heating rate, in this case $90^\circ/\text{min}$, which makes possible to achieve a high density of the hardening phases and a maximal hardness (cca 225 HV).

(Received 20 December 1979; Revised 23 September 1980)

ЛИТЕРАТУРА

1. A. T. Thomas, 6. *Internat. Leichtmetalltagung*, Leoben, Austria, 1975., str. 58—60.
2. E. Di Russo, N. Conserva i dr., *Mat. Sci. Eng.*, **14**, 23 (1974)
3. E. Di Russo, N. Buratti i dr., 6. *Internat. Leichtmetalltagung*, Leoben, Austria, 1975., str. 36—39.
4. R. P. Ashton, D. S. Thompson, *Trans. Met. Soc. AIME*, **245**, 2101 (1969)
5. D. Mihajlović, A. Mihajlović, D. Cerović, Z. Cvijović 7. *Internat. Symposium for physical metallurgy and heat treatments*, Bucharest, Romania, 1979., str. 814—822.

НОВИ ТИП АПАРАТУРЕ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ ВОЛУМЕТРИЈСКИХ ОСОБИНА ГАСОВА

НЕНАД РАДОЈКОВИЋ

Машински факултет Универзитета у Нишу, 18000 Ниш

АЛЕКСАНДАР ТАСИЋ, БОЈАН ЂОРЂЕВИЋ, ДУШАН ГРОЗДАНИЋ и
и ДРАГОМИР МАЛИЋ

*Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494,
11001 Београд*

(Примљено 7. маја 1980)

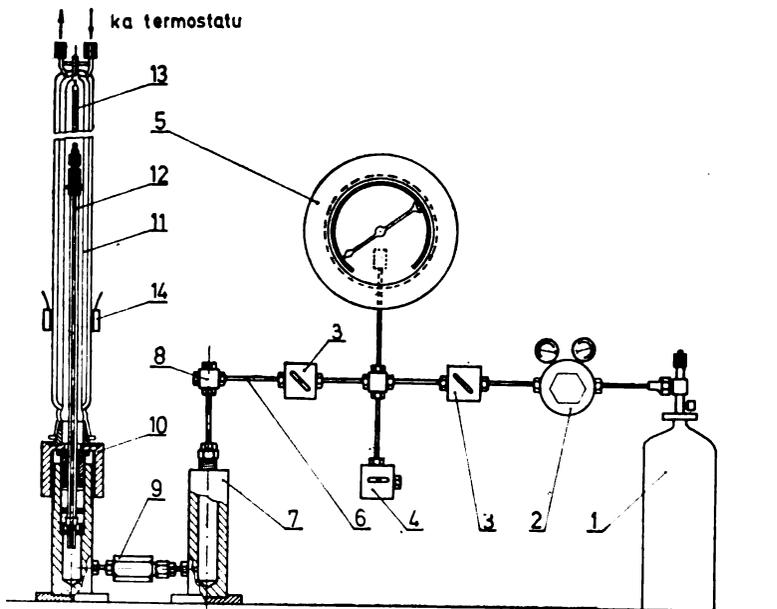
Описан је нови тип апаратуре за одређивање волуметријских и равнотежних особина гасова. Тестирана је на p_0T подацима ваздуха и пропилена. Опсег притисака тестираних супстанци је био: за ваздух од 1—50 bar, а за пропилен од 1—12 bar. Релативна одступања израчунатих притисака помоћу Redlich-Kwong-ове и Beattie-Bridgeman-ове једначине стања од експерименталних за ваздух (испод 0,4%) и израчунатих притисака помоћу Benedict-Webb-Rubin-ове једначине стања за пропилен (испод 0,08%) указују на добар рад предложене апаратуре.

Познавање волуметријских и равнотежних података пара-течност на повишеним и високим притисцима је од прворазредног значаја за сигурно пројектовање и рационално вођење многих процеса хемијске индустрије. p_0T подаци и састав су тада термодинамичке величине које указују на стање посматраног термодинамичког система и понашање чистих супстанци и њихових смеша под различитим условима. На основу ових величина, коришћењем термодинамичких законитости долази се до других особина флуида. Стога су развијене технике за мерење ових величина са високом тачношћу. Преглед и критички осврт на ове методе рада дат је у литератури¹⁻⁵.

У овом раду је описан нови тип апаратуре за одређивање волуметријских особина чистих супстанци и њихових смеша. Апаратура се може истовремено користити и за одређивање равнотежних података пара-течност бинарних смеша при изотермским условима методом тачке кључања и тачке засићености.

ОПИС АПАРАТУРЕ

Апаратура која се користи у овом раду приказана је на слици 1. Систем за остваривање и регулацију притиска се састоји од боце са азотом (1) под притиском до 150 bar, вентила за висок притисак са регулационим манометрима (2), вентила за фину регулацију притиска у апаратури (3), испусног вентила (4), укршњака (8), челичних цевовода (6) и Бурдоновог манометра (5). Сви елементи за регулацију притиска у апаратури су фирме American Instrument Company, док је Бурдонов манометар фирме Heise Bourdon Tube Company. То је модел СММ за мерење притиска у интервалу од 0—200 bar. Тачност читавања притисака износи 0,1% од целе скале манометра, односно $\pm 0,002$ bar коришћењем микрометарског завртња. Компресорски блок се састоји од две цилиндричне посуде (7) и (10) од легираног нерђајућег челика С 45.71, које су израђене у фабрици машина и опреме електронске ин-



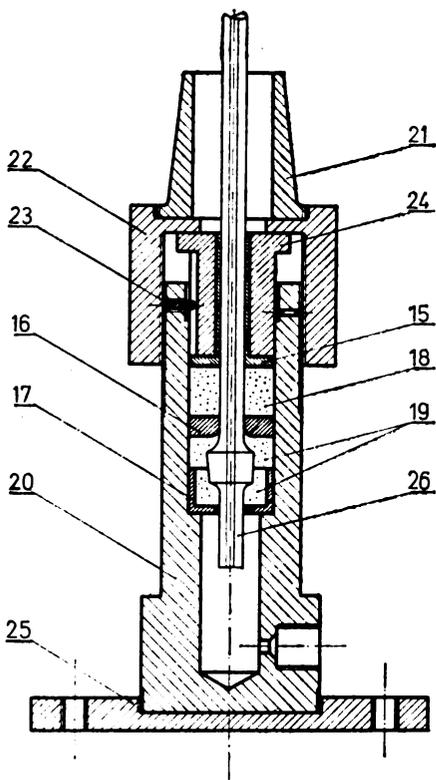
Сл. 1 Апаратура за повишене притиске

дустрије у Нишу. Да би се спречили изненадни губици живе при случајном прскању капиларне цеви (12) на високом притиску између челичних посуда компресорског блока постављен је кугличasti повратни вентил (9) фирме American Instrument Company.

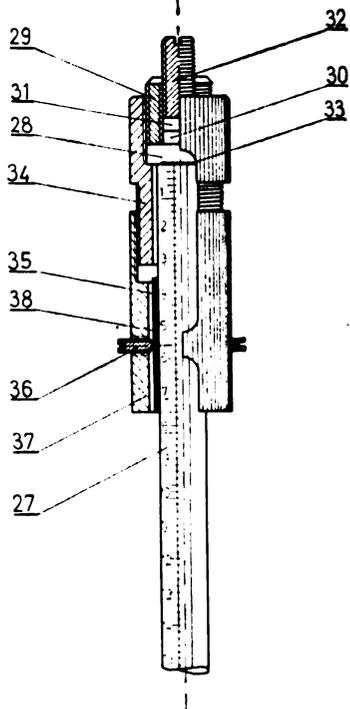
Експериментална капиларна цев (12) је дебелих зидова од Дуран стакла фирме Schott димензија $7/2$ mm. Толеранција унутрашњег пречника цеви је $\pm 0,01$ mm. Радни део експерименталне цеви чини део капиларе који је калибрисан. Његова запремина је тачно одређена, тако да се укупна запремина узорка, за било које вредности температуре и притиска, може добити мерењем дужине капиларне цеви коју заузима узорак помоћу катетометра фирме Spindler-Hoyleг са тачношћу $\pm 0,05$ mm. Максималан допуштени унутрашњи притисак у капилари износи 58,3 bar, што значи да се апаратура може користити само на површеним притисцима.

Температура узорка у капиларној цеви се остварује циркулацијом уља из ултра-термостата кроз омотач за термостатирање (11), као што је приказано на слици 1. Равнотежа између течне и парне фазе узорка у експерименталној цеви (12) се постиже мешањем узорка помоћу мешалице и перманентног магнета (14). У омотачу за термостатирање од Ругех стакла користи се силиконско уље DC 704 фирме Dow Corporation које се може загревати у Dewar-овој посуди ултратермостата и до температуре од 300° . Регулација температуре уља у ултратермостату је остваривана помоћу електронског температурског реглера типа DTR-50 фирме Lauda и платинског отпорног термометра. Оваквом регулацијом може се остварити жељена температура са тачношћу од $\pm 0,03^\circ$. Мерење температуре се врши помоћу прецизног избаждареног термометра (13).

На слици 2 приказан је компресорски блок 1 у попречном пресеку и начин причвршћивања експерименталне капиларе у њему. Стаклена капилара (26) је смештена у челичној чашици (17) тако да је са свих страна обухваћена меком гумом (19) која је штити од механичких удара. Челични заптивач (16), челичне чауре (24) и (15) и капа (22) потискују гумени цилиндар (18) наниже потпуно заптивајући компресорски блок. Тиме је и експериментална капилара потпуно причвршћена у њему. Завртањ (23) спречава обртање чаура (24) и (15), а тиме и гуменог цилиндра (18), што би ометало заптивање. Челични наставка (21) служи као носач омотачу за термостатирање.



Сл. 2 Компресорски блок 1



Сл. 3 Елемент за затварање капиларе

На слици 3 приказан је елемент за заптивање капиларе који уједно омогућава погодно убризгавање узорка у капилару. Он је направљен од нерђајућег легираног челика С 45.71 из два дела (34) и (37), а омогућава заптивање капиларе (27) и до 100 бар. Веза стаклене капиларе (27) и дела елемента (37) је остварена помоћу силиконских гума (38), челичних подметача (35) и завртњева (36). Пре убризгавања узорка у капилару, која је претходно напуњена живом, у горњем делу елемента се налази само силиконска гума (28) и шира навртка (29), а после убризгавања ставља се ужа непробушена силиконска гума (30), као и тефлонски заптивач (31) који се притеже ужом навртком (32). Тиме је заптивање осигурано.

НАЧИН ВОЂЕЊА ЕКСПЕРИМЕНТА

Вођење експеримента се изводи у две фазе. Прва фаза обухвата пуњење компресорског блока и експерименталне капиларе живом, посебно конструисаним апаратурама за високи вакуум, пуњење капиларе узорком и њеном постављању у компресорски блок (10), што као је приказано на слици 1. Друга фаза представља сам рад на одређивању волуметријских и равнотежних података.

Пуњење експерименталне капиларе чистом супстанцом се врши помоћу шприца фирме Hamilton. Мерење масе убризганог узорка у капилари врши се мерењем шприца пре и после убризгавања помоћу прецизне ваге фирме Mettler, модел Н 20, са тачношћу $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ g. Међутим, маса убризганог узорка се може израчунати коришћењем погодне једначине стања која успешно корелише волуметријске податке испитиване супстанце, како је то вршено у овом раду.

Пуњење експерименталне капиларе бинарном смешом се може вршити на два начина: појединачним убризгавањем чистих супстанци тачно одређене масе или убризгавањем бинарне смеше која је претходно направљена у посебној посуди⁶.

Одређивање волуметријских и равнотежних података чистих супстанци и бинарних смеша на описаној апаратури врши се тако што се притисак гаса из боце под притиском (видети слику 1) преноси на живу у компресорском блоку (7), а преко повратног вентила (9) и живе у компресорском блоку (10) на узорак у експерименталној капилари (12). Помоћу редукционог вентила (2) најпре се изврши груба регулација притиска, а вентилом за висок притисак (3) се изврши фина регулација на жељени притисак.

Рад предложене апаратуре је проверен кроз одређивање волуметријских података чистих супстанци. Конструисана апаратура је тестирана преко података за чист ваздух. Исто тако експериментално су одређени p , v , T -подаци за пропилен у хомогеној парној области. Ваздух који је коришћен у овом раду пречишћаван је од сумпордиоксида, угљендиоксида и водене паре на начин који је описан у раду 6. Коришћени пропилен је фирме Fluka чистоће 99,97%.

ПРИКАЗ И КОРЕЛИСАЊЕ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИХ p, v, T -ПОДАТАКА ЧИСТИХ СУПСТАНАЦИ

Волуметријски подаци чистих супстанци, ваздуха и пропилена, експериментално су одређени на изотермским условима (298,15 К). При томе су за ваздух извршене две серије мерења: опсег притисака у првој серији је износио од 1—25 bar, а у другој серији од 1—50 bar. Волуметријски подаци за прву серију мерења су приказани у таблици I, а за другу серију у таблици II. Опсег притисака за пропилен је износио од 1—12 bar, а експериментални волуметријски подаци су приказани у таблици III.

ТАБЛИЦА I TABLE
Волуметријски подаци за ваздух, мерење 1, $T = 298,15$ К
Volumetric data of air, run 1, $T = 298.15$ К

$p_{\text{екс}}$ (bar)	$V_{\text{екс}}$ (cm^3)	$v_{\text{РК}}$ (dm^3/mol)	$v_{\text{ВВ}}$ (dm^3/mol)	$\Delta p_{\text{РК}}$ (bar)	$\delta p_{\text{РК}}$ (%)	$\Delta p_{\text{ВВ}}$ (bar)	$\delta p_{\text{ВВ}}$ (%)
1,3175	1,3845	18,3826	18,4123	0,014	0,997	0,015	1,130
1,7640	1,0273	13,6399	13,6619	0,007	0,367	0,009	0,409
2,0962	0,8696	11,5461	11,5647	0,021	0,964	0,021	0,968
3,9164	0,4511	5,9895	5,9991	-0,085	-2,090	-0,082	-2,004
4,8807	0,3679	4,8848	4,8926	-0,020	-0,402	-0,031	-0,618
7,2295	0,2488	3,3034	3,3088	-0,009	-0,124	-0,008	-0,101
8,2171	0,2199	2,9197	2,9244	0,032	0,375	0,032	0,377
9,8016	0,1838	2,4404	2,4443	0,015	0,147	0,012	0,117
11,1920	0,1615	2,1443	2,1478	0,062	0,535	0,056	0,483
13,3803	0,1341	1,7805	1,7834	-0,014	-0,100	-0,027	-0,197
15,5727	0,1166	1,5482	1,5506	0,187	1,160	0,166	1,028
21,1596	0,0861	1,1432	1,1450	0,375	1,700	0,323	1,466
25,1527	0,0699	0,9281	0,9296	-0,438	-1,670	-0,526	-2,010

Конверзиони фактор: $1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$; $1 \text{ dm}^3/\text{mol} = 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$

ТАБЛИЦА II TABLE
 Волуметријски подаци за ваздух, мерење 2, $T = 298,15 \text{ K}$
 Volumetric data of air, run 2, $T = 298.15 \text{ K}$

$P_{\text{ека}}$ (bar)	$V_{\text{ека}}$ (cm^3)	$v_{\text{вк}}$ (dm^3/mol)	$v_{\text{вв}}$ (dm^3/mol)	$\Delta p_{\text{вк}}$ (bar)	$\delta p_{\text{вк}}$ (%)	$\Delta p_{\text{вв}}$ (bar)	$\delta p_{\text{вв}}$ (%)
1,2234	1,5105	20,1675	20,2038	0,036	2,811	0,037	2,930
1,3535	1,3477	17,9939	18,0262	0,021	1,548	0,024	1,700
1,4969	1,2161	16,2368	16,2660	0,020	1,353	0,023	1,503
1,8029	0,9971	13,3128	13,3368	0,002	0,122	0,005	0,268
2,1350	0,8391	11,2033	11,2234	-0,005	-0,206	-0,002	-0,067
2,6610	0,6670	8,9055	8,9215	-0,031	-1,117	-0,027	-0,987
3,3992	0,5231	6,9842	6,9967	-0,032	-0,897	-0,028	-0,783
4,3488	0,4057	5,4167	5,4265	-0,078	-1,640	-0,070	-1,445
5,7075	0,3098	4,1363	4,1437	-0,080	-1,354	-0,076	-1,286
7,2790	0,2435	3,2511	3,2569	-0,079	-1,038	-0,076	-1,002
8,8603	0,1998	2,6676	2,6724	-0,100	-1,089	-0,099	-1,083
10,8445	0,1630	2,1763	2,1802	-0,130	-1,150	-0,134	-1,184
13,2318	0,1335	1,7824	1,7856	-0,154	-1,115	-0,165	-1,197
16,2214	0,1093	1,4593	1,4619	-0,104	-0,620	-0,128	-0,759
20,2124	0,0883	1,1789	1,1811	0,041	0,195	-0,002	-0,010
25,2047	0,0705	0,9413	0,9430	-0,015	-0,056	-0,094	-0,359
30,1999	0,0592	0,7904	0,7918	0,225	0,717	0,101	0,321
35,1960	0,0502	0,6703	0,6715	-0,107	-0,292	-0,286	-0,782
40,1933	0,0440	0,5875	0,5885	-0,023	-0,055	-0,270	-0,645
45,1910	0,0011	0,5213	0,5222	-0,072	-0,154	-0,395	-0,840
50,1892	0,0010	0,4702	0,4710	0,069	0,134	-0,334	-0,641

ТАБЛИЦА III TABLE
 Волуметријски подаци за пропилен, $T = 298,15 \text{ K}$
 Volumetric data of propylene, $T = 298.15 \text{ K}$

$P_{\text{ека}}$ (bar)	$V_{\text{ека}}$ (cm^3)	$v_{\text{ввр}}$ (dm^3/mol)	$\Delta p_{\text{ввр}}$ (bar)	$\delta p_{\text{ввр}}$ (%)
2,0789	0,6819	11,1890	0,0058	0,269
2,1052	0,6795	11,1496	0,0258	1,178
2,7968	0,4962	8,1419	-0,0170	-0,586
2,7986	0,4950	8,1222	-0,0219	-0,754
3,5494	0,3889	6,3813	0,0066	0,179
3,5507	0,3834	6,2911	-0,0416	-1,120
4,3171	0,3138	5,1490	-0,0139	-0,310
4,3193	0,3104	5,0932	-0,0544	-1,210
5,2901	0,2509	4,1169	-0,0220	-0,401
5,2932	0,2496	4,0956	-0,0389	-0,710
6,2821	0,2091	3,4310	0,0305	0,468
7,2617	0,1762	2,8912	0,0001	0,002
7,8524	0,1632	2,6779	0,1021	1,250
9,8361	0,1252	2,0544	0,1907	1,865
9,8381	0,1214	1,9920	-0,0567	-0,555
11,2301	0,1027	1,6852	-0,0282	-0,242
11,4291	0,1004	1,6476	-0,0215	-0,181
11,6281	0,0980	1,6080	-0,0300	-0,248
11,6778	0,0974	1,5982	-0,0329	-0,271

Експериментални p, v, T -подаци за ваздух су корелисани преко једначине стања Redlich-Kwonga:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0,5}v(v+b)} \quad (1)$$

при чему је:

$$a = 0,4275 R^2 T_c^{2,5} / p_c \quad (2)$$

$$b = 0,08664 RT_c / p_c \quad (3)$$

и једначине стања Beattie-Bridgeman-a:

$$p = \frac{RT}{v^2} \left[v + B_0 \left(1 - \frac{b}{v}\right) \right] \left(1 - \frac{c}{vT^3}\right) - \frac{A_0}{v^2} \left(1 - \frac{a}{v}\right) \quad (4)$$

где је:

$$A_0 = 0,4758 \left(\frac{RT_c}{p_c} \right)^2 p_c \quad (5)$$

$$B_0 = 0,18764 \frac{RT_c}{p_c} \quad (6)$$

$$a = 0,1127 \frac{RT_c}{p_c} \quad (7)$$

$$b = 0,03833 \frac{RT_c}{p_c} \quad (8)$$

$$c = 0,05 \frac{RT_c^4}{p_c} \quad (9)$$

а за пропилен преко једначине стања Benedict-Webb-Rubin-a:

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{B_0 RT - A_0 - C_0 T^{-2}}{v^2} + \frac{bRT - a}{v^3} + \frac{a\alpha}{v^6} + \frac{c}{v^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2}\right) \exp\left(\frac{\gamma}{v^2}\right).$$

При корелисању волуметријских података за ваздух константе у једначинама стања Redlich-Kwong-a и Beattie-Bridgeman-a одређене су преко једначина (2), (3) и (5)–(9), док су за корелисање волуметријских података пропилен константе у једначини стања Benedict-Webb-Rubin-a су узете из рада Marchman-a и сарадника⁷. Вредности константи у једначини стања Beattie-Bridgeman-a за ваздух и Benedict-Webb-Rubin-a за пропилен приказане су у табlici IV.

ТАБЛИЦА IV TABLE

Вредности константи у једначинама стања Beattie-Bridgeman-a за ваздух и Benedict-Webb-Rubin-a за пропилен

Values of the constants in the Beattie-Bridgeman equation of state (for air) and the Benedict-Webb-Rubin equation of state (for propylene)

Константа Constant	Ваздух (овај рад Air (this work)	Ваздух ¹ Air ¹	Пропилен ⁷ Propylene ⁷
A_0	1,451091	1,30120	4,01365
B_0	0,05477	0,04611	0,04674
C_0	—	—	556 093
a	0,03293	0,01931	1,06549
b	0,01120	-0,01101	0,02407
c	33943,9	43400,0	116 990
$\alpha \times 10^4$	—	—	3,49627
γ	—	—	0,01620

Вредности константи су конзистентне са: $p(\text{atm})$, $v(\text{dm}^3/\text{mol})$, $T(\text{K})$ и $R=0,082059 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Конверзиони фактор: $1 \text{ atm}=1,01325 \text{ bar}$

Број молова ваздуха и пропилена је одређен методом минимизације, коришћењем наведених једначина стања које на задовољавајући начин корелишу волуметријске податке посматраних супстанци. При томе је коришћена функција циља у облику:

$$F = \sum_{i=1}^n (p_{\text{екс}} - p_{\text{рач}})_i^2 \rightarrow \min$$

Одступања експерименталних притисака од вредности израчунатих преко одговарајуће једначине стања, δp (%), за сваку експерименталну тачку такође су дата у таблицама I до III. Релативно одступање израчунатих и експерименталних вредности притисака рачунато је према изразу:

$$\sigma(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{p_{\text{екс}} - p_{\text{рач}}}{p_{\text{екс}}} \right)_i$$

где је n број експерименталних мерења.

Релативно одступање израчунатих вредности притисака преко једначине стања Redlich-Kwong-a од експерименталних вредности притисака за ваздух (мерење 1) износи $\sigma_{\text{РК}}=0,143\%$, док је максимално одступање $\delta p_{\text{РК макс}} = -2,01\%$; релативно одступање израчунатих вредности притисака преко једначине стања Beattie-Bridgeman-a од експерименталних вредности износи $\sigma_{\text{ВВ}}=0,087\%$, а максимално одступање је $\delta p_{\text{ВВ макс}} = -2,01\%$. У другој серији мерења добијене су следеће вредности релативног одступања: $\sigma_{\text{РК}} = -0,186\%$, $\delta p_{\text{РК макс}} = 2,8\%$, односно $\sigma_{\text{ВВ}} = -0,307\%$ и $\delta p_{\text{ВВ макс}} = 2,9\%$. Релативно одступање израчунатих вредности притисака преко једначине стања Benedict-Webb-Rubin-a од експерименталних вредности за пропилен износи $\sigma_{\text{ВВР}} = -0,073\%$, а максимално одступање $\delta p_{\text{ВВР макс}} = 1,865\%$.

ЗАКЉУЧАК

Приказане вредности релативног одступања израчунатих од експерименталних вредности притисака за ваздух указују на боље међусобно слагање у првој серији одређивања волуметријских података. Такође се може закључити да се обе посматране једначине стања (Redlich-Kwong-а и Beattie-Bridgeman-а) могу користити при корелисању волуметријских података за ваздух са задовољавајућом тачношћу, пошто релативна одступања σ_{VK} и σ_{VB} не прелазе 0,4%. Исто тако се показало да једначина стања Benedict-Webb-Rubin-а изврсно корелише волуметријске податке пропилену и то са вредношћу релативног одступања σ_{VBW} испод 0,08%. Овакви резултати указују на поузданост одређивања волуметријских података на предложеној апаратури са задовољавајућом тачношћу.

ОЗНАКЕ

p	— притисак, bar
p_c	— критичан притисак, bar
p_{eks}	— експериментална вредност притиска, bar
p_{rac}	— израчуната вредност притиска преко одговарајуће једначине стања, bar
R	— гасна константа, J/mol K
T	— апсолутна температура, K
T_c	— критична апсолутна температура, K
v	— моларна запремина, m ³ /mol
v_c	— критична моларна запремина, m ³ /mol
v_{VK}	— моларна запремина ваздуха одређена преко једначине стања Redlich-Kwong-а, m ³ /mol
v_{VB}	— моларна запремина ваздуха одређена преко једначине стања Beattie-Bridgeman-а, m ³ /mol
v_{VBW}	— моларна запремина пропилену одређена преко једначине стања Benedict-Webb-Rubin-а, m ³ /mol
v_{eks}	— експериментална вредност запремине, m ³ /mol
Δp_{VK}	— одступање притиска израчунатог преко једначине стања Redlich-Kwong-а од експерименталне вредности, bar
Δp_{VB}	— одступање притиска израчунатог преко једначине стања Beattie-Bridgeman-а од експерименталне вредности, bar
Δp_{VBW}	— одступање притиска израчунатог преко једначине стања Benedict-Webb-Rubin-а од експерименталне вредности, bar
δp_{VK}	— процентуално одступање притиска израчунатог преко једначине стања Redlich-Kwong-а од експерименталне вредности
δp_{VB}	— процентуално одступање притиска израчунатог преко једначине стања Beattie-Bridgeman-а експерименталне вредности
δp_{VBW}	— процентуално одступање притиска израчунатог преко једначине стања Benedict-Webb-Rubin-а од експерименталне вредности
α	— константа једначине стања Benedict-Webb-Rubin-а
γ	— константа једначине стања Benedict-Webb-Rubin-а
σ	— релативно одступање израчунате и експерименталне вредности притиска у процентима

S U M M A R Y

A NOVEL TYPE OF APPARATUS FOR DETERMINATION OF VOLUMETRIC PROPERTIES OF GASES

NENAD RADOJKOVIĆ

Faculty of Mechanical Engineering, Niš University, YU-18000 Niš

ALEKSANDAR TASIĆ, BOJAN DJORDJEVIĆ, DUŠAN GROZDANIĆ and DRAGOMIR MALIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494,
YU-11001 Belgrade*

A new type of apparatus for determination of volumetric properties of gases is described. Volumetric properties of air and propylene were tested. The investigated range of pressures was: for air from 1 to 50 bar and for propylene from 1 to 12 bar. Relative deviations of the pressure calculated by means of the Redlich-Kwong equation of state (less than 0.20%) and Beattie-Bridgeman equation from experimental values for air (less than 0.40%) as well as the use of the BWR equation for propylene (less than 0.08%) indicate excellent correlations for the investigated substances.

(Received 7 May 1980)

ЛИТЕРАТУРА

1. E. W. Comings, „*High Pressure Technology*”, New York 1956
2. Д. С. Циклис, „*Техника физико-химических исследований при повышенных и высоких давлениях*”, Москва 1976
3. N. Radojković, A. Tasić, B. Đorđević, S. Šerbanović, D. Malić, *Hem. Ind.*, **33**, 175 (1978)
4. N. Radojković, A. Tasić, B. Đorđević, S. Šerbanović, D. Malić, *Ibid.*, **33**, 78 (1978)
5. Н. Радојковић, *Докторска дисертација*, Металуршки факултет Ниш, Ниш 1979
6. Н. Радојковић, *Магистарски рад*, Металуршки факултет Ниш, Ниш 1974
7. H. Marchman, W. Preugle, L. Motard, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2658 (1949)

САДРЖАЈ КЊИГЕ 45

НЕОРГАНСКА ХЕМИЈА (INORGANIC CHEMISTRY)

<i>N. B. Milić, Ž. D. Bugarčić and M. V. Vasić</i> : Hydrolysis of the nickel(II) ion in potassium chloride medium	349
<i>T. J. Janjić, L. B. Pfenđt and M. B. Pasulj</i> : Two-phase buffer systems containing a sparingly soluble acid or base as the second phase	443

НЕОРГАНСКА АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА (INORGANIC ANALYTICAL CHEMISTRY)

<i>M. A. Sekheta and G. A. Milovanović</i> : Kinetic determination of micro-quantities of gentisic, chromotropic and gallic acids and of rutin	41
<i>Ф. Ф. Гал, М. В. Будимир, Р. И. Хорваћ и В. Д. Цанић</i> : Одређивање перхлорне и сумпорне киселине у присуству фосфорне киселине разним методама у сирћетној киселини	49
<i>М. С. Јовановић, Б. Д. Вучуровић, Љ. М. Анђелић, Љ. Аранђеловић и Ј. Бурић</i> : Нов прилаз одређивању карбоната и бикарбоната појединачно и у смешама	119
<i>R. P. Igov, M. D. Jaredić and T. G. Pecev</i> : Kinetic determination of ultramicroamounts of Co(II)	365

ОРГАНСКА ХЕМИЈА (ORGANIC CHEMISTRY)

<i>M. Lj. Mihailović, J. Bošnjak and Ž. Čeković</i> : Formation of cyclic ethers from the diastereomers of 2,7-dimethyloctane-3,6-diol	159
<i>M. Laćan, M. Čalić, Lj. Vekić and Č. Kokić</i> : Syntheses of 7-hydroxy-3-alkylbenzopyrano-[3,4-d]-isoxazol-4-one and 3-(2-amino-5-alkylthiazol-4-yl)-4,7-dihydroxycopmarin	267
<i>M. Lj. Mihailović, V. Andrejević and A. V. Teodorović</i> : The oxidative decarboxylation of the diastereomeric 4-tert-butyl-1-phenyl-1-cyclohexanecarboxylic acids by means of lead tetraacetate	315
<i>M. Lj. Mihailović, V. Andrejević and A. V. Teodorović</i> : The lead tetraacetate oxidation of the diastereomeric 4-tert-1-phenyl-1-cyclohexanemethanols	327
<i>M. Lj. Mihailović, D. Marinković, N. Orbović, S. Gojković and S. Konstantinović</i> : The formation of cyclic ethers from olefinic alcohols. Part VI. Oxymercuration-demercuration of some open-chain unsaturated alcohols	497
<i>П. Р. Дворнић и Р. В. Ленз</i> : Синтеза бис(N,N'-диалкил-N'-фенилуреидо) диметилсилана. Утицај реакционе температуре на степен чистоће производа	507

ОРГАНСКА АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА (ORGANIC ANALYTICAL CHEMISTRY)

<i>Lj. R. Josimović</i> : Spectrophotometric determination of carbohydrates and carbonyls in mixtures	301
<i>Р. Б. Пойовић, К. И. Никוליћ и М. Бодриога</i> : Кондуктометријско одређивање примахина	737

ФИЗИЧКА ОРГАНСКА ХЕМИЈА (PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY)

<i>I. Gutman</i> : Total π -electron energy of a class of conjugated polymers (Note)	67
<i>M. Radojković-Veličković, M. Mišić-Vuković and Đ. M. Dimitrijević</i> : Reactivity of diazole carboxylic acids. Kinetics and mechanism of the reaction of diazodiphenylmethane with diazole carboxylic acids in dimethylformamide and ethanol	261

ХЕМИЈА ПРИРОДНИХ ПРОИЗВОДА (CHEMISTRY OF NATURAL PRODUCTS)

<i>M. Bastić, Lj. Bastić and J. A. Jovanović: 4-Methylsterols and aliphatic alcohols in some vegetable oils</i>	251
<i>M. Lj. Gligoriјеvić, M. M. Kosanić and J. S. Prekajac: Determination of free bile acids by high pressure liquid chromatography</i>	523

БИОХЕМИЈА (BIOCHEMISTRY)

<i>A. Gelineo, V. Đermanović, M. Milosavljević, V. Vandjel and Đ. Petrović: Immobilization of glucoamylase. II. Covalent bonding of the enzyme to agarose</i>	71
<i>R. M. Jankov, G. S. Urošević and M. Stefanović: Microbial transformation of steroids. VI. Microbial hydroxylation of some androstane derivatives</i>	517

МАКРОМОЛЕКУЛИ (MACROMOLECULES)

<i>З. Пејровић и Ц. Мешић: Карактеризација епокси-смола реолошким мерењима</i>	273
--	-----

ОПШТА ФИЗИЧКА ХЕМИЈА (GENERAL PHYSICAL CHEMISTRY)

<i>K. F. Zmbov, M. Miletić and M. Veljković: Bond dissociation energies in the CS₂ molecule from mass spectrometric electron impact studies</i>	23
<i>Д. Скала, Б. Велковић и Ј. Мићућ: Одређивање параметара дисперзионог модела коришћењем графичке анализе преносне функције</i>	57
<i>С. Н. Рашајски и Д. М. Пејровић-Баков: Прилог проучавању растворљивости ергостерола и његових естера у органским растварачима</i>	105
<i>С. Н. Рашајски и Д. М. Пејровић-Баков: Енталпије растварања ергостерола и његових естера при бесконачном разблажењу у бензолу, циклохексану и смешама</i>	113
<i>S. R. Veljković: Nuclear transformations and correlation effects in solids (Note)</i>	131
<i>S. D. Radosavljević, Đ. R. Stojaković and I. S. Slađanin: Phase equilibria and electronic absorption studies of a ternary system of cholesteric liquid crystals</i>	179
<i>J. Prasad: Heterogeneous thermal decomposition of nitrous oxide</i>	193
<i>B. D. Đorđević, D. K. Grozdanić, V. J. Valent and Lj. T. Petkowska: Vapour pressure correlation equations of aliphatic alcohols</i>	207
<i>Đ. M. Petković: Thermodynamics of extraction of uranyl nitrate with tri-<i>n</i>-butyl phosphate</i>	281
<i>D. M. Jovanović, D. S. Veselinović and D. M. Marković: Reactions of hydroxybenzenes in strongly acidic media. I. Spectrophotometric investigation of the 1,3,5-trihydroxybenzene-sulphuric acid system</i>	335
<i>D. M. Jovanović, D. S. Veselinović and D. M. Marković: Reactions of hydroxybenzenes in strongly acidic media. II. Proton nmr spectra of the 1,3,5-trihydroxybenzene-sulphuric acid sistem</i>	343
<i>N. I. Dulić and L. J. Horvat: Dielectric behaviour of some polar substances in the region of phase transformations at 10²Hz to 10⁶Hz</i>	358
<i>I. Gal and J. Silverman: Molten salts as materials for thermal energy storage (Review)</i>	381
<i>A. Михајлов-Дудуковић и М. Сиљевановић: Предсказивање термодинамичких величина равнотеже пара-течност једнокомпонентних система модификацијама Redlich-Kwong-ове једначине стања</i>	425
<i>B. D. Đorđević, A. Ž. Tasić, A. N. Mihajlov-Dudučković and S. Đ. Jovanović: Applicability of the Redlich-Kwong equation of state with temperature dependent parameters to the evaluation of heat capacities of gaseous ammonia and carbon monoxide</i>	437
<i>С. Р. Шербановић, Б. Д. Ђорђевић, З. М. Којић и Д. К. Грозданић: Утицај различитог одређивања моларне запремине засићене чисте течности на прорачунавање изотермске равнотеже пара-течност система H₂S—C₃H₈ на 288,16 К (Белешка)</i>	451

<i>S. Musić, I. Nagy-Czakó, A. Vértes and O. Hadžija</i> : Mössbauer effect study of siderite and limonite ores	541
<i>Đ. M. Petković and A. Lj. Ruvarac</i> : On the dissociation of strong acids in aqueous solutions	549
<i>Н. Радојковић, А. Тасић, Б. Ђорђевић, Д. Грозданић и Д. Малић</i> : Нови тип апаратуре за одређивање волуметријских особина гасова	585
<i>М. Б. Власова, Б. А. Григорьев, Н. Г. Каказей, П. Б. Кукса и М. М. Русийић</i> : Особености кристалло-хемијских преобразовањих у глинама при термическој обработке	565

ЕЛЕКТРОХЕМИЈА (ELECTROCHEMISTRY)

<i>B. Ž. Nikolić, A. R. Despić and R. R. Adžić</i> : Mechanism of processes on a platinum electrode at high anodic potentials. I. Perchloric acid	9
<i>M. G. Pješčić and D. M. Minić</i> : Electrochemical behaviour of Co(II) at a platinum electrode in aqueous solutions	19
<i>M. V. Vojnović i O. Ž. Pavlović</i> : Porozne elektrode sa CuO za nove elektrohemijske izvore energije	97
<i>B. Ž. Nikolić, A. R. Despić and R. R. Adžić</i> : Mechanism of processes on a platinum electrode at high anodic potentials. II. Sodium chlorate	185
<i>T. J. Pastor, V. J. Vajgand, Z. Kićović and I. Čirić</i> : Electrochemical generation of manganese(III) and coulometric titrations of reducing substances in propionic acid	213
<i>M. D. Maksimović, S. K. Zečević and B. M. Očokoljić</i> : The smearing effect of double layer capacity in pulsating metal electrodeposition	289
<i>R. R. Adžić, N. M. Marković and A. V. Triphković</i> : Oxygen reduction on electrode surfaces modified by metal adatoms: Bismuth adatoms on gold	399
<i>M. G. Pješčić and S. V. Mentus</i> : Electrochemical reactions of the $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ melt on a platinum electrode	411

СПЕКТРОСКОПИЈА, АТОМСКА (ATOMIC SPECTROSCOPY)

<i>T. Mihailiđi and B. Pavlović</i> : Intensity of background emission of an arc burning in the rotating magnetic field	201
---	-----

СПЕКТРОСКОПИЈА, МОЛЕКУЛСКА (MOLECULAR SPECTROSCOPY)

<i>S. R. Stojković and S. V. Ribnikar</i> : The vibrational spectrum of liquid carbon tetrachloride	29
<i>Л. А. Грубов</i> : О неким могућностима квантитативних израчунавања вибрационих и електронско-вибрационих спектра вишеатомских молекула и полимера (Преглед)	221
<i>S. R. Stojković and S. V. Ribnikar</i> : On the equality of infrared and Raman frequencies. An experimental examination	417
<i>M. Perić and M. Krmar</i> : A theoretical study of the vibronic structure in the electronic spectrum of SH_2^+	531
<i>S. Bojović, U. Mioč and N. Petranović</i> : Water and hydroxyl groups in inclusion complexes of zeolite A	557

ФОТОХЕМИЈА (PHOTOCHEMISTRY)

<i>M. Stefanović, M. Đermanović and S. Matić</i> : Photochemistry of angular pyranocoumarins	1
<i>O. I. Mičić and M. T. Nenadović</i> : Chemical storage of light energy. Photocatalytic generation of hydrogen from illuminated proflavin-methyl viologen aqueous solution	77
<i>V. Kovačević, M. Bravar and D. Hase</i> : Effects of heat, long-, and short-wave irradiation on polystyrene film	167

ХЕМИЈА КОМПЛЕКСНИХ ЈЕДИЊЕЊА (CHEMISTRY OF COMPLEXES)

- M. Lačan, I. Sušnik-Rybarski, H. Džanić and R. Čačić: Metallchelat des 1,6-Di(p-Tolyl)-1,3,4,6-Hexanetetraons (Note)* 455

ПОВРШИНСКА ХЕМИЈА И КОЛОИДИ (SURFACE CHEMISTRY AND COLLOIDS)

- S. Lazić, Ž. Vuković and I. V. Melikhov: Self-diffusion in barium carbonate microcrystals with growth defects* 85
- S. Lazić, Ž. Vuković and I. V. Melikhov: Mechanism of strontium microimpurity sorption by barium carbonate* 295

КАТАЛИЗА И РЕАКЦИОНА КИНЕТИКА (CATALYSIS AND REACTION KINETICS)

- E. F. Čavčić, O. V. Selaković and M. R. Jovanović: Ageing effects of a Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst* 91
- M. M. Младеновић и С. Р. Вельковић: Ток хемијске реакције на примеру мономолекулских реакција (Преглед)* 461

МЕТАЛИКА (METAL SCIENCES)

- H. M. Нововић-Симовић и Н. П. Видојевић: Дилатометријско одређивање количине заосталог аустенита у структури закаљених челика (Белешка)* 127
- A. З. Михајловић, Д. В. Михајловић и З. М. Цвијовић: Утицај брзине загревања до температуре растварања на микроструктуру и тврдоћу старених AlMgZnCu легура* 577

ИНДЕКС АУТОРА

- Андрејевић В. 315, 327
 Анђелић Љ. М. 119
 Аранђеловић Љ. 119
 Аџић Р. Р. 185, 399
- Бастић Љ. 251
 Бастић М. 251
 Бодирога М. 373
 Бојовић С. 557
 Бошњак Ј. 159
 Бравар М. 167
 Бугарчић Ж. Д. 349
 Будимир М. В. 49
 Бурић Ј. 119
- Вајганд В. Ј. 213
 Валент В. Ј. 207
 Ванђел В. 71
 Васић М. В. 349
 Векић Љ. 267
 Вељковић Б. 57
 Вељковић М. 23
 Вељковић С. Р. 131, 461
 Вертеш А. (Vértes A.) 541
 Веселиновић Д. С. 335, 343
 Видојевић Н. П. 127
 Власова М. В. (Власова М. В.) 565
 Војновић М. В. 97
 Вуковић Ж. 85, 295
 Вучуровић Б. Д. 119
- Гал Ф. Ф. 49
 Гал И. 381
 Глигоријевић М. Љ. 523
 Гојковић С. 497
 Грибов Ј. А. 221
 Григоријев Б. А. (Григорьев Б. А.) 565
 Грозданић Д. 207, 585
 Гутман И. 67
- Дворнић П. Р. 507
 Деспић А. Р. 9, 185
 Димитријевић Ђ. М. 261
 Дулић Н. И. 358
- Белинео А. 71
 Бермановић М. 1
 Бермановић В. 71
 Борђевић Б. Д. 207, 437, 451, 585
- Зечевић С. К. 289
 Змбов К. Ф. 23
 Игов Р. П. 365
- Јанков Р. М. 517
 Јањић Т. Ј. 443
 Јаредић М. Д. 365
 Јовановић С. Ђ. 437
 Јовановић М. Р. 91
 Јовановић М. С. 119
 Јовановић Д. М. 335, 343
 Јовановић Ј. А. 251
 Јосимовић Љ. Р. 301
- Каказеј Н. Г. (Каказей Н. Г.) 565
 Кићовић З. 213
 Ковачевић В. 167
 Којић З. М. 451
 Кокић Ч. 267
 Константиновић С. 497
 Косанић М. М. 523
 Крмар М. 531
 Кукса П. Б. (Кукса П. Б.) 565
- Лазић С. 85, 295
 Лаћан М. 267, 455
 Ленц Р. В. (Lenz R. W.) 507
- Максимовић М. Д. 289
 Малић Д. 585
 Маринковић Д. 497
 Марковић Н. М. 399
 Марковић Д. М. 335, 343
 Матић С. 1
 Мелихов И. В. 85, 295
 Ментус С. В. 411
 Мешић П. 273
 Милетић М. 23
 Милић Н. Б. 349
 Милановић Г. А. 41
 Милосављевић М. 71
 Минић Д. М. 19
 Миоч У. 557
 Мићић О. И. 77
 Мићић Ј. 57
 Михаиловић М. Љ. 159, 315, 327, 497
 Михаилиди Т. 201
 Михајлов-Дудуковић А. 425, 437
 Михајловић А. З. 577
 Михајловић Д. В. 577
 Мишић-Вуковић М. 261
 Младеновић М. М. 461
 Мусић С. 541
- Нађ-Цако И. (Nagy-Czakó I.) 541
 Ненадовић М. Т. 77
 Николић Б. Ж. 9, 185
 Николић К. И. 373
 Нововић-Симовић Н. М. 127
- Орбовић Н. 497
 Оцоковић Б. М. 289

Павловић О. Ж. 97
 Павловић Б. 201
 Пастор Т. Ј. 213
 Пасуљ М. Б. 443
 Перић М. 531
 Петковић Ђ. М. 281, 549
 Петковска Љ. Т. 207
 Петрановић Н. 557
 Петровић З. 273
 Петровић-Ђаков Д. М. 105, 113
 Петровић Ђ. 71
 Пецев Т. Г. 365
 Пјешчић М. Г. 19, 411
 Поповић Р. Б. 373
 Прашад Ј. (Prashad J.) 193
 Прекајац Ј. С. 523
 Пфент Л. Б. 443
 Радојковић-Величковић М. 261

 Радојковић Н. 585
 Радосављевић С. Д. 179
 Рашајски С. Н. 105, 113
 Рибникар С. В. 29, 417
 Ристић М. М. 565
 Руварац А. Љ. 549

 Секета М. А. (Sekheta M. A.) 41
 Селаковић О. В. 91
 Силвермен Џ. (Silverman J.) 381
 Скала Д. 57
 Слчанин И. С. 179

Стевановић М. 425
 Стефановић М. 1, 517
 Стојаковић Ђ. Р. 179
 Стојковић С. Р. 29, 417
 Сушник-Рибарски И. 455

 Тасић А. 585
 Тасић А. Ж. 437
 Теодоровић А. В. 315, 327
 Трипковић А. В. 399

 Ђелап М. 379
 Ђирић И. 213

 Урошевић Г. С. 517

 Хаџија О. 541
 Хаџе Д. 167
 Хорват Р. И. 49
 Хорват Л. Ј. 358

 Цанић В. Д. 49
 Цвијовић З. М. 577

 Чавчић Е. Ф. 21
 Чачић М. 367
 Чачић Р. 455
 Чековић Ж. 159

 Џанић Х. 455
 Шербановић С. Р. 451

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, Noovi 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 en voyer 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 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 „Југословенска књига“, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

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

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, V. MIĆOVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV
S. RADOŠAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ,
D. SUNKO, P. TRPINAC, D. VITOROVIĆ et V. VUKANOVIĆ

Comité de Rédaction

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

Editeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnegie, B. p. 462, YU-11001 Belgrade

САДРЖАЈ

<i>М. М. Младеновић и С. Р. Вељковић</i> : Ток хемијске реакције на примеру мономолекулских реакција (Преглед)	461
* <i>М. Љ. Михаиловић, Д. Маринковић, Н. Орбовић, С. Гојковић и С. Констаниновић</i> : Стварање цикличних етера из олефинских алкохола. VI. Реакције оксимеркуровања — демеркуровања код неких незасићених алкохола отвореног типа	497
<i>П. Р. Дворнић и Р. В. Ленз</i> : Синтеза бис(N,N-диалкил-N'-фенилуреидо)диметилсилана. Утицај реакционе температуре на степен чистоће производа	507
* <i>Р. М. Јанков, Г. С. Урошевић и М. Стефановић</i> : Микробиолошка трансформација стероида. VI. Микробиолошко хидроксиловање неких деривата андростана	517
* <i>М. Љ. Глигоријевић, М. М. Косанић и Ј. С. Прекајац</i> : Одређивање слободних жучних киселина помоћу течне хроматографије под високим притиском	523
* <i>М. Перич и М. Крмар</i> : Теоријско истраживање вибронаичке структуре електронског спектра SH ₂ ⁺	531
* <i>С. Мусић, И. Нађ-Гако, А. Вертеш и О. Хаџија</i> : Студиј Моссбауер-ефекта рудаца сидерита и лимонита	541
* <i>Б. М. Пејковић и А. Љ. Руварац</i> : О дисоцијацији јаких киселина у воденим растворима	549
* <i>С. Бојовић, У. Миоћ и Н. Петрановић</i> : Вода и хидроксилне групе у инклузионим комплексима зеолита А	557
* <i>М. В. Власова, Б. А. Григорјев, Н. Г. Каказеј, П. Б. Кукса и М. М. Ристић</i> : Особности кристалохемијских трансформација у глинама током термичке обраде	565
<i>А. З. Михајловић, Д. В. Михајловић и З. М. Цвијовић</i> : Утицај брзине загревања до температуре растварања на микроструктуру и тврдоћу старених AlMgZnCu легура	577
<i>Н. Радојковић, А. Тасић, Б. Ђорђевић, Д. Грозданић и Д. Малић</i> : Нови тип апаратуре за одређивање волуметријских особина гасова	585
Садржај књиге 45	595
Индекс аутора	599

* На страном језыку

CONTENTS

* <i>M. M. Mladenović and S. R. Veljković</i> : Interpretation of the reaction path on the example of unimolecular reactions (Review)	461
<i>M. Lj. Mihailović, D. Marinković, N. Orbović, S. Gojković and S. Konstantinović</i> : The formation of cyclic ethers from olefinic alcohols. VI. Oxymercuration — demercuration of some open-chain unsaturated alcohols	497
* <i>P. R. Dvornić and R. W. Lenz</i> : Synthesis of bis(N,N-dialkyl-N'-phenylureido) dimethylsilane. Influence of temperature on the purity of products	507
<i>R. M. Jankov, G. S. Urošević and M. Stefanović</i> : Microbial transformation of steroids. VI. Microbial hydroxylation of some androstane derivatives	517
<i>M. Lj. Gligorijević, M. M. Kosanić and J. S. Prekajac</i> : Determination of free bile acids by high pressure liquid chromatography	523
<i>M. Perić and M. Krmar</i> : A theoretical study of the vibronic structure in the electronic spectrum of SH ₂ ⁺	531
<i>S. Musić, I. Nagy-Czakó, A. Vértes and O. Hadžija</i> : Mössbauer effect study of siderite and limonite ores	541
<i>Dj. M. Petković and A. Lj. Ruvrač</i> : On the dissociation of strong acids in aqueous solutions	549
<i>S. Bojović, U. Mioč and N. Petranović</i> : Water and hydroxyl groups in inclusion complexes of zeolite A	557
** <i>M. V. Vlasova, B. A. Grigor'ev, N. G. Kakazei, P. B. Kuksa and M. M. Ristić</i> : Characteristics of crystallochemical transformations in clays during thermal treatment	565
* <i>A. Z. Mihajlović, D. V. Mihajlović and Z. M. Cvijović</i> : Influence of the heating rate on the solution temperature, on microstructure and hardness of aged AlMgZnCu alloys	577
* <i>N. Radoković, A. Tasić, B. Djordjević, D. Grozdanić and D. Malić</i> : A novel type of apparatus for determination of volumetric properties of gases	585
Contents of Volume 45	595
Author index	599

* In Serbo-Croatian, ** In Russian

