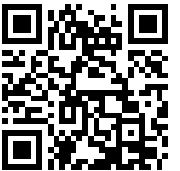
This is a reproduction of a library book that was digitized by Google as part of an ongoing effort to preserve the information in books and make it universally accessible.

Google™ books

http://books.google.com



Phys. Sci.
QD
1
S'77

GHDBAX 46 (1—2) C 1—C 176 (1980)
YU-ISSN 0017—0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА BULLETIN БЕОГРАД DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

КЊИГА 46 VOLUME СВЕСКА 1—2 NO

Srp. [illegible]

PHYSICAL SCIENCE
JUN 2 1981

1981
БЕОГРАД

Digitized by Google

Гласник Хемијског друштва Београд је ласило Српског хемијског друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део трошкова 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 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

Редактори ове свеске: Д. ДРАЖИЋ и М. ТЕЦИЛАЗИЋ-СТЕВАНОВИЋ

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУГАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Б. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, Л. СУНКО, П. ТРИПКОВИЋ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, Ђ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНИ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАП и В. ШЕВЕНАНОВИЋ

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

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (1—2) (1981)

I ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ О КЕРАМИЦИ

и

XXIII САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРБИЈЕ

*

1st YUGOSLAV SYMPOSIUM ON CERAMICS

and

23rd ANNUAL MEETING OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY

January 19—21, 1981

НА
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКОМ ФАКУЛТЕТУ
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ
19—21. јануара 1981.

Digitized by Google

Digitized by Google

I ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ О КЕРАМИЦИ

ИЗВОДИ РАДОВА

Digitized by Google

Digitized by Google

ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА

1. КЕРАМИЧКИ МАТЕРИЈАЛИ, МЕХАНИЧКЕ ОСОБИНЕ И НОВИ ПРАВЦИ РАЗВОЈА

R. Pampuch

Institut Inzynierii Materialowej-Akademia Gorniczo Hutnicza, Krakov, Poljska

Извод није достављен

2. НАУКА О СИНТЕРОВАЊУ И РАЗВОЈ САВРЕМЕНИХ МАТЕРИЈАЛА

Момчило М. Ристић,

Центар за мултидисциплинарне студије Београдског Универзитета и Институт техничких наука САНУ, Београд

Развој науке о синтеровању, као мултидисциплинарне науке, веома је узрочно повезан са развојем савремене физике и физичке хемије чврстог стања. Чињеница је, међутим, да се ова наука данас налази на нивоу атомистичких представа о грађи материје. Тек у последње време озбиљније се ради на проучавању процеса синтеровања са гледишта електронске грађе материје. Особености процеса синтеровања омогућиле су да се синтетизује низ нових материјала са веома специфичним особинама, без којих је немогуће замислити савремену технику.

3. ОДНОСИ ФАЗА И КИСТАЛОХЕМИЈА У НИТРИДНОЈ КЕРАМИЦИ

G. Petzow i J. Weiss

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, BDR Deutschland

Si_3N_4 се може једино денсификовати уз додатке за синтеровање — уобичајено коришћене оксиде. У циљу разумевања фазног састава и параметара производње ових материјала неопходно је познавање односа фаза у системима нитриди — оксиди. Размотрени су односи фаза различитих система са Si_3N_4 и повезани са механичким особинама. Шта више, неопходно би било, размотрити састав и структуру интермедијарних фаза у овим системима. Колико је било могуће, изнети су општи услови постојања и карактеристике структуре ових једињења.

Digitized by Google

4. ZNAČAJ MIKROSTRUKTURE Ú KERAMICI ZA ELEKTRONIKU

D. Kolar

Oddelek za kemijo in Institut Jožef Stefan, Univerze v Ljubljani, Ljubljana

U proizvodnji klasične keramike mikrostrukturu ocenjujemo u prvom redu sa stanovišta težnje po visokoj mehaničkoj čvrstoći. Zato želi keramičar postići gustu strukturu sa malim brojem pora i homogenom raspodelom faza.

Savremena tehnička keramika za elektroniku traži pored mehaničkih osobina i odgovarajuće električne i magnetne osobine. Te osobine su posledica kompleksne mikrostrukture keramike i zavise od veličine i raspodele veličine zrna, količine i lokacije pora, kao i značaja i raspodele faza. Razvoj poluprevodne keramike u poslednje vreme proširio je spisak kritičnih parametara u mikrostrukturi i na granici između zrna. Značaj mikrostrukture odrazio se je u brojnim eksperimentalnim i teorijskim studijama, koje su znatno produbile fundamentalna znanja o razvoju keramičke mikrostrukture za vreme sinterovanja. U radu su navedeni primeri iz područja piezokeramike, ferroelektrika, ferita i poluprevodne keramike. Karakteristike mikrostrukture ocenjene su sa stanovišta fizičkih objašnjenja električnih i magnetnih osobina keramike. U kratkom su objašnjeni osnovni principi postizanja tražene mikrostrukture.

5. ОСОБИНЕ ПОВРШИНЕ СТАКЛА У СКЛАДУ СА АДСОРПЦИЈОМ ВОДЕНЕ ПАРЕ ПРИ РАЗЛИЧИТИМ ТЕМПЕРАТУРАМА

L. Žagar

Institut für Gesteinshüttenkunde, Aachen, BR Deutschland

Извод није достављен

Digitized by Google

СЕКЦИЈА I. СИРОВИНЕ

K-I-1. KOMPARATIVNI STUDIJ HIDROTERMALNIH FAZNIH PROMJENA U SISTEMU Al_2O_3-SiO_2-H_2O

D. Došen-Šver i O. Šarc-Lahodny

Tehnološki fakultet i Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

U radu je ispitan utjecaj temperature i odgovarajućeg tlaka zasićene vodene pare, nadalje ishodnog materijala i mineralizatorâ, na sintezu kaolina u hidrotermalnim uvjetima. Hidrotermalnu faznu ravnotežu u sistemu Al_2O_3-SiO_2-H_2O ispitivali su do sada mnogi autori, kako je poznato iz literature, međutim odnos fizikalno-kemijskih parametara kod sinteze kaolina nije još u potpunosti određen. U našim eksperimentima koristili smo kao ishodni materijal za sintezu kaolina smjesu amorfnog SiO_2 i gibsita, alofana i različitih aluminijevih hidroksida, dok su kao mineralizatori upotrebljene sumporna, etilendiamintetraoctena i oksalna kiselina kod pH=3,5. Sistem je ispitan kod temperatura od 473K i 513K i odgovarajućeg tlaka zasićene vodene pare. Prijelaz gibsit-bemit-kaolinit i promjenu amorfne u kristalnu fazu kod odnosa SiO_2/Al_2O_3=2:1 ishodne tvari pratili smo mjerenjem röndgenske difrakcije i infracrvene absorpcije na uzorcima.

K-I-2. УТИЦАЈ ЈОНА Li^+, Na^+ И K^+ НА САСТАВ ЕЛЕМЕНТАРНЕ ЋЕЛИЈЕ У ЗЕОЛИТА ПОСЛЕ ТЕРМИЈСКОГ ТРЕТМАНА НА 673 K

Т. Ћеранић, В. Радак и Т. Лукић

Природно-математички факултет, Београд

Термијски третман NH_4Y зеолита на 673 K доводи до измештања алуминијума из мреже на катјонско место. Измена јона Li^+, Na^+ и K^+ са овако модификованим зеолитом показала је различит степен измене и различит утицај на састав елементарне ћелије.

K-I-3. ФИЗИЧКОХЕМИЈСКЕ ОСОБИНЕ NH_4Y ЗЕОЛИТА ТЕРМИЈСКИ ТРЕТИРАНОГ НА 873 K

Т. Ћеранић, В. Радак, К. Маринковић и Т. Лукић

Природно-математички факултет, Београд

Испитивани су узорци NH_4Y зеолита различитог степена измене у односу на NH_4^+ јон после термијског третмана на 873 K. На основу хемијског

Digitized by Google

састав и ИЦ спектара закључено је да узорци са већим садржајем NH_4^+ јона постају аморфни после термијског тремтана на 873 K.

К-I-4. ОДРЕЂИВАЊЕ ТЕРМОДИНАМИЧКИХ ОСОБИНА СИСТЕМА ГЛИНА-ВОДА ИЗОТОНИЧНОМ МЕТОДОМ

Р. Нинковић и Д. Радовановић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Ради одређивања термодинамичких карактеристика система глина-вода неопходно је познавање равнотежног напона паре воде за дате услове. У раду је предложена изотонична метода мерења напона паре. Дато је решење конструкције апаратуре, начина мерења и обраде резултата. Поступак је применљив и на температурама испод 0°C. Као референтни раствори предлажу се зависно од напона пара и температура водени раствори: сумпорне киселине, натријумхлорида, калијумхлорида, калцијумхлорида и други.

К-I-5. ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЈЕ ИЗМЕНЕ ЈОНА КОД БИЈОНСКОГ (Ca,Na)-ОБЛИКА МОНТМОРИЛОНИТА

М. Маричић и М. Тецилазић-Стевановић

Рудници и индустрија шамота, Аранђеловац и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Циљ рада је био допринос познавању квантитативне формулације реакције измене јона код глина. Равнотежа је проучена при температури од 13°C у изонормалним растворима, 0,1 N смеше $CaCl_2$ и NaCl и монтморилонита, „Јеленковац", фракције мање од 2 μm. Резултати добијени за стандардну слободну енергију Ca-Na-измене применом Сарпо-ове једначине ($\Delta G^{\circ Na}_{Ca}$ = =11401J/mol) и методе по којој се стандардна слободна енергија Ca-Na-измене одређује преко „праве" константе равнотеже (ΔG^{Na}_{Ca}=11263 J/mol) показали су добро међусобно слагање. Последња метода укључује при одређивању „праве" константе равнотеже коефицијенте активности јона на мењачу, на глини, добијене из података о дебљини међуслојне области структуре монтморилонита и дебљини самог основног слоја монтморилонита.

К-I-6. КОЕФИЦИЈЕНТ СЕЛЕКТИВНОСТИ РЕАКЦИЈЕ ЈОНСКЕ ИЗМЕНЕ КОД МОНТМОРИЛОНИТА „ЈЕЛЕНКОВАЦ"

М. Маричић, М. Тецилазић-Стевановић, Љ. Костић-Гвозденовић и Т. Јанаћковић

Рудници и индустрија шамота, Аранђеловац и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Предмет рада је било проучавање равнотеже реакције измене јона у систему хетеројонски монтморилонит-$CaCl_2$-NaCl на температури од 13°C.

Digitized by Google

Материјал за експеримент био је монтморилонит добијен из бентонита „Јеленковац". Равнотежни дијаграм показује да је Ca-Na измена фаворизована у погледу Ca. Коефицијент расподеле је износио $K_{s}^{Na}_{Ca}=0,059$, што је у сагласности са коефицијентном расподеле добијеним применом ЗДМ, $K_{s}^{Na}_{Ca}=0,046$. Коефицијент расподеле по Gapon-овој једначини одступа од претходна два ($K_{s}^{Na}_{Ca}=0,0083$). Ово потврђује да код хетеројонске измене не постоји сигуран начин квантитативне формулације. Коефицијенти расподеле Al-Na, Mg-Na K-Na, Ca-Na измене (по ЗДМ) готово следе Hofmeister-ов низ, с тим што је из монтморилонита „Јеленковац" теже изменити Mg него Ca. Овај феномен има поред теоријског и практичан значај у индустријском процесу оплемењавања бентонита.

К-I-7. ПРИЛОГ ПОЗНАВАЊУ ПОНАШАЊА Н-ОБЛИКА МОНТМОРИЛОНИТА

М. Маричић, Т. Тецилазић-Стевановић, Љ. Костић-Гвозденовић и Т. Јанаћковић

Рудници и индустрија шамота, Аранђеловац и Технолошко-металуршки факултет, Београд

При добијању хомојонских калцијум и натријум облика монтморилонита методом смолних мењача добијени резултати су били аномални. Материајл за експерименте био је монтморилонит издвојен из бентонита „Јеленковац", заплањског базена СРС, фракција мања од 2 μm, а смолни мењач био је „*DOWEX*-50" у Н-облику. Примена методе претпоставоа претходно добијање Н-облика глине пропуштањем суспензије глине кроз колону са мењачем у Н-облику, а затим њену неутрализацију хидроксидима жељених катјона. Резултати одређивања измењивих катјона произведених хомојонских облика су показали поред измењивих Ca и Na-јона и присуство алуминијума у измењивом положају, уз истовремен пораст капацитета измене катјона. Ово указује да је вероватно при третирању монтморилонита са Н-смолом (pH=3,6) алуминијум из кристалне структуре мигрирао у измењив положај, за време стајања Н-облика у суспензији у времену од свега неколико часова. Ово говори у прилог схватању да је Н-облик монтморилонита непостојан.

К-I-8. СТРУКТУРНЕ ПРОМЕНЕ МОНТМОРИЛОНИТА У ПРИСУСТВУ ТЕШКО РАСТВОРНИХ СОЛИ МАГНЕЗИЈУМА У АЛКАЛНОЈ СРЕДИНИ

М. Тецилазић-Стевановић, Т. Јанаћковић и Љ. Костић-Гвозденовић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Утврђено је да монтморилонит у присуству базног магнезијумкарбоната при pH≈9 прелази у пседохлорит. Полазни материјал за експерименте била су два узорка минерала монтморилонита. Они су добијени из бентонита Wyo-

Digitized by Google

ming и Јеленковац (Југославија), фракција величине зрна испод 2 μm. Константоване су структурне промене. Повећана је димензија елементарне ћелије у правцу c-осе. Ово повећање се задржава и после жарења узорака до 500°C. Претпоставља се формирање слоја $Mg(OH)_2$ у међуслојној области структуре монтморилонита. Упоредо су коришћене рентгенска анализа и инфрацрвена спектроскопија.

K-I-9. ДОМАЋИ ИЗВОРИ ЗА ПРОИЗВОДЊУ КАОЛИНА У ЈУГОСЛАВИЈИ

К. Енгелталер и М. Гајић

Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Београд

Поменута је светска ситуација код производње каолина као и модерне методе које се у индустрији употребљавају за прераду истог. Југославија која за сада увози каолин може да произведе свој сопствени каолин са лежишта каолинисаних гранита, дацита и габрова применом ових прогресивних метода. Домаћа лежишта која се могу узети у разматрање су лежишта Баре, Братунац, Бујановац, Карачево, Мотајица, Ново Коњско код Ђевђелије. О сваком лежишту је дискутовано и презентирани су резултати који су до сада добијени. Ови резултати јасно показују да не само да је могућа производња каолина у СФРЈ већ је изводљива ако се узме у обзир комплексна прерада сировог материјала.

K-I-10. ДИФУЗИЈА ВОДЕ У КЕРАМИЧКОМ ТЕЛУ ЗАСИЋЕНОМ ВОДОМ

J. Havrda, P. Hrma i F. Ouјiři

Висока хемијско-технолошка школа, Праг, ЧССР

Дифузиони коефицијенти воде у керамичком телу засићеном водом су били одређивани методом упоредне дифузије (1) и на основу проучавања тока сушења (2) при квазистационарном режиму (без присуства температурног градијента). Код упоредне дифузије су: 1a) оба тела засићена водом, 1b) једно тело засићено водом а друго незасићено. Дифузиони коефицијент је одређиван при сушењу на основу: 2a) брзине сушења и 2b) расподеле влаге у сушеном телу. Нађено је да дифузиони коефицијент у засићеном телу не зависи од влажности чак и у случају када је једно тело незасићено. Вредности дифузионог коефицијента су добијене применом метода 1b), 2a) и 2b). Насупрот томе, вредност дифузионог коефицијента одређен методом по 1a) је при датој температури за један ред нижи него у претходним случајевима. Дифузиони коефицијенти у случајевима 1b), 2a) и 2b) су виши него у случају под 1a), зато што вероватно долази до убрзања преноса воде услед капиларних сила на незасићеној граници, која постоји између засићеног тела и околне атмосфере (2a, 2b) или између засићеног и незасићеног тела (1b).

Digitized by Google

К-I-11. МОГУЋНОСТИ ПРИМЕНЕ ДОМАЋИХ НЕМЕТАЛИЧНИХ СИРОВИНА У СВОЈСТВУ АДСОРБЕНАТА

Н. Јовановић, О. Селаковић, М. Јовановић и Е. Чавчић

Институт за хемију, технологију и металургију Београд, и Нафтагас-Рафинерија нафте, Панчево

Физичко — хемијским методама испитан је низ узорака домаћих неметаличких сировина на бази алумосиликата. Утврђено је да се неки од испитиваних домаћих неметаличних материјала, термички активирани, могу успешно користити као адсорбенти у неким процесима нафтне индустрије.

К-I-12. КОРЕЛАЦИЈА СОРПЦИОНЕ ВЛАГЕ СА ДРУГИМ КАРАКТЕРИСТИКАМА ГЛИНА

Р. Месарош

Грађевински факултет, Суботица

Извркено је одређивање количине сорпционе влаге, глинених минерала, садржаја честица $<2\ \mu m$ и $<10\ \mu m$, капацитет јонске измене, линеарно скупљање при сушењу и савојна чврстоћа 31 узорка опекарских глина. Резултати испитивања показују да се из вредности сорпционе влаге може израчунати процентни садржај глинених минерала са довољном тачношћу за праксу. Осим тога и керамичке карактеристике глина показују директну овисност од количине сорпционе влаге.

К-I-13. ЗАВИСНОСТ АЛКАЛНОГ ОПЛЕМЕЊАВАЊА БЕНТОНИТСКИХ ГЛИНА ОД УДЕЛА Ca КАО ИЗМЕЊЉИВОГ КАТЈОНА

М. Тецилазић-Стевановић, Т. Јанаћковић, Љ. Костић-Гвозденовић и М. Симић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

У циљу избора најбољег начина оплемењавања бентонитских глина утврђена је количина и природа измењивих катјона присутних у њима. Показало се да у бентонитским глинама заплањсковласотиначког региона измењиви катјони по количини следе низ: Ca > Mg > Na > K (више од 50% је Ca-катјон). Додатком раствора 1 N $CaCl_2$ и 1N NaCl у различитим односима (5:0; 3:2; 2,5:2,5; 2:3; 1:4 и 0,5) добијена су два хомојонска и четири бијонска облика овог бентонита, који су затим оплемењени са 5% Na_2CO_3. У оплемењеним узорцима одређивана је количина измењивог Na^+ јона. На тај начин праћен је ефекат оплемењавања у зависности од односа Na:Ca јона. Добијени резултати показују да се успоставља нефаворизована равнотежа измене у односу на Na^+ јон. При томе је ефекат оплемењавања знатно бољи са повећањем удела Na^+ јона у полазном бентониту. Ово је доказано променом вискозитета бијонских и хомојонских облика пре и после оплемењавања са Na_2CO_3.

Digitized by Google

Резултати ових истраживања су добили практичан значај увођењем нове методе двоступног оплемењавања бентонита заплањско-власотиначког региона у индустријским условима.

К-I-14. ПРОМЕНА СОРПЦИОНИХ И ФИЛТРАЦИОНИХ ОСОБИНА БЕНТОНИТСКИХ ГЛИНА ПОСЛЕ ХЕМИЈСКЕ И ТЕРМИЧКЕ ОБРАДЕ

Љ. Кнежевић и О. Јанковић

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

Испитиване су сорпционе и филтрационе особине бентонитских глина после обраде киселинама, алкалијама, растворима соли и загревањем. Оптимизирани су услови модификовања глина у циљу добијања сорбената за уклаа њање радионуклида из радиоактивних отпадних вода.

К-I-15. ПРИМЕНА ИНФРАЦРВЕНЕ СПЕКТРОСКОПИЈЕ ЗА ИДЕНТИФИКАЦИЈУ МИНЕРАЛА ГЛИНА И ПРАТЕЋИХ МИНЕРАЛА

Д. Дмитрашиновић и С. Срзић

ИРЦЕ — Енергоинвест, Сарајево

Инфрацрвени спектрофотометар је употребљен за идентификацију каолина, глина, кварца и фелдспата. Коришћена су зрачења таласне дужине 2,5—40 μm (таласни број 4000—250 cm^{-1}). Свака група везаних атома има способност да апсорбује зрачења оних фреквенција које одговарају фреквенцијама њихових кретања у молекулу. Упоредном анализом добивених спектара испитиваних минерала уочени су код каолина максимуми апсорпције код 3600—3700 cm^{-1} односе се на осцилације ОН-групе. Код добро кристаличних каолина ови пикови су много већи него код мање кристаличних глина. Si-0 група апсорбује зрачења у области 1030 cm^{-1}, а пратећи пикови у тој области се односе на Al-OH-вибрације које такође показују максимум апсорпције код 470 cm^{-1}. Испитивањем кварца је потрврђена карактеристична апсорпција зрачења код таласног броја 1172 и 1082 cm^{-1}, а дупли пик код таласног броја 798—780 cm^{-1} је индикативан за кварц за разлику од кристалита који у тој области фракценција има само један максимум апсорпције код таласног броја 794 cm^{-1}. Идентификација појединих врста фелдспата је отежана услед тога што им је структура слична.

К-I-16. ДОБИЈАЊЕ КАОЛИНА ИЗ ФЛОТАЦИЈЕ КВАРЦНОГ ПЕСКА ЛЕЖИШТА ДОЊА БЕЛА РЕКА КОД БОРА И ЊЕГОВА ДАЉА ФИНАЛИЗАЦИЈА

А. В. Савић и Ж. Д. Живковић

СО Бор и Технички факултет, Бор

У овом раду презентирају се експериментални резултати прераде јаловине из флотације кварцног песка лежишта Доња Бела Река код Бора у циљу

Digitized by Google

добијања каолина, као и његове даље финализације. Третирањем ове сировине поступком хидроциклонирања добија се као лин са садржајем Al_2O_3 од преко 30% који представља интересантну сировину за керамичку индустрију с обзиром да се ради о количини од око 12000 тона за почетни капацитет флотације кварцног песка, односно 27000 тона код проширења капацитета који се планира за II фазу.

К-I-17. ИСТРАЖИВАЊА МОГУЋНОСТИ КОРИШЋЕЊА ЈАЛОВИНА СА УГЉЕМ РЕИК-а КОЛУБАРА У ОПЕКАРСТВУ

П. Нићифоровић, О. Јањић и Д. Момчиловић

Институт за испитивање материјала СР Србије, Београд

У раду су дате карактеристике сировина — две врсте јаловина са угљем, летећи пепео Електране и глине — коришћених у истраживањима могућности производње олакшаних опека, као и подаци о њиховим механичким и термичким особинама.

Digitized by Google

K-II-1. ISPITIVANJE SINTERIZACIJE MAGNEZIJ-OKSIDA DOBIVENOG IZ MORSKE VODE

B. Petric, N. Petric, N. Bogdanić i M. Mirošević-Anzulović

Tehnološki fakultet, Split i „Dalmacija" Dugi Rat

U ovom radu ispitivana je sinterizacija magnezij-oksida kod različitih uvjeta procesa sinterizacije. Ispitivanja su vršena na nekoliko serija uzoraka magnezij-oksida p. a. i magnezij oksida dobivenog iz morske vode, nestehiometrijskim i prestehiometrijskim taloženjem dolomitnim vapnom. Ispitivanjem gustoće sinteriziranih uzoraka, poroziteta, mikroskopskim ispitivanjima i ispitivanjima elektronskim mikroskopom — scanning, ustanovljen je uticaj pritiska presanja kod izrade ispresaka i načina taloženja magnezij-oksida iz morske vode na svojstva dobivenog produkta. Izrađeni su matematički izrazi ovisnosti pritiska presanja i gustoće proizvoda, a koji se dobro podudaraju s eksperimentalnim vrijednostima. Određeni su također matematički izrazi ovisnosti kod navedenih serija ispitivanih uzoraka ($\Delta V/V = k \cdot t^{\alpha}$) u svrhu određivanja mehanizma skupljanja pora.

Eksperimentalni podaci obrađeni su kompjutorskom obradom.

K-II-2. KROMNA RUDA VISOKOG SADRŽAJA Al_2O_3 KAO VATROSTALNI MATERIJAL

M. Ćosić i D. Navala

Institut za metalurgiju, Sisak

U radu su dati rezultati ispitivanja jedne kromne rude visokog sadržaja Al_2O_3 od aspekta njenog korištenja kao vatrostalnog materijala. Određeni su kemijski i fazni sastav, kao i udio i raspodjela pojedinih faza. Primarna faza, krompikotit $[(Mg,Fe)(Cr,Al)_2O_4]$, čiji je sadržaj u rudi ~90%, impregnirana je ravnomjerno tankim žilama serpentina, olivina, klorita, Ca-silikata i drugih sekundarnih minerala. Stabilnost spinelne strukture krompikotita, pri zagrijavanju kromne rude, potvrđena je rendgenskom difrakcionom analizom. Reakcije u sekundarnoj fazi i na granicama primarne i sekundarne faze, kod zagrijavanja komada rude određeno vrijeme na temperaturama do 1600°C, praćene su elektronskom mikrosondom „in situ".

Digitized by Google

К-II-3. МОГУЋНОСТ КОРИШЋЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСПИТИВАЊА ЗАПРЕМИНСКЕ МАСЕ ЗРНАСТИХ МАТЕРИЈАЛА ДОБИЈЕНИХ РАЗЛИЧИТИМ МЕТОДАМА

С. Станишић и М. Косовац

Индустрија „Магнохром", Краљево

Велики број метода за одређивање запреминске масе зрнастих материјала захтева специфичне услове за рад, које је тешко остварити нарочито када су у питању серијска испитивања. Због тога су у пракси најчешће у употреби методе које представљају компромис између једноставности рада и тачности. Извршена су испитивања на зрнастим и сировим материјалима коришћењем методе DIN 51065 март 1964 и методе лакирања зрна. Анализом добијених података уочено је да су вредности добијене методом лакирања, за један исти материјал, ниже од резултата добијених употребом живе. Уочено је да разлика није последица начина припремања „лабораторијског" узорка. Применом истог начина претходне припреме карактер разлике остаје мада се апсолутне вредности мењају.

К-II-4. УТИЦАЈ ВРСТЕ ХЕМИЈСКОГ ВЕЗИВА НА ФИЗИЧКО-МЕХАНИЧКЕ И ОСТАЛЕ ОСОБИНЕ ХЕМИЈСКИ ВЕЗАНИХ МАГНЕЗИТНИХ ОПЕКА

Г. Стојановић и Љ. Вулићевић

Институт „Магнохром", Краљево и Виша технолошка школа, Аранђеловац

Упоређивање понашања хемијски везаних и печених магнезитних опека у условима примене указује на могућност примене хемијски везаних опека у низу термичких агрегата у којима се стандардно уграђују печене магнезитне опеке. С обзиром на светску енергетску ситуацију сматрали смо корисним да се активирају истраживања на плану ширења спектра примене хемијски везаних магнезитних опека. У том циљу је на бази опсежних испитивања из истражног програма хемијски везаних производа одабрана маса са којом је извршена серија испитивања са везивима типа: неорганска везива типа $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, неорганска везива са фосфатном основом и органско везиво са основом лигнин-сулфоната. Извршена су паралелна испитивања на узорцима са наведеним везивима у циљу доношења закључака о хемијским, физичким, механичким и осталим променама у структури при загревању ових узорака до радних температура. Резултати испитивања дају потребне параметре који ће омогућити одабирање услова при уградњи и првом загревању озида, како би се остварило формирање оптималне структуре и осталих физичко-хемијских особина уграђених опека, чиме се остварује основни задатак: уштеда енергије на претходном печењу опека.

Digitized by Google

К-II-5. УТИЦАЈ ХЕМИЈСКЕ КОРОЗИЈЕ И МЕХАНИЧКОГ НАПРЕЗАЊА НА ПРОМЕНУ СТРУКТУРЕ БАЗНИХ ВАТРОСТАЛНИХ ОПЕКА ЗА ЦЕМЕНТНУ ИНДУСТРИЈУ

Љ. Вулићевић, Н. Дукић, В. Живковић и А. Тодоровић

Виша техничка школа, Аранђеловац и Индустрија „Магнохром", Краљево

У циљу изналажења минералошко-текстурних карактеристика, које обезбеђују потребне механичко-термичке особине базних ватросталних опека, обављена су опсежна испитивања опека квалитета М-VPA које са уграђене у синтер зону цементне пећи. После експлоатације извршена су испитивања опека наведеног квалитета ради утврђивања промене структуре под утицајем хемијске корозије и термо-механичких напрезања у радним условима. Паралелно је урађена серија лабораторијских испитивања прилагођених погонским условима примене на опекама квалитета М-VPA и на једном од нових квалитета из оквира истраживачког рада, који по хемијско-минералошком карактеру везивне основе одговара клинкерном материјалу. Резултати указују на могућност успоравања промене микроструктуре и механичко-термичких особина у фази експлоатације, што иначе претставља основни узрок разарања ове врсте производа у цементним пећинама.

К-II-6. ПОВЕЋАЊЕ ГУСТИНЕ МАГНЕЗИТХРОМИТНИХ И ХРОММАГНЕЗИТНИХ ОПЕКА

Н. Дукић, Р. Јарић и Р. Поповић

Институт и Индустрија „Магнохром" Краљево

Нове технологије у производњи челика, као и повећање капацитета ротационих пећи за цемент, задњих година наметнули су произвођачима ватросталног материјала и нове захтеве у погледу квалитета опека са хромитом. Повећањем густине, односно смањењем порозности постиже се и већа отпорност материјала на дејство шљаке, а тиме већа издржљивост озида у топлотним агрегатима. Постоје различити правци за постизање веће густине ватросталних производа. У Индустрији Магнохром, испитивањима је потврђено да се густина ватросталних производа може повећати:

а) смањењем садржаја средњих класа синтермагнезита и хромита у композиту, б) дириговањем садржаја немлевеног зрна синтермагнезита у масама за опеке са хромитом, в) додавањем површински активних материјала које утичу на смањење унутрашњег трења при полусувом пресовању. У овом раду су изнети резултати испитивања као и резултати добијени применом ових сазнања у процесу производње.

К-II-7. PROBLEM MAGNEZITNIH VATROSTALNIH MATERIJALA U INDUSTRIJI STAKLA U MAĐARSKOJ

G. Tereenyi

Industrija magnezita, Budimpešta

Magnezitni vatrostalni materijali se u Mađarskoj koriste za gitere u industriji stakla, od 1960. Upočetku su rezultati bili dobri, ali od 1972—1975. trajnost magne-

Digitized by Google

zitnih opeka je naglo opala, tako da je umesto ranijeg vremena trajanja od 1 do 2 godine trajnost počela da biva samo 3—4 meseca. U radu su izneti kvaliteti i trajnost mađarskih i uvezenih materijala. Da bi se ispitao uzrok brzog propadanja, uzeti su primerci prašine iz izduvnog gasa na mestu iznad gitera. Nađeno je da se sastav slobodne prašine razlikuje od materijala koji prijanja na površinu opeka. Intenzivan rad mađarskih staklarskih peći i primena fino-mlevenog peska rezultirali su u povećanju prašine sa sadržajem SiO_2 70—80%. Visoka radna temperatura na vrhu gitera utiče na reakciju između materijala iz opeke i SiO_2 iz prašine, pa se tako stvara forsterit i dolazi do raspadanja giterskih opeka. U radu su izneseni i rezultati izrade novih tipova vatrostalnih materijala, kao i perspektive bazičnih vatrostalnih materijala za gitere u staklarskim pećima.

K-II-8. МАГНЕЗИЈУМ-ФЕРИТНИ МАТЕРИЈАЛ ЗА ЈЕЗГРА ЕЛЕКТРИЧНИХ ТЕРМОАКУМУЛАЦИОНИХ ПЕЋИ

И. Ерић, Д. Теофиловић и Љ. Вулићевић

Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Институт „Магнохром" и ВТШ, Аранђеловац

У циљу повећања акумулационе моћи керамичког језгра термоакумулационих пећи, уз истовремено смањење цене, извршена су испитивања могућности замене дела синтермагнезита са јефтинијом сировином. При томе је циљ био да се истовремено повећа привидна густина* опека увођењем „коварине" која поседује високу густину ** и тиме доприноси општем повећању привидне густине опеке. У оквиру серије испитиваних композита утврђен је оптимални састав и остали параметри потребни за добијање опека, које су по својим особинама конкурентне постојећим магнезитним и магнезит-дунитним опекама намењеним за керамичка језгра електричних термоакумулационих пећи.

---

* — запреминска тежина

** — специфична тежина

K-II-9. FAKTORI SASTAVA KOJI UTJEČU NA SVOJSTVA I STUPANJ KERAMIČKE VEZE NISKOTEMPERATURNIH VATROSTALNIH BETONA

D. Bujak i B. Punek

Institut „Jugokeramika" Zagreb i „Zagorka" Bedekovčina

Na vagonetima tunelskih peći za opekarske proizvode te zidne i podne pločice, javlja se problem brzog propadanja ozida zbog gubitka mehaničkih osobina vatrostalnog betona, na radnim temperaturama od 900°—1000°C. Ispitan je uticaj određenih dodataka vatrostalnom betonu na poboljšanje mehaničkih osobina i stvaranje keramičke veze u temperaturnom intervalu od 900—1000°C.

Digitized by Google

К-II-10. ХЕМИЈСКИ ВЕЗАНЕ ОПЕКЕ

В. Стојадиновић

„Шамот“, Аранђеловац

Нова техничка и технолошка решења као и интензификација термичких агрегата намећу потребу за изналажењем све квалитетнијих ватросталних материјала. Хемијски везане опеке су једно од тих савремених решења. Испитиване су високо-алуминозне опеке на бази корунда, синтетичког мулита и боксита. Дат је приказ хемијског механизма почетног везивања, ток реакције под утицајем топлоте, као и примена фосфатно везаних ватросталних опека.

К-II-11. ВИСОКО-АЛУМИНОЗНЕ ОПЕКЕ ЗА ЛИВНЕ ЛОНЦЕ У ЧЕЛИЧАНАМА

Н. Рајковић

„Шамот“, Аранђеловац

Дат је преглед технолошких особина казанских опека са садржајем Al_2O_3 изнад 70%, као и упоредне анализе ових материјала са увозним високо-алуминозним опекама, које се користе у исту сврху. Поред карактеристичних особина које представљају гарантоване параметре за све материјале, рађена су и додатна испитивања у циљу упоредне оцене квалитета у условима контакта облоге са течним металом и шљаком на повишеној температури. Такође је извршена практична проба са високо-алуминозним опекама у условима експлоатације једне од домаћих железара. Комплетна испитивања указују на очигледну разлику између шамотних и високо-алуминозних опека у смислу несумњиве предности коришћења квалитетнијих материјала за зидање лонаца. Такође је констатовано да смо у погледу квалитета достигли ниво увозних опека, које се тренутно користе у појединим нашим челичанама.

К-II-12. НЕКИ ПАРАМЕТРИ ДОБИЈАЊА ЛАКИХ ВАТРОСТАЛНИХ МАТЕРИЈАЛА

М. Влајић, М. Јоксић и В. Поповић

Педагошко-технички факултет, Чачак и Индустрија термотехничких уређаја и монтажа „Цер“, Чачак

У раду су описана испитивања основних фаза процеса добијања лаких ватросталних материјала на бази Al_2O_2 помоћу поступка са пеном: настајање двофазне и трофазне (минерализоване) пене, сушење и печење минерализоване пене. Двофазне пена је добијана мућењем емулзије туткало-колофонијум, при чему је испитиван утицај концентрације полазних компонената и времена мућења на величину запремине пене и њену стабилност. Код добијања минерализоване пене, испитивани су утицаји густине двофазне пене, карактеристика шликера и односа пена/шликер на њене особине. Посебна пажња је посвећена испитивању стабилности минерализоване пене, у ком циљу су коришћени

Digitized by Google

и додаци који убрзавају очвршћавање. За сушење минерализоване пене морао се установити посебан режим, док за режим печења није било посебних захтева. У зависности од услова добијања порозност печених узорака кретала се у границама 60—85%, а јачина на притисак од 1—10 MN/m^2.

К-II-13. АЛУМОСИЛИКАТНЕ ОПЕКЕ ЗАПРЕМИНСКЕ МАСЕ 800 kg/m^3 ПРОИЗВЕДЕНЕ „ПОСТУПКОМ САГОРЉИВИХ КОМПОНЕНТИ"

Ј. Трунић, И. Стаменковић и Р. Стефановић

Рудници и индустрија шамота „Шамот", Аранђеловац и Институт „Борис Кидрич", Београд-Винча

У циљу смањења топлотних губитака у високотемпературним агрегатима у металургији, металопрерађивачкој индустрији, производњи грађевинских материјала и другим гранама индустрије, све важније место заузимају термоизолациони материјали. То је условило да се приступи развијању ширег спектра ватросталних термоизолационих материјала како би се задовољиле потребе конкретних високотемпературних процеса. Приступљено је развоју сопствене технологије производње алумосиликатних опека номиналне запреминске масе 800 $kg\ m^{-3}$, уз основну интенцију да се користе стандардне сировине. При томе је усвојен поступак заснован на примени сагорљивих додатака. Одговарајућа лабораторијска испитивања су омогућила да се усвоје релевантни параметри технолошког поступка који су након тога потврђени у индустријским условима. Финални производи су подвргнути детаљној карактеризацији која је показала да се ради о опекама интернационалних квалитета. Опеке су се одликовале следећим карактеристикама: запреминска маса од 750—850 $kg\ m^{-3}$, притисна чврстоћа од 2704 до 4210 kPa, радна температура 1250°C итд.

К-II-14. РАЗВОЈ ПОСТУПАКА ПРОИЗВОДЊЕ УРАЊАЈУЋИХ ИЗЛИВНИКА

М. Гашић, Д. Кићевић и Н. Рајковић

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Београд-Винча и „ШАМОТ" Аранђеловац

У циљу освајања поступка производње урањајућих изливника на бази електротопљеног SiO_2, најпре су разрађени поступци добијања врло густих суспензија. Усвојен је једностепени поступак припреме суспензије (мокро млевење електротопљеног и дробљеног SiO_2, уз накнадну стабилизацију суспензије). Постигнута је контрола и стабилност особина оваквих суспензија. Разрађени су параметри ливења ових суспензија у гипсане калупе. Извршена је анализа сушења и термичке обраде и одабран је најповољнији режим. Добијени су први прототипови урањајућих изливника који показују добре особине у погледу густине, рентгенске структуре, порозности и притисне чврстоће, као и понашања при жарењу.

Digitized by Google

К-II-15. УТИЦАЈ ТЕРМИЧКЕ ОБРАДЕ НА МИКРОСТРУКТУРНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ СУПЕР ЛЕГУРА НА БАЗИ НИКЛА

М. Митков

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

Супер легуре на бази никла представљају значајну групу високотемпературних материјала који комбинацијом више механизама отврдњавања постижу одличне механичке и добре корозионе особине на повишеним температурама. Микроструктура и резултујуће особине вишекомпонентних супер легура су повезане са појавом и одговарајућим карактеристикама неколико фаза. По природи свог образовања индивидуалне фазе у микроструктури ових легура нису од почетка у равнотежи и имају тенденцију преласка кроз равнотежна стања на вишим температурама. Ова нестабилност фаза и дозвољава промену особина као последице термичке обраде легура. У раду су коришћена три праха супер легура на бази никла комерцијалне ознаке АРК-1, АРК-4 и АРК-7. Извршена је њихова карактеризација и проучаване промене у микроструктури топло пресованих легура при различитим условима термичке обраде.

Digitized by Google

K-III-1. PROUČAVANJE TEMPERATURNOG POLJA U TOKU PEČENJA PORCELANA

V. Hanykýř i M. Mikšik

Visoka škola hemijsko-tehnološka, Prag, ČSSR

Bilo je praćeno toplotno polje pri linearnom zagrijevanju cilindričkog tela iz porcelanske mase sa povišenim sadržajem Al_2O_3. U temperaturnom intervalu do 1000°C bile su posmatrane 4 faze pečenja: 1) početna faza zagrijevanja, 2) faza stalnog toplotnog profila, 3) faza deformiranog temperaturnog profila, 4) faza stabilizacija novog paraboličnog profila. Iz izmerenog toplotnog profila u drugoj fazi pečenja je moguće izračunati koeficijent temperaturnog difuziviteta pečenog materijala a [m^2s^{-1}] po jednačini

$$a = \frac{v \cdot r^2}{\Delta t} 0{,}333$$

gde je v linearna brzina zagrijevanja [$°C.s^{-1}$], r — poluprečnik cilindra [m], Δt — razlika temperature između površine i centra cilindra [°C]. Za proučavani materijal bila je izmerena vrednost $a = (4{,}37 \pm 0{,}15) \cdot 10^{-1}$ [m^2s^{-1}] u intervalu od 250°C do početka dehidroksilacije glinenih minerala u materijalu. Tok toplotnog profila u fazama 2,3,4 moguće je opisati jednačinom u obliku

$$t = a + bx + cx^2$$

gde je t temperatura, x — udaljenost od centra cilindra, a,b,c — konstante. Iz ove jednačina bila je izračunata srednja vrednost temperature t_s. Zajedno sa temvaturom površine t_p i sa ostalima vrednostima upotrebljene su za jednačinu koja omogućava izračunati napon na površini uzorka σ.

$$\sigma = \frac{E \cdot \alpha}{(1-\mu)} (t_p - t_s)$$

E je modul Younga, α — koeficijent termičke dilatacije, μ — odnos Poissona. Iz temperaturne zavisnosti izračunatog napona bila je opredeljena kritička oblast pečenja parcelanskog tela.

Digitized by Google

К-III-2. НЕКЕ МОГУЋНОСТИ КОРИШЋЕЊА УГЉА У ПРОИЗВОДЊИ КЕРАМИКЕ

С. Јоксимовић-Тјапкин

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Приказана су три основна начина организације процеса сагоревања угља: сагоревање у стабилном слоју, сагоревање у виду прашине суспендоване у струји ваздуха и вихорно (циклонско) сагоревање. Анализиране су најважније карактеристике ових начина сагоревања угља и истакнуте предности и недостаци. Разматране су могућности примене угља као извора енергије у производњи керамичких материјала.

К-III-3. ЕНЕРГЕТСКИ БИЛАНСИ ПОГОНА ГРАЂЕВИНСКЕ КЕРАМИКЕ

В. Ковачевић, В. Копта, М. Матовић и М. Јевтић

Југословенски грађевински центар, Београд

Погони грађевинске керамике дају као финални производ робу која је у суштини полупроизвод за грађевинарство. При томе се јављају различити односи маса и запремина, статичких, сеизмичких, топлотних и других чинилаца у самом производу, а самим тим и одговарајући односи утрошка енергије у процесу по јединици производа. Технологија прераде и обликовања, сушења и печења као и унутарњег транспорта варирају у односу на расположиве сировине, избор енергетских извора и одабрани степен механизације, што резултира у различитим енергетским билансима, који ће бити приказани кроз билансе. Упоређења ће бити изнета у односу на 1 kg производа са крајњим освртом на њихов утицај на крајњу употребу у грађевинарству. Рад се заснива на практичним подацима из наших погона и литературним подацима о раду неких погона грађевинске керамике у иностранству.

К-III-4. УЛОГА НОВИХ ПОМОЋНИХ ВАТРОСТАЛНИХ МАТЕРИЈАЛА И СИСТЕМА У РАЗВОЈУ ПРОЦЕСА ПЕЧЕЊА ПОРЦЕЛАНА

З. Ставрић

„Нортон", САД

Печење порцелана је део технолошког процеса производње који је већ годинама подвргнут интензивним истраживањима. Резултати тих истраживања довели су до појаве „машина за печење" код којих су циклуси печења драматично смањени за 3—30 пута. То је изазвало потребу за развој и примену концепцијски нових материјала и облика ватросталног прибора који могу одговорити захтевима изузетно убрзаних процеса преноса топлоте. У овом раду ће бити разматрани најефикаснији материјали и системи прибора који се могу применити у савременим пећима. Могуће тенденције развоја помоћних материјала ће исто тако бити анализиране.

Digitized by Google

K-III-5. MODUL LOMA SILICIJUMKARBIDNIH PLOČA NA VISOKIM TEMPERATURAMA

O. Tereenyi

Centralni istraživački institut silikatne industrije, Budimpešta

Modul loma šamotom (glinom) vezanih silicijumskih ploča za finu keramiku određen je na 900—1400°C. Uzorci su pripremani sa 0—15% gline. Kriva MOR (modul loma) — temperatura za uzroke bez gline (kristobalitna veza) bila je ravna, a modul loma na 900° bio je gotovo isti kao i na 1400°. Krive za modul loma kod uzoraka sa glinom od 2 do 15% imale su maksimalnu vrednost, u zavisnosti od sadržaja gline. Na 1400° modul loma kod uzoraka je opao. Što je uzorak sadržao više gline, to je vrednost sve više opadala. Modul loma kod istih uzoraka određivan je posle pečenja u više navrata. Pečenje je vršeno u fabričkoj peći za pečenje porculana na 1350°. Posle višestrukog pečenja oblik krivih je postao praviji, a na 1200° modul loma je nešto porastao, pa opao. Posle pečenja uzorci su sadržali kristobalit, čija količina je rasla u zavisnosti od pečenja.

K-III-6. НАПРЕДАК У ТОПЉЕЊУ СТАКЛА ЕЛЕКТРИЧНОМ ЕНЕРГИЈОМ

Ј. Станек

Висока хемијско-технолошка школа, Праг, ЧССР

Интерес за електрично топљење стакла необично је порастао у току последњих десет година. Разлог за овакав прогрес налази се не само у свеопштој ситуацији енергетике, већ и у томе што су за ово време постигнути значајни резултати у топљењу стакла електричним путем. Испитиван је утицај размештаја и облика електрода на електрично, термичко и енергетско поље у пећи. Утврђена је неопходност исправног прикључења електрода на електричну мрежу и њиховог фазирања. Поред тога дате су нове методе моделирања електричних пећи за топљење стакла. Проучавана је корозија молибденских електрода и ватросталних материјала. Даље су истакнута нова искуства у електричном топљењу боросиликатних, опалних, натријумкалцијумових, оловних и специјалних стакала. Израђене су и користе се нове пећи за топљење стакла само електричном енергијом. Аутоматска регулација топљења је знатно побољшана. Предности електричног додатног загревања су потврђене и даље развијене. Приказана је и дискутована перспектива већег коришћења електричне енергије за топљење стакла. Предавање је допуњено подробним списком литературе, која се односи на ову проблематику за последњих десет година.

K-III-7. KRISTALIZACIJA STAKLA NA BAZI TROSKE VISOKIH PEĆI

E. Tkalčec i R. Laslo

Tehnološki fakultet, Zagreb

Proučavana je kristalizacija stakla pripremljenih na bazi troske visokih peći, uz korekciju sastava i dodatak od 3,4 mol. % TiO_2 kao nukleatora. Korekcija

Digitized by Google

sastava izvršena je dodatkom $Al(OH)_3$ i $CaCO_3$ tako da je dobiven molarni omjer $CaO : Al_2O_3 : SiO_2 = 2{,}6 : 1 : 1$. Područje kristalizacije utvrđeno je pomoću DTA, a produkti kristalizacije ispitani su rendgenskom difrakcijom. Koeficijent linearnog termičkog rastezanja određen je dilatometrijski. U sastavima sa TiO_2 kao glavna kristalizaciona faza javlja se anortit, dok iz stakala bez TiO_2 kristaliziraju gellenit i anortit. TiO_2 snizuje temperaturno područje kristalizacije i koeficijent linearnog termičkog rastezanja. Stakla ispitivanog sastava i uz dodatak TiO_2 ne pokazuju volumnu kristalizaciju.

K-III-8. УТИЦАЈ ЗЕМНОАЛКАЛНИХ ЈОНА НА ЕФЕКАТ ВИШЕКОМПОНЕНТНЕ ДИФУЗИЈЕ У СТАКЛУ

М. Тодоровић, Л. Радоњић и М. Јанчић

Технолошки факултет, Београд и Технолошки факултет, Нови Сад

После одређивања утицаја јона натријума и калијума на узајамну дифузију у силикатним и боратним стаклима, овај рад показује утицај земноалкалних јона на узајамно успоравање алкалних јона у процесу дифузије. Из концентрационих профила јона натријума и калијума у присуству земноалкалних јона (Ca, Mg и Ba), израчунаван је коефицијент дифузије Na и K. Показано је да земноалкални јони врше додатна успоравања алкалних јона у процесу дифузије, без обзира на врсту мреже основног стакла.

K-III-9. УТИЦАЈ ДЕБЉИНЕ ПРОЗОРСКОГ СТАКЛА „ПИТСБУРГ" НА ПРОМЕНЕ УНУТРАШЊИХ НАПРЕЗАЊА У СТАКЛУ

М. Јовановић и *Н. Благојевић*

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Утицај виско-еластичног карактера стакла и термичке прошлости на реалне процесе одгревања, чији је циљ довођење унутрашњих напрезања у стаклу на прихватљив ниво, чини проблем постављања кривих хлађења веома сложеним. Значајан фактор у одређивању промена напрезања је маса стакла, односно код прозорског стакла, његова дебљина. Испитиван је утицај дебљине прозорског стакла „Питсбург" на промене унутрашњих напрезања за дебљине од 3 до 8 mm и дискутовани су добијени резултати.

K-III-10. МЕТОДА ЗА КВАНТИТАТИВНО ПРАЋЕЊЕ ПРОМЕНА УНУТРАШЊИХ НАПРЕЗАЊА У СТАКЛУ

Н. Благојевић и М. Јовановић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Постојеће методе за квантитативно одређивање унутрашњих напрезања у стаклу засноване су на мерењу угла двојног преламања, при чему се испитивани узорак налази између два укрштена полароида на оптичкој клупи. Ова мерења су дисконтинуалног карактера, што веома отежава праћење промена

Digitized by Google

унутрашњих напрезања. Неке новије предложене методе због своје сложености нису широко примењиване. Предложена је нова, фотооптичка метода, према којој се интензитет пропуштене светлости после проласка кроз укрштене полароиде и узорак, претвара помоћу фотоелемента (фототранзистор) уграђеног на крају оптичке клупе, у електрични сигнал, који се континуално региструје на писачу. Дискутована је репрезентативност и репродуктивност методе.

К-III-11. МОГУЋНОСТИ СМАЊЕЊА ДЕЛОВАЊА γ-ЗРАЧЕЊА НА ТРАНСМИСИОНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ОПТИЧКОГ СТАКЛА ОДРЕЂЕНОГ САСТАВА

М. Јовановић, Н. Благојевић и *Б. Матић*

Технолошко-металуршки факултет, Београд и Српска фарбика стакла, Параћин

Испитивано је оптичко стакло састава: 70,273% SiO_2; 8,974% B_2O_3; 9,077% Na_2O;8,388% K_2O и 2,809% BaO, као и исто стакло коме су, током стапања, у циљу смањења деловања γ-зрачења на трансмисионе карактеристике, додате одређене количине CeO_2 односно $Ce(SO_4)_2$. Одређена је спектрална трансмисија узорака свих стопљених стакала за таласне дужине 34—80 nm. Затим су узорци озрачени у Институту „Борис Кидрич" у Винчи дозом γ-зрачења од $1{,}22.10^5$ r у трајању од 1 h. После одређених временских интервала поново је мерена спектрална трансмисија. Добијени резултати су дискутовани.

К-III-12. ОДРЕЂИВАЊЕ ОПТИМАЛНИХ УСЛОВА ИЗВЛАЧЕЊА ШУПЉИХ СТАКЛЕНИХ ВЛАКАНА СА ОДРЕЂЕНОМ ДЕБЉИНОМ ЗИДА

Р. Алексић и М. Јанчић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

У раду су одређени оптимални услови извлачења шупљих влакана са одређеном дебљином зида. Одређен је математички модел који дефинише промену отвора шупљих влакана од експерименталних услова извлачења. Нумеричком обрадом модела утврђени су оптимални услови извлачења шупљих стаклених влакана са одређеном дебљином зида.

К-III-13. УТВРЂИВАЊЕ АНАЛИТИЧКЕ ЗАВИСНОСТИ ПРЕЧНИКА ШУПЉИХ СТАКЛЕНИХ ВЛАКАНА ОД УСЛОВА ИЗВЛАЧЕЊА

Р. Алексић и М. Јанчић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Полазећи од експерименталних резултата извлачења шупљих стаклених влакана, применом математичко статистичке обраде резултата, утврђена је

Digitized by Google

регресиона зависност пречника шупљих стаклених влакана од услова извлачења: пречника полазне стаклене цеви, брзине спуштања цеви у пећ, температуре извлачења и брзине извлачења.

К-III-14. УТИЦАЈ БРЗОГ ХЛАЂЕЊА НА МЕХАНИЧКУ ОТПОРНОСТ ЕЛЕКТРОПОРЦЕЛАНА

Ж. Тасић и Ћ. Јелачић

Творница Електройорцелана „Лукавица" и Технолошки Факултет Тузла

Режим хлађења у творници електропорцелана у Лукавици је брз у интервалу температура од 1300 до 900°С, а затим веома успорен. Извршени су покушаји брзог хлађења узорака — штапова од погонских маса. Штапови су претходно печени у погонској пећи при нормалном режиму печења, затим су поново лагано загрејани у лабораторијској пећи до 950°С, а онда брзо хлађени до 600°С; испод ове температуре је хлађење свесно успорено, ради тога што крива дилатације услед ефекта трансформације кварца, показује у близини те температуре прегиб: изнад 600°С је дилатација знатно мања него испод те температуре. После оваквог термичког третирања штапови су тестирани на механичку отпорност на савијање. Режим брзог хлађења је, вероватно услед ефекта каљења стакласте фазе која је присутна у порцелану, повећао механичку отпорност на савијање за око 15%. Слични резултати добивени су и на готовим изолаторима, продуктима ове фабрике, који су лагано загревани у плинској пећи, до 950°С а затим брзо хлађени до температуре од 600°С, хладним ваздухом убациваним у пећ.

К-III-15. УТИЦАЈ САСТАВА ФЕЛДСПАТА НА ПОЈЕДИНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ЕЛЕКТРОПОРЦЕЛАНА

Д. Извонар и М. Тодоровић

Индустрија Електройорцелана, Аранђеловац

Особине порцелана у великој мери зависе од особина и количине стакласте фазе, коју углавном гради фелдспат као једна од базних компонената у саставу сваке порцеланске масе. Експериментална истраживања у овом раду прате зависност физичко-механичких и диелектричних особина порцелана од хемијског, односно минералошког састава фелдспатне компоненте. Сва ова истраживања су вршена на различитим температурама, на четири порцеланске масе код којих је мењан само однос $K_2O:Na_2O$, док су остали параметри одржавани константним. У раду су коришћени приближно чист калијски фелдспат из Прилепа и чист натријски фелдспат из Струмице, као и њихови односи.

Digitized by Google

К-III-16. ОДРЕЂИВАЊЕ ОПТИМАЛНИХ УСЛОВА СУШЕЊА КЕРАМИЧКЕ ГЛИНЕ ПРАЋЕЊЕМ КИНЕТИКЕ ОПЕРАЦИЈЕ СУШЕЊА

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

Индустрија електропорцелана, Аранђеловац и Технолошко-металуршки факултет, Београд

У раду је приказано одређивање оптималних услова сушења две керамичке глине. Предложен оптимални режим сушења при константној брзини струјања агенса за сушење окарактерисан је:

— температуром сувог термометра, t_s
— релативном влагом, φ, или температуром влажног термометра
— минималним временом сушења.

Кинетичко проучавање операције сушења глина састојало се у детаљној анализи тока сушења у функцији унапред задатог режима сушења. Кинетичка анализа вршена је у изотермским условима.

К-III-17. МАТЕМАТИЧКО МОДЕЛОВАЊЕ ОПЕРАЦИЈЕ СУШЕЊА ГЛИНА ПРИМЕНОМ ВИШЕФАКТОРНОГ ЕКСПЕРИМЕНТА

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

Индустрија електропорцелана, Аранђеловац и Технолошко-металуршки факултет, Београд

У овом раду праћена је зависност равнотежне влаге глине Ваљевска Каменица од релативне влаге и температуре агенса за сушење. У току експеримента коришћена је рециркулациона сушара са могућношћу регулације температуре ваздуха од 20—70°C и регулације релативне влажности од 20—100%. На основу добијених података о промени влаге глине у току сушења и коришћењем поставки Books-Ailson-ове теорије вишефакторног експеримента на формирање математичког модела, дошло се до зависности између равнотежне влаге глине, као излазног параметра, и температуре и релативне влаге агенса за сушење као утицајних фактора. Зависност је изражена моделом:

$$W_r = 1{,}33\ t^{-0{,}325}\ \varphi^{-0{,}602}$$

К-III-18. ИЗОСТАТИЧКО ПРЕСОВАЊЕ СТЕАТИТА

М. Тодоровић, М. Мијатовић, Д. Церовић и Ш. Киш

Индустрија електропорцелана, Аранђеловац и Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Београд—Винча

У раду су приказани резултати испитивања утицаја облика узорака, количине везива, врсте везива и притиска пресовања на особине испресака добијених изостатичким пресовањем стеатитне масе. Установљено је да се густина испресака повећава како са притиском пресовања, тако и са смањењем пречника ваљкастих узорака. Зависност густине ваљкастих испресака од

Digitized by Google

њиховог пречника указује на нехомогеност густине у радијалном правцу. Детаљнијим испитивањем расподеле густине испресака је утврђено, да је густина код испресака највећа у периферној области, а постепено опада ка оси ваљка. Нехомогеност густине се повећава са пречником ваљкастог испреска. На основу добијених резултата испитивања утврђени су параметри за изостатичко пресовање ваљкастих тела $l \approx 10$ D. При томе је посебна пажња посвећена испитивању утицаја дебљине гуменог омотача на особине испреска код процеса пресовања поступком „мокрог калупа". Потврђено је да једино гумени омотачи са танким зидом дају добре резултате. Код изостатичког пресовања омотачем од дебље гуме неминовно настаје радијална фрагментација испресака услед асиметричног ширења омотача у периоду снижавања притиска.

К-III-19. ДОБИЈАЊЕ КУГЛИ И ЦЕВИ ИЗОСТАТИЧКИМ ПРЕСОВАЊЕМ

М. Тодоровић, М. Мијатовић, С. Бошковић, Е. Костић и Ш. Киш

Индустрија електропорцелана, Аранђеловац и Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Београд—Винча

Разматрани су проблеми изостатичког пресовања стеатитних и алуминијумоксидних кугли на индустријској преси поступком „сувог калупа" и приказани су резултати испитивања особина синтерованих кугли под условима експлоатације. Имајући у виду карактер гуменог калупа у индустријској изостатичкој преси, у раду је посебно разматран и утицај насипне густине и притиска пресовања на особине сферних испресака. Рад обухвата и приказ резултата испитивања процеса добијања стеатитних и алуминијумоксидних цеви поступком изостатичког пресовања и синтеровања у лабораторијским оквирима. Дата је конструкција алата за изостатичко пресовање цеви поступком „мокрог калупа". Код изостатичког пресовања цеви је разматрана и потврђена могућност коришћења и гумених омотача са дебљим зидовима. Уведеним поступком изостатичког пресовања су добијене стеатитне цеви које могу бити искоришћене за специјалне осигураче, као и дизне од синтерованог алуминијумоксида које су показале повољне особине код апликације.

К-III-20. ПРИМЕНА ДОМАЋИХ СИРОВИНА НА ИЗРАДУ ЕЛЕКТРОПОРЦЕЛАНА

Н. Хајдуковић и Б. Живановић

„Раде Кончар" Загреб, ООУР „Електропорцелан", Нови Сад и Технолошки факултет, Нови Сад

Досадашња производња високо-напонских изолатора (напонски низ до 550 kV) је била базирана на коришћењу 50% увозних сировина. Наши резултати испитивања у увећаним лабораторијским размерама су показали могућност потпуне замене увозних сировина (глине, каолина, глинице) са домаћим сировинама. При томе је добијен материјал са вредностима јачине на савијање око 110 MPa (неглазирани), доносно око 150 MPa (глазирани) и вредностима електропробојне јачине око 35 kV/mm. Као резултат ових испитивања је примена маса у индустријским условима са уделом до 30% увозне сировине.

Digitized by Google

К-III-21. УТИЦАЈ ПЛАСТИЧНОСТИ ЕЛЕКТРОПОРЦЕЛАНСКЕ МАСЕ НА КВАЛИТЕТ ПОЛУПРОИЗВОДА

М. Алексић и М. Палашти

„Раде Кончар" Загреб, ООУР „Електройорцелан", Нови Сад

При производњи крупногабаритних изолатора у фази обликовања веома су честа варирања постављених технолошких параметара. У циљу одржавања стабилности процеса производње одређени су критеријуми за пластично формовање електропорцеланске масе са посебним осртом на утицај пластичности порцеланске масе.

К-III-22. УТИЦАЈ ГЛИНА НА ПЛАСТИЧНЕ ОСОБИНЕ МАСА

А. Луковић и М. Мијатовић

Индустрија електройорцелана Аранђеловац

Главна особина због које је глина толико цењена сировина у кермаици је њена пластичност. Пластичност у керамици је дефинисана способношћу глине да при додавању воде ствара тесто које под утицајем спољашње силе прима и после сушења задржава жељени облик, без пуцања. Овај појам пластичности обухвата више особина глина које су испитиване у овом раду и уједно је показан њихов утицај на пластичне особине маса. Рад обухвата испитивања две глине које се по својим особинама битно разликују од глине примењене у производњи електропорцелана, а које се могу у комбинацији користити у производњи за пластификовање маса.

К-III-23. ГРАНУЛАТ И ФОРМИРАЊЕ СИНТЕР ПЛОЧИЦА У ПОГОНСКИМ УСЛОВИМА

М. Мијић и Ч. Ђорић

Енергойројекш, ООУР Фабрика керамичких йлочица „КЕРУБ", Уб

Пресовање керамичких плочица полусувим поступком захтева материјал који поседује тачно дефинисану сипкост. На ову особину гранулата највише се утиче у фази производње на термичким уређајима за сушење распршивањем. Међутим и у свим следећим фазама могу да настану промене које утичу на способност формирања плочица на пресама. У овоме раду извршено је испитивање утицаја начина пуњења и пражњења силоса, транспорта, зазора код алата за пресовање. Анализиране су грешке које настају због промена састава гранулата: неуједначене тежине, различите димензије, унутарњи напони, неисправне ивице, порозност и др. и повећање учешћа лошијих класа и шкарта. Указано је на коришћење неких новијих уређаја за спречавање сегрегације и раслојавања.

Digitized by Google

К-III-24. ПРАЋЕЊЕ ПРОМЕНА КРИСТАЛНЕ ФАЗЕ ПРИЛИКОМ ПЕЧЕЊА КЕРАМИЧКИХ ЗИДНИХ ПЛОЧИЦА

Д. Николић, О. Јањић и Љ. Цветковић

Рударско-геолошки факултет, Београд и Институт за испитивање материјала СР Србије, Београд

Испитиван је утицај температуре печења и времена задржавања на фазни састав, порозност и неке друге микроструктурне параметре порозних зидних плочица помоћу рендгенске и фазне анализе. Такође је испитиван утицај различитих параметара микро структуре на физичка својства плочица.

К-III-25. ПРИМЕНА ВИШЕФАКТОРНОГ ЕКСПЕРИМЕНТА НА ИСПИТИВАЊЕ ПРОЦЕСА ЛИВЕЊА

Д. Кићевић, М. Гашић и М. Тецилазић-Стевановић

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Београд—Винча и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Примењен је поступак математичког моделовања помоћу вишефакторног експеримента на процесу ливења суспензије електротопљеног SiO_2. Посебна пажња је посвећена испитивању особина суспензије за ливење у зависности од утицајних фактора. У овом случају су као утицајни фактори посматрани: тежински удео чврсте фазе и време стабилизације. Остали фактори, који би могли да буду од утицаја (тип праха, расподела величина честица праха, садржај дефлокуланта у суспензији, услови рада млина при стабилизацији), држани су константним. Модел „црне кутије" и ортогаонални експериментални планови коришћени су за извођење емпиријског модела. Добијени су одговарајући математички модели зависности особина суспензије од утицајних фактора.

К-III-26. ИНТЕНЗИФИКАЦИЈА ПРОЦЕСА МОКРОГ МЛЕВЕЊА КЕРАМИЧКИХ МАСА ПРИМЕНОМ МЕЉУЋИХ ТЕЛА ОД BUKOVITA

П. Голубовић

Индустрија електропорцелана — Аранђеловац

Примена мељућих тела од високоалуминозних керамичких материјала омогућује знатно интензифицирање процеса млевења. Ефикасност примене мељућих тела од BUKOVIT-а састоји се у томе што се њиховом употребом постиже знатно скраћење времена млевења, а тиме и смањење електричне енергије. Продуктивност кугличних млинова који користе керамичка тела од BUKOVIT-а, као мељућа тела, је у односу на млинове који користе флинт камен повећана за 40—45%.

Digitized by Google

К-III-27. УТИЦАЈ ВЕЛИЧИНЕ ПОРА НА МЕХАНИЧКЕ ОСОБИНЕ ПОРОЗНЕ ГРАЂЕВИНСКЕ КЕРАМИКЕ

Д. Граматиков и В. Златановић

Економски факултет Скопје и Технолошки факултет Скопје

Коришћењем шкриљастих глина са релативно високим садржајем карбоната (око 20%) и експандираног гранулираног полистирена добијен је нови порозни грађевински материјал. Додавањем одређеног процента експандираног полистирена у основној компоненти (шкриљастој глини) у различитој гранулации a, b и c добијени су узорци са различитом величином пора. Механичке особине (издржљивост на притисак N/cm^2) добијених пробних тела у зависности од величине пора и температуре печења кречу се од 700 до 1000 N/cm^2. Запреминска тежина код новог порозног материјала износи од 0,87 до 0,95 g/cm^3, док код основног материјала без додатка полистирена запреминска тежина износи 1,7 g/cm^3.

К-III-28. МОДИФИЦИРАНО КЕРАМИЧКО ВРЗИВО ЗА КОРУНДОВИ АБРАЗИВНИ ПРОИЗВОДИ

Б. Павловски, П. Сапунов, С. Зафировски и А. Пешев

Технолошки факултет, Скопје

Извршена е извесна модификација на керамичкото врзиво кај корундовите абразивни производи со тоа што фелдспатот е заменет со вулкански туф. Со оглед на високиот процент на стаклеста фаза во туфот беше очекувано истиот да покаже извесни предности во споредба со фелдспатот. Замената на фелдспатот е извршена на два начина: со замена процентниот удел на фелдспатот со туф и со замена на фелдспатот со туф така да хемискиот состав на врзивото остане приближно исти. Испитувањата со новото врзиво покажаа позитивни резултати, како во фазата на формирањето на абразивниот производ така и во фазата на неговата употреба. Компаративните испитувања на корундови абразиви со врзиво кое содржи фелдспат и корундови производи со врзиво кое содржи туф покажаа дека вторите покажуваат некои подобри карактеристики. Врз база на добиените резултати од испитувањата може да се заклучи дека фелдспатот во керамичката врска кај абразивните корундови производи може успешно да биде заменет со туф.

Digitized by Google

СЕКЦИЈА IV. ЦЕМЕНТ И ОСТАЛА ВЕЗИВА И АГРЕГАТИ

K-IV-1. КИНЕТИКА ОБРАЗОВАЊА ПОРТЛАНД ЦЕМЕНТНОГ КЛИНКЕРА

Б. Божовић и Т. Јанаћковић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

У циљу истраживања кинетике образовања портланд цементног клинкера изведено је печење испресака од сировинског брашна са технолошке линије „Polysius" из цементаре у Новом Поповцу. Радне температуре биле су 1200, 1250, 1300 и 1400°C, а радна времена 8, 15, 30, 60 и 120 min. Садржај CaO слободног у узорцима одређиван је кондуктометријском методом растварањем у етилен гликолу. Показало се, у овом случају, да једначине Kondo-a и Tamman-Lischbec-a најбоље одговарају експериментално добијеним подацима и омогућавају да се уоче тенденције реакционог тока.

K-IV-2. КОМПАРАТИВНА ТЕРМО И ЕЛЕКТРОКЕМИЈСКА МЈЕРЕЊА ЗА ПРОУЧАВАЊЕ ХИДРАТАЦИЈЕ ЦЕМЕНТА

Р. Крстуловић и П. Кроло

Технолошки факултет, Сплит

У раду се проучава хидратација цемента помоћу калориметријске и електрокемијске методе. Експерименти су вођени с индустријским цементима. Развој процеса хидратације помоћу калориметријске методе праћен је на основу интензитета диференцијалних промјена топлине хидратације у времену. Код електрокемијске методе испитиване су различито припремљене металне електроде (Bi, Mo) у успоредби са стакленом електродом. Експерименти су вршени у цементним пастама и суспензијама. Овом методом праћене су континуирано pH-вриједност система цемент — вода у времену хидратације. Успоредбом резултата термокемијских и електрокемијских мјерења утврдило се да постоји добра подударност у регистрираним ефектима при насталим промјенама у току хидратације цемента. Комбинацијом ових двију метода мјерења омогућује се комплексније праћење хидратацијских процеса од првих времена реакција као и преко максималних ефеката насталих промјена, посебно када се проматрају разни утјецајни фактори на механизам процеса.

Digitized by Google

K-IV-2. KOMPARATIVNA TERMO I ELEKTROKEMIJSKA MJERENJA ZA PROUČAVANJE HIDRATACIJE CEMENTA

R. Krstulović i P. Krolo

Tehnološki fakultet, Split

U radu se proučava hidratacija cementa pomoću kalorimetrijske i elektrokemijske metode. Eksperimenti su vođeni s industrijskim cementima. Razvoj procesa hidratacije pomoću kalorimetrijske metode praćen je na osnovu intenziteta diferencijalnih promjena topline hidratacije u vremenu. Kod elektrokemijske metode ispitivane su različito pripremljene metalne elektrode (Bi, Mo) u usporedbi sa staklenom elektrodom. Eksperimenti su vršeni u cementnim pastama i suspenzijama. Ovom metodom praćene su kontinuirano pH-vrijednost sistema cement-voda u vremenu hidratacije i vrijeme vezivanja cementnih pasta pomoću Pb-Cu elektroda. Usporedbom rezultata termokemijskih i elektrokemijskih mjerenja utvrdilo se da postoji dobra podudarnost u registriranim efektima pri nastalim promjenama u toku hidratacije cementa. Kombinacijom ovih dviju metoda mjerenja omogućuje se kompleksnije praćenje hidratacijskih procesa od prvih vremena reakcija kao i preko maksimalnih efekata nastalih promjena, posebno kada se promatraju razni utjecaji faktori na mehanizam procesa.

K-IV-3. ISPITIVANJE USLOVA HIDRATACIJE I KARBONATIZACIJE AZBESTCEMENTNOG MATERIJALA

R. Krstulović, T. Ferić i P. Krolo

Tehnološki fakultet, Split

Azbestcementni proizvodi osim standardom predviđenih karakteristika moraju imati i estetski izgled, tj. da ne dođe do iscvjetavanja na obojadisanim i neobojadisanim površinama. Uzrok ovoj pojavi je najčešće karbonatizacija kalcijevog hidroksida u toku hidratacije, čije okončanje može biti vremenski različito. Cilj rada je da se upoznaju fenomeni i uvjeti karbonatizacije u azbestcementnim pločama i njeno kvantitativno praćenje u toku tehnološkog procesa. Ispitivanja su vršena na laboratorijskim i industrijskim uzorcima. Na laboratorijskim uzorcima ispitivana je metodologija rada u cilju određivanja preobrazbe kalcijevog hidroksida u kalcijev karbonat i uticaj različitog dodatka azbesta na tok hidratacije azbestcementnog materijala. Ovi procesi su ispitivani i kod industrijskih uzoraka i to u stanju suspenzije, svježeg lista i na azbestcementnim pločama u različitim stadijima hidratacije. Na uzorcima ploča ispitivan je i uticaj njihovog njegovanja na karbonatizaciju od početka proizvodnje do starosti od godinu dana. U radu su korištena termička i elektrokemijska mjerenja. Dobiveni rezultati daju dobar uvid o ishodu karbonatizacije azbestcementnog materijala i mogućnosti njegovanja ploča u proizvodnom procesu za eliminaciju iscvjetavanja.

Digitized by Google

K-IV-4. NEKE KARAKTERISTIČNE POJAVE PRILIKOM STABILIZACIJE AZBESTCEMENTNIH MATERIJALA

D. Tončić i R. Krstulović

Tehnološki fakultet, Split i „Dalmacijacement", Split

Kvalitet cementnog kamena visoke zbijenosti, kakav je na pr. azbestcementni materijal, osim kvaliteta sirovina i tehnologije proizvodnje, uvelike ovisi o načinu njegovanja, a poglavito o količini vlage i ugljeničnog dioksida u okolišu gdje dotični materijal boravi neposredno nakon proizvodnje, odnosno prije uporabe. Stoga je obavljen niz ispitivanja navedenih materijala nakon boravka u izoliranim prostorima bez ugljičnog dioksida s jedne strane i nakon boravka na zraku kojem prethodno nije uklonjen ugljični dioksid s druge. Sva ispitivanja sprovedena su pri različitim vlažnostima okoliša. Rezultati navedeni u tablicama i dijagramima govore o uticaju ugljeničnog dioksida na stabilizaciju, odnosno hidrataciju i karbonatizaciju cementnog kamena visoke zbijenosti. Kada je ugljični dioksid izočan mehanizam hidratacije podosta je različit od mehanizma hidratacije materijala nakon boravka na zraku, dakle u prostorima koji sadrže relativno male količine ugljičnog dioksida. Spoznaja o navedenim mehanizmima stabilizacije azbestcementnog materijala znatno doprinosi određivanju postupka njegovanja s krajnjim ciljem poboljšanja kvalitete proizvoda.

K-IV-5. КАРАКТЕРИСТИКЕ СПЕЦИЈАЛНИХ МАЛТЕРА

Д. Јевтић

Грађевински факултет, Београд

У раду се приказују карактеристике три специјална малтера којима се додаје само вода. Спроведена су испитивања механичких чврстоћа, запреминских деформација, водонепропустљивости као и испитивања отпорности на уља и морску воду, у по две конзистенције (флуидној и пластичној) посебно за сваки материјал. Резултати испитивања показују веома високе вредности механичких чврстоћа као и велику брзину прираста чврстоћа наведених малтера. Запажено је да нега специјалних малтера има много утицаја на поједине карактеристике ових малтера па се овоме мора посветити нарочита пажња, ако се жели постићи оптималан ефекат специјалних малтера у санационе сврхе.

K-IV-6. МУЛТИДИСЦИПЛИНАРАН ПРИСТУП РЕШАВАЊА ПРОБЛЕМА ВЕЗАНИХ ЗА УПОТРЕБУ ЕЛЕКТРО-ФИЛТЕРСКОГ ПЕПЕЛА

Љ. Драгићевић, Б. Живановић и С. Милетић

Институт за испитивање материјала СР Србије, Београд

У цементној индустрији, а и у другим областима грађевинарства СР Србије употреба електро-филтерског пепела није нашла готово никакву примену. Истраживања која су вршена последњих 20 година састојала су се у

Digitized by Google

одређивању најосновнијих карактеристика, па и резултати добијени овим истраживањима нису уливали довољно поверења при доношењу одлуке о примени овог материјала од стране потенцијалних корисника. У овом раду је истакнута методологија коју треба користити приликом решавања ове проблематике.

К-IV-7. САВРЕМЕНА ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ЕЛЕКТРО-ФИЛТЕРСКОГ ПЕПЕЛА

Љ. Драгићевић, Б. Живановић и Љ. Нешић

Институт за испитивање материјала СР Србије, Београд и РЕИК „Колубара", Вреоци

У раду је изнет поступак и извршена оцена квалитативних карактеристика електро-филтерског пепела ТЕ „Колубара". За утврђивање квалитета електро-филтерског пепела и промена у хемијском саставу које настају у функцији времена, поред хемијских испитивања коришћене су и методе математичке статистике.

К-IV-8. МАТЕМАТИЧКИ МОДЕЛ ТЕХНОЛОШКОГ ПРОЦЕСА ДОБИЈАЊА ПОРТЛАНД-ЦЕМЕНТНОГ КЛИНКЕРА УЗ КОРИШЋЕЊЕ ЕЛЕКТРО-ФИЛТЕРСКОГ ПЕПЕЛА

Љ. Драгићевић, Б. Живановић и С. Милетић

Институт за испитивање материјала СР Србије, Београд

Приказан је поступак оптимизације квалитета портланд цемента при чему су коришћене математичке методе оптимизације, пре свега методе линеарног стохастичког програмирања. Формулисан је проблем оптимизације квалитета портланд цемента и дат одговарајући алгоритам решавања оптимизације чврстоће при притиску портланд цемента после 28 дана.

К-IV-9. ОПТИМИЗАЦИЈА ВИШЕКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМА НА ПРИМЕРУ ПОРТЛАНД-ЦЕМЕНТНОГ КЛИНКЕРА УЗ КОРИШЋЕЊЕ ЕЛЕКТРО-ФИЛТЕРСКОГ ПЕПЕЛА

Љ. Драгићевић, Б. Живановић и С. Милетић

Институт за испитивање материјала СР Србије, Београд

Извршена је оптимизација фазног састава портланд-цементног клинкера који омогућује добијање пројектоване (оптималне) чврстоће при притиску после 28 дана. Дефинисани су критеријуми и извршене поставке оптимизацији хемијског и гранулометријског састава сировинског брашна. Коришћењем

Digitized by Google

вишекомпонентних дијаграма стања истражене су промене које настају у процесу топљења и кристализације сировинске мешавине дефинисаног састава. Као резултат ових истраживања прорачуната је оптимална температура синтеровања сировинске смеше.

К-IV-10. ПРИМЕНА ЕЛЕКТРО-ФИЛТЕРСКОГ ПЕПЕЛА ТЕ „КОЛУБАРА" КАО ДОДАТКА ПРИ ПРОИЗВОДЊИ ПОРТЛАНД ЦЕМЕНТА

Љ. Драгићевић, Б. Живановић, Љ. Нешић и Р. Мунитлак

Институт за испитивање материјала СР Србија, Београд, РЕИК „Колубара", Вреоци и Фабрика цемента „Косјерић", Косјерић

На основу лабораторијских резултата истраживања извршена је индустријска пробна производња портланд цемента са додатком 15 и 20% електрофилтерског пепела ТЕ „Колубара". Добијени резултати указују на могућност добијања квалитетног портланд цемента коришћењем електрофилтерског пепела из овог енергетског комбината.

К-IV-11. СУВИ ДЕКОРАТИВНИ МАЛТЕРИ

Б. Живановић, Љ. Драгићевић, М. Павловић и Р. Продановић

Институт за испитивање материјала СР Србије, Београд и Фабрика креча и камена Јелен До, Јелен До

У раду су изложени резултати истраживања на добијању неорганских везива на бази секундарних сировина, као што су електро-филтерски пепео и згура из високих пећи. Коришћењем поменутих секундарних сировина, хидратисаног креча и неорганских пигмената у одређеним односима, добијени су такозвани „суви" декоративни малтери са врло добрим својствима. Са овим малтерима је извршено малтерисање фасада стамбених зграда, при чему је утврђена њихова одлична обрадљивост и постојаност у дужем временском периоду.

К-IV-12. ТЕРМОИЗОЛАЦИОНИ КАЛЦИУМ ХИДРОСИЛИКАТНИ ГРАЂЕВИНСКИ ЕЛЕМЕНТИ

Х. Стамболиев и Љ. Кецкаровска

Технолошки факултет, Скопје

Извршена су испитивања у циљу добијања лаких термо-изолационих бетона на бази агрегата из опалита и пемзе са додатком негашеног креча. Узорци су изотермички третирани у аутоклаву. Добивени су производи класе 6 према DIN нормама из 1977. г. са чврстоћама на притисак 7,5 до 8,5 N/mm^2.

Digitized by Google

К-IV-13. ДОБИЈАЊЕ МАЛТЕРНИХ ВЕЗИВА ОД ГЛИНЕНИХ ОТПАДАКА, ХИДРАТИСАНОГ КРЕЧА И ЦЕМЕНТА

С. Исаковски, Б. Живановић и С. Ковачевић

Технолошки факултет, Нови Сад

У раду су представљена испитивања основних сировина: суве опеке, синтероване опеке, хидратисаног креча и цемента. Од ових сировина су направљене смеше одређеног састава и од њих израђена опитна тела по JUS-)у B.C8.042 којима су испитане чврстоће на притисак и савијање. Резултати испитивања су показали да су чврстоће смеша веће од чврстоћа које даје хидратисани креч и да се као такве могу користити као замена за хидратисани креч. Ове смеше показују и хидраулична својства за разлику од хидратисаног креча који та својства нема. Испитивања су показала да се од смеше глинених отпадака (сува и синтерована опека), хидратисаног креча и цемента може добити ново везиво. Ово везиво би било јефтиније од хидратисаног креча јер је направљено највећим делом од глинених отпадака. Ново везиво омогућава решавање отпадака индустрије глинених производа, а истовремено представља допринос решавању проблема загађења човекове средине.

К-IV-14. ДОБИЈАЊЕ МАЛТЕРНОГ ВЕЗИВА ОД ПИРИТНЕ ИЗГОРЕТИНЕ, ХИДРАТИСАНОГ КРЕЧА И ЦЕМЕНТА

С. Исаковски, Б. Живановић и С. Ковачевић

Технолошки факултет, Нови Сад

У раду су приказана испитивања смеша начињених од пиритне изгоретине хидратисаног креча и цемента. Од ових смеша су направљена опитна тела по JUS-у B.C8.042 којима је испитана отпорност на савијање и притисак. Резултати су показали да чврстоће смеша задовољавају услове које прописује стандард за хидратисани креч и да се као такве могу користити као замена хидратисаном кречу. На основу испитивања се може закључити да се од смеше пиритне изгоретине, хидратисаног креча и цемента може добити ново малтерно везиво. Ово везиво би било знатно јефтиније од хидратисаног креча јер је највећим делом састављено од пиритне изгоретине које представља споредни производ у производњи H_2SO_4, и захтева велике депоније које представљају извор загађења човекове средине.

К-IV-15. ДОБИЈАЊЕ МАЛТЕРНОГ ВЕЗИВА ОД ПИРИТНЕ ИЗГОРЕТИНЕ И ПОЛУХИДРАТА ГИПСА

С. Исаковски, Б. Живановић и С. Ковачевић

Технолошки факултет, Нови Сад

У раду су представљена испитивања основних сировина: пиритне изгоретине и гипса који је добијен као споредни производ у процесу добијања фосфорне киселине. Гипс (дихидрат) је предходно загревањем преведен у

Digitized by Google

полухидрат. Од ових сировина су начињене смеше од којих су направљена опитна тела по JUS-у B.C8.042 којима је испитана отпорност на савијање и притисак. Резултати су показали да смеше задовољавају услове квалитета које прописује стандард за хидратисани креч и да се као такве могу користити као замене хидратисаном кречу. На основу испитивања се може закључити да се од смеше пиритне изгоретине и полухидрата гипса може добити ново малтерно везиво. Ово везиво би било знатно јефтиније од хидратисаног креча. На овај начин би се уједно решио и проблем депоновања пиритне изгоретине и гипса у хемијској индустрији у којој се оба јављају као споредни производи у великим количинама, тако да представљају велике загађиваче човекове средине.

К-IV-16. МЕШАНИ ЦЕМЕНТИ НА БАЗИ ЗГУРЕ ВИСОКЕ ПЕЋИ

Н. Митровић, Ј. Станковић, С. Милетић
М. Стефановић, Т. Миловановић и М. Московљевић

Институт за испитивање материјала СР Србије, Београд и Фабрика цемента „Нови Поповац"

Производња мешаних цемената представља значајну уштеду у енергији у односу на производњу чистих портланд цемената. Осим овога, ова врста цемената на бази згуре високе пећи је врло значајна код клинкера са високим садржајем алкалија, пошто алкалије смањују чврстоће у каснијој старости портланд цемента. Згура високе пећи доприноси повећању чврстоћа у каснијим старостима. У овом раду су дати резултати испитивања мешаног цемента (портланд цемента са 30% згуре високе пећи) и бетона на бази овог цемента.

К-IV-17. ИЗБОР ЦЕМЕНТА И БЕТОНА ОТПОРНОГ НА УТИЦАЈЕ АГРЕСИВНЕ СУЛФАТНЕ СРЕДИНЕ

Н. Митровић и Д. Трифуновић

Институт за испитивање материјала СР Србије, Београд

Према испитивањима подземних вода на територији СР Србије извршених у току десет година у Институту за испитивање материјала, од свих испитаних вода које показују агресивност према бетону 63% су биле сулфатно агресивне. Овај податак указује на значај правилног избора цемента и бетона отпорног на утицаје овакве агресивне средине, који ће учинити објекте у експлоатацији довољно дуговечним.

К-IV-18. ОБЛОГЕ ОД ДУРОПЛАСТБЕТОНА

М. Самарџија, Љ. Теодосијевић и М. Ружичка

Виша Техничка школа, Зрењанин

Дуропластбетон је таква врста грађевинског материјала који се добива из разних чврстих пуниоца (првенствено песка) и везива на бази термореак-

Digitized by Google

тивних смола. Квалитет готовог производа зависи од односа количине у смеши пуниоца и везива. Ова врста материјала одликује се великом чврстоћом, малим упијањем воде, ниским степеном скупљања и добром отпорности на хемикалије. Оптимална вредност се постиже са високим процентом пуниоца уз одговарајући односа величине зрна и уз интензивно мешање свих тачно дозираних компонената. Овако добивен веома квалитетан грађевински материјал са лаким обликовањем, лаком израдом површинске структуре даје му најразличитије могућности примене. Примена ове врсте материјала је од хидро и нискоградње, високоградње, опреме за локале, санитарије, уметничке радове и до примене у пољопривреди. Посебно се истиче примена за подне и зидне покриваче и хемијске облоге јер су конкурентни класичним материјалима.

Digitized by Google

СЕКЦИЈА V. САВРЕМЕНИ КЕРАМИЧКИ МАТЕРИЈАЛИ

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

ИСТРАЖИВАЊА НА УГЉЕНИЧНИМ МАТЕРИЈАЛИМА — САДАШЊЕ СТАЊЕ И ПЕРСПЕКТИВЕ

С. Маринковић

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

Изванредне особине савремених угљеничних материјал условљавају њихову стално растућу примену. Од ограниченог коришћења у неколико специфичних области — индустрији ваздухоплова, просторној техници, индустрији спортске опреме, простетици, ови материјали данас улазе у аутомобилску индустрију и друге области широке примене. Истраживања на савременим угљеничним материјалима у Институту „Борис Кидрич" у Винчи обухватају угљеничнина влакна са високим механичким карактеристикама, композитне материјале који комбинују оваква влакна и епоксидне или фенолне смоле, композите угљенична влакна — карбон, пиролитичке карбоне чисте и са страним елементима, угљеничне текстилне материјале са термоизолационим и сорпционим својствима. Поред истраживања која имају за циљ боље разумевање процеса при пиролизи, карбонизацији и графитизацији и утицаја страних елемената на ове процесе, рад у Институту је усмерен и на развој технолошких поступака добијања ових материјала. Њихова полуиндустријска производња је постала реална перспектива.

K-V-1. SINTEZA IN ANALIZA OBSTOJNOSTI SILLENITNIH FAZ V SISTEMU Bi_2O_3-CoO-ZnO

D. Kolar, M. Trontelj in A. Rožaj-Brvar

Institut „Jožef Stefan", Univerza v Ljubljani

V sistemih Bi_2O_3-CoO in Bi_2O_3-ZnO nastajata pri segrevanju do 700°C fazi $Bi_{24}CoO_{37}$ in $Bi_{22}ZnO_{19}$. Fazi kažeta medsebojno trdno topnost. Pri segrevanju na 1200°C sillenitni fazi razpadata in nastanejo αBi_2O_3, CoO in ZnO. Pri raziskavah smo uporabljali metalografske in termične analizne metode ter rentgensko analizo.

Digitized by Google

K-V-2. УТИЦАЈ КРИСТАЛНОГ ОБЛИКА TiO_2 НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЈЕ НАСТАЈАЊА ОРТОТИТАНАТА ЦИНКА

Љ. Костић-Гвозденовић и М. Тецилазић-Стевановић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Предмет истраживања изнетих у овом раду је утицај кристалног облика TiO_2 на кинетику реакције настајања ортотитаната цинка у стехиометријској смеши реактаната ZnO и TiO_2. Напредовање реакције је праћено одређивањем непрореагованог ZnO, при чему је у реакционим смешама коришћен TiO_2 у облику рутила и анатаса. Добијене експерименталне енергије активације применом Carter-ове једначине са уведеном расподелом величине честица показале су да је реакција бржа у случају када је реактант чист рутила (E_a=62,31 kJ/mol) него када је рутил са 26% анатаса (E_a=107,78 kJ/mol). Са гледишта теорије раста кристала рутил је погоднији као реактант, мада је то у супротности са познатим Hedvall-овим ефектом. Показано је да промена кристалног облика TiO_2 изазива и промене у механизму реаговања.

K-V-3. PRIPRAVA IN KARAKTERIZACIJA SPECIALNIH STEATITOV

M. Kosec, D. Sušnik in F. Friedrich

Institut „Jožef Stefan", Univerza v Ljubljani in ISKRA-IEZE, Ljubljana

V elektrotehniki so vse večje zahteve po kvaliteti keramičnih izolatorjev in nosilcev za upore. V delu poročamo o pripravi in lastnostih specialnih zemljoalkalnih cirkonskih steatitov za uporabo v elektrotehniki. Ugotavljali smo vpliv sestave na potek zgoščevanja, mineraloško sestavo in nekatere mehanske, termične in električne lastnosti vzorcev.

K-V-4. SINTRANJE TERMOLUMINISCENTNEGA PRAHU NA OSNOVI $CaSO_4$

G. Dražič, M. Trontelj in D. Kolar

Institut „Jožef Stefan", Ljubljana

Termoluminischentni prah $CaSO_4$: Dy smo sintrali z dodatkom različnih anorganskih veziv. Z izbiro ustreznega veziva smo pripravili dozimetre v obliki tablet, ki so imeli enako dobre TL lastnosti kot prah.

K-V-5. ПРОМЕНА ПОРОЗНОСТИ ПРИ РЕАКЦИОНОМ СИНТЕРОВАЊУ ОРТОТИТАНАТА ЦИНКА

Љ. Костић-Гвозденовић и М. Тецилазић-Стевановић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Приказани су експериментални подаци о промени порозности при реакционом синтеровању ортотитаната цинка у зависности од температуре, времена

Digitized by Google

и атмосфере синтеровања као и од промене кристалне модификације једног од реактаната. Применом потпуног факторног експеримента типа 2^2 изведени су математички модели за промену укупне и отворене порозности у температурним интервалима од 800—900°C и 1000—1100°C код реакционе смеше са TiO_2 облика рутила са 26% анатаса. Показано је да је за оба вида порозности температура битнији фактор од времена синтеровања. Сви видови порозности опадају са температуром и временом синтеровања Изузетак је једино пораст укупне и отворене порозности са временом синтеровања у температурном интервалу од 800—900°C, који одговара максималној брзини хемијске реакције.

K-V-6. SINTRANI MAGNETI $Sm_{1-x}Pr_xCo_5$

S. Beseničar, J. Holc, S. Gaberšček

Institut „Jožef Stefan", Univerza v Ljubljani

Raziskovali smo vpliv sestave, temperature sintranja, časa sintranja in popuščanja na megnetne lastnosti materialov sestave $Sm_{1-x}Pr_xCo_5$ (x=0,5—0,9). Dobljene vrednosti $(BH)_{max}$, Br in Hc so podobne vrednostim komercialnih magnetov te sestave.

K-V-7. RAZVOJ IN PRODUKCIJA KORUNDNE KERAMIKE

D. Gorjan in S. Šorli

ISKRA — Avtoelektrika, TOZD AET, Tolmin

V delu poročamo o tehnoloških problemih pri oblikovanju s toplim vlivanjem korundnih konstrukcijskih delov z ozkimi dimenzijskimi tolereancami. Navedene so konkretne težave, ki se pojavljajo pri tej tehnologiji izdelave, zaradi specifične geometrije izdelkov. Opisane so tehnične rešitve teh problemov.

K-V-8. УТИЦАЈ КАРАКТЕРИСТИКА ПОЛАЗНИХ И ПРЕСОВАНИХ ПРАХОВА Al_2O_3 НА ЊИХОВО ЗГУШЊАВАЊЕ ПРИ СИНТЕРОВАЊУ

М. Влајић и Љ. Вулићевић

Педагошко-технички факултет, Чачак

У циљу добијања прахова Al_2O_3 који ће имати најбоље карактеристике са становишта процеса консолидације, у раду су изучавани разни поступци добијања прахова: термичко разлагање соли, таложење-калцинација и млевење техничке глинице. Прахови добијени овим поступцима детаљно су испитивани (специфична површина, величина и морфологија честица, величина кристалита и фазни састав). Установљене су велике разлике у особинама добијених прахова. При испитивању обликовања, водило се рачуна пре свега о утицају

Digitized by Google

притиска пресовања на величину и хомогеност густине обликованих комада. Степен синтеровања различитих прахова разматран је са становишта њихових физичких карактеристика, а такође и са становишта особина обликованих комада.

K-V-9. СИНТЕЗА НОСАЧА КАТАЛИЗАТОРА НА БАЗИ γ-Al_2O_3

М. Гашић, *Ј. Каћанић-Поповић*, Д. Кићевић, Б. Алексић и А. Терлецки-Баричевић

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Београд—Винча и ИХТМ-ООУР Одељење за катализу, Београд

Описан је развој носача катализатора на бази γ-Al_2O_3, који се користе за пречишћавање ваздуха од угљенмоноксида и угљоводоника. Циљ рада је било достизање потребних вредности специфичне површине, запремине пора, притисне чврстоће и других карактеристика које одређују њихову примену. Полазни материјал за добијање ових носача је био хидраргилит, $Al(OH)_3$, са додатком адитива, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, од 0,5 до 5%. Хидраргилит је млевен до финих гранулација и затим анализиран електронском микроскопијом. Праћен је утицај притиска пресовања и количине адитива на особине синтерованих узорака (густина, притисна чврстоћа и специфична површина). На основу тих резултата одабрани су најповољнији услови за припрему носача катализатора на бази γ-Al_2O_3. Добијени носачи поседују већину испитиваних карактеристика иностраних комерцијалних производа.

K-V-10. РАСТ КРИСТАЛА ОКСИДНИХ МАТЕРИЈАЛА

А. Валчић, Р. Рокнић и С. Николић

Технолошко-металуршки факултет и ИХТМ-ООУР Одељење за монокристале, Београд

С обзиром на значај и све већу примену монокристала оксидних материјала у оквиру овог рада разматрани су проблеми који прате раст монокристала оксидних материјала као што су: сафир, рубин, итријум-алуминијум гранат и литијум ниобат. У току рада разматрани су следећи проблеми: високе температуре и стабилност температуре, проблем хомогености, распоред примеса, утицај механизма раста на напрезања у кристалима итд. Монокристали су добијени по методи Czochralski.

K-V-11. БИО-МАТЕРИЈАЛИ ЗА ИЗРАДУ ЗУБНИХ ИМПЛАНАТА

З. Пилц, Л. Радоњић и М. Јанчић

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

Да би се добио активан био-материјал, испитиван је систем стакло-керамика користећи специфичну технику усмерене кристализације. Полазећи од стакла на бази силицијум диоксида, фосфора и калцијума, одређивани су

Digitized by Google

температура и време нуклеације и раста специфичне кристалне фазе, хидро апатита. Идентификација кристалних фаза вршена је рендгенском анализом, а додатна испитивања кинетичких параметара на скенинг електронском микроскопу.

K-V-12. ИСПИТИВАЊЕ СТРУКТУРЕ АЛУМИНИЈУМ-ФЛУОРОФОСФАТНИХ СТАКАЛА ПОМОЋУ ЕЛЕКТРОНСКОГ МИКРОСКОПА

С. Стевић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитивања узорака алуминијум-флуорофосфатних стакала извршена су помоћу електронског микроскопа типа Autoscan. Показало се да је структура аморфне основе врло хомогена. Запажен је раст кристала на аморфној основи и настајање витрокерамике.

K-V-13. ДОБИЈАЊЕ СТАКЛО-КЕРАМИКЕ НА БАЗИ АЛУМО-СИЛИКАТА ЛИТИЈУМА

Н. Јововић, Л. Радоњић и М. Јанчић

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

Усмереном кристализацијом стакла на бази алумо-силиката литијума, добија се стакло-керамика изузетно малог коефицијента термичког ширења. Полазећи од стакла датог састава одређивани су температура и време нуклеације и раста кристалних фаза као што су β-еукриптит, сподумен и рутил. Идентификација ових фаза је вршена рентгенском анализом, а запремински удео је одређиван скенинг електронским микроскопом.

K-V-14. ОДРЕЂИВАЊЕ ТОПЛОТЕ ТЕРМИЧКОГ РАЗЛАГАЊА АЛУМИНИЈУМХИДРОКСИДА МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЈСКЕ АНАЛИЗЕ

Ж. Д. Живковић и И. Ћирковић

Технички факултет, Бор

У овом раду презентирају се резултати експерименталног одређивања топлоте термичког разлагања алуминијумхидроксида у атмосфери ваздуха коришћењем термогравиметријске анализе. Испитивања су вршена на узорцима $Al(OH)_3$ добијених у индустријској производњи у Титограду, Мостару и Кидричеву. Респективно за ове узорке, утврђено је да је за процес дехидратације $Al(OH)_3$ потребно у првом ступњу 168; 164 и 157 kJ/mol а у другом 65; 66 и 69 kJ/mol. За дехидратацију AlOOH потребно је: 49; 54 и 41 kJ/mol. Добијене вредности за ΔH^0_D упоређене су са резултатима добијених помоћу DTA, при чему је утврђено добро слагање, што указује да се TG може препоручити за истраживања ове врсте.

Digitized by Google

K-V-15. UTJECAJ PROMJENE OMJERA RECIRKULACIJE U PROCESU KOKSIRANJA NA ISKORIŠTENJE I KVALITET ZELENOG PETROLKOKSA

Ž. Vrbanović

INA — Inženjering Zagreb, OOUR Konzalting, Gradilište Sisak

Grafit kao termički refraktoran materijal sve se više upotrebljava za oblaganje unutrašnjih dijelova procesne opreme izložene utjecaju visokih temperatura. Jedna od osnovnih sirovina za njegovu proizvodnju je visokokvalitetan petrolkoks, proizvodnja kojeg s obzirom na pomanjkanje kvalitetnih sirovina (nizak sadržaj sumpora i metalnih kontaminatora) sve više dolazi u pitanje. Iz tog razloga izvode se mnoga ispitivanja s osnovnim ciljem, da se poveća iskorištenje na tom vrijednom proizvodu uz zadržavanje potrebne kvalitete.

Osnovna namjena ovog rada je, da ispitivanjem utjecaja promjene omjera recirkulacije na iskorištenje i kvalitete zelenog petrolkoksa, dade određen doprinos rješavanju ovog problema.

Kao sirovina za proizvodnju koksa upotrebljen je furfural ekstrakt nafte Kirkuk — Irak. Ispitivanje njegovih svojstava pokazalo je slijedeće:

— Rezultati separacije ugljikovodika na silika — gelu pokazali su da se navedena sirovina sastoji od 4,5% (tež) parafina, 0,19% naftena, 70%. aromata i 25% asfaltena.

Ispitivanje podjele sumpornih spojeva po ugljikovodičnim frakcijama pokazalo je, da se oko 90% od ovih spojeva nalazi u 70% tež. aromatske frakcije furfural ekstrakta. U ostalim ugljikovodičnim frakcijama sumpor se praktički nalazi u tragovima. Rezultati ispitivanja metalnih kontaminatora pokazuju da se oni nalaze u trgovima (V<0,1 ppm, Ni—0,94 ppm i Fe—5,9 ppm), te je njihov utjecaj na kvalitet koksa zanemariv.

— Ispitivanje utjecaja promjene omjera recirkulacije (0; 0,25; 1 i 2) pokazalo je, da s povećanjem omjera raste iskorištenje na petrolkoksu (16 do 20,3%).

Na osnovi dobivenih rezultata može se zaključiti da se tehnološko-ekonomski optimum rada procesne jedinice postiže s omjerom recirkulacije 0,25, te se ovaj omjer bez rezerve preporučuje za primjenu u radu postrojenja za koksiranje pri preradi furfural ekstrakta kao bazne sirovine.

Navedeni eksperimentalni rezultati postignuti su na poluindustrijskoj aparaturi za diskontinuirano komorno koksiranje, kao i na specijalnoj koloni za separaciju naftnih frakcija na ugljikovodične komponente, instaliranim u Laboratoriju za naftu i petrokemiju Tehnološkog fakulteta u Zagrebu, Odjel za naftu i petrokemiju u Sisku.

K-V-16. ПЛАСТИКА ОЈАЧАНА УГЉЕНИЧНИМ ВЛАКНИМА

В. Рашковић, Ј. Ђонлагић, А. Вуков и С. Маринковић

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

Пластичне масе ојачане угљеничним влакнима имају широку примену као конструкциони и аблативни материјали. У овом раду су разматрани неки специфични проблеми технологије израде композита у светлу њихових механичких особина. Композити су израђени од комерцијалних смола као поли-

Digitized by Google

мерне основе и угљеничних влакана произведених у овом Институту. Конструкциони композити, унидирекциони и бидирекциони, рађени су техником „пре-прега". Као полимерна основа коришћена је епоксидна смола. Полимерна основа је ојачана високочврстим угљеничним влакнима. На овај начин добијени су композити добрих механичких особина. За израду аблативних композита коришћена је другачија технологија са кратким угљеничним влакнима и фенолформалдехидном смолом.

K-V-17. ИСПИТИВАЊА КАРБОН-КАРБОН КОМПОЗИТА ДОБИЈЕНИХ ИЗ ПРОПИЛЕНА

Б. Дачић, С. Димитријевић и С. Маринковић

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

Приказани су резултати испитивања карбон-карбон композита добијених инфилтрацијом основе од угљеничних влакана депоновањем пирокарбона у температурском интервалу 760—800°C на атмосферском притиску из смеше пропилена и аргона. Проучавана је зависност брзине инфилтрације од температуре, парцијалног притиска пропилена и контактног времена. Испитивана је, такође, зависност отворене порозности и густине добијених композита од температуре и дужине депоновања. Добијени резултати указују да одређене правилности које долазе до изражаја приликом депоновања пирокарбона на различите порозне подлоге и установљене су у претходним радовима, важе и у овом случају; процес депоновања угљеника у порама изгледа контролисан првенствено реакцијама у гасној фази. При томе је одређена енергија активације за процес инфилтрације нижа од вредности нађене за процес депоновања масивног пирокарбона.

K-V-18. УГЉЕНИЧНИ ТЕКСТИЛНИ МАТЕРИЈАЛИ И ЊИХОВА ПРИМЕНА

Љ. Ђуричић, В. Лолић, М. Половина и С. Маринковић

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Београд—Винча и Хемијска индустрија „Зорка", Шабац

Угљенични текстилни материјали се широко примењују у последњих десет година као специјални изолатори на високим температурама, захваљујући својим изванредним термичким и другим физичкохемијским особинама. Активирани текстилни угљенични материјали изазивају све веће интересовање као изврсни сорпциони материјали и по својим особинама имају вишеструке предности у односу на класичне прашкасте или гранулисане активиране карбоне. У раду је дат преглед истраживања, како на термоизолационим тако и на сорпционим угљеничним текстилима, полазећи од домаће вискозне сировине. Истакнуте су особине ових материјала и могућности њихове примене.

Digitized by Google

K-V-19. СТРУКТУРА КАРБОНСКИХ ЕМИТЕРА АКТИВИРАНИХ РАЗЛИЧИТИМ ОРГАНСКИМ СУПСТАНЦАМА

М. Рабреновић, Т. Аст и В. Крамер

Технолошко-металуршки факултет, Београд и Институт „Јожеф Стефан", Љубљана

За јонизацију узорка десорпцијом у јаком електричном пољу у масеној спектрометрији користе се активирани емитери који се састоје из танке волфрамове жице на којој су формиране карбонске микро иглице дужине 35—40 μm. За активацију је у пракси до сада, скоро искључиво, коришћен бензонитрил. Међутим, овај поступак захтева време од најмање 24 часа, што му је главни недостатак. Систематска испитивања која смо извршили користећи индан, инден, нафталин и индол као активационе агенсе показала су да све ове супстанце омогућују образовање добрих карбонских емитера у знатно краћем времену (1,5—4 часа). Упоређивањем структуре добијених карбонских емитера методом сканинг електронске микроскопије и електронске дифракције, констатовано је да се у свим случајевима добија идентична структура која одговара неидеалној графитној решетки.

K-V-20. МАГНЕТОХЕМИЈСКЕ ОСОБИНЕ ПИРОЛИТИЧКОГ КАРБОНА

С. Димитријевић и С. Маринковић

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

Испитиване су магнетохемијске особине средњетемпературског пиролитичког карбона, депонованог на 1900K и притиску од 13,3 kPa, као и особине пиролитичког карбона који, добијен под истим условима, садржи мале количине силицијума, уграђене кодепоновањем. Одређене су дијамагнетска сусцептибилност, њена анизотропија и основне компоненте тензора магнетске сусцептибилности. Такође је приказана њихова промена у зависности од концентрације присутног силицијума и температуре термичког третирања узорака. Добијени резултати показују да је ефект присуства силицијума аналоган ефекту термичког третирања и доводи до повећаног степена графитизованости пиролитичког карбона, тако да се може сматрати промотором графитизације. Поред тога, присуство силицијума појачава графитизацију изазвану термичким третирањем. Силицијум, с једне стране игра улогу промотора графитизације, а с друге, појачава графитизацију изазвану термичким третирањем, што је у сагласности са претходним резултатима.

Digitized by Google

ИНДЕКС УЧЕСНИКА СИМПОЗИЈУМА

Алексић, Б. 43
Алексић, М. 29
Алексић, Р. 25
Аст, Т. 47

Бесеничар, С. 42
Благојевић, Н. 24, 25
Богдановић, Н. 14
Божовић, Б. 32
Бујак, Д. 17
Бошковић, С. 28

Валчић, А. 43
Влајић, М. 18, 42
Вулићевић, Љ. 15, 16, 17, 42
Врбановић, Ж. 45
Вуков, А. 45

Габершчек, С. 42
Гајић, М. 10
Гашић, М. 19, 30, 43
Голубовић, П. 30
Горјан, Д. 42
Граматиков, Д. 31

Дачић, Б. 46
Димитријевић, С. 46, 47
Дмитрашиновић, Д. 12
Дошен-Швер, Д. 7
Драгићевић, Љ. 34, 35, 36
Дражич, Г. 41
Дукић, Н. 16

Ђонлагић, Ј. 45
Ђорић, Ч. 29
Ђуричић, Љ. 46

Ерић, И. 17
Енгелталер, К. 10

Жагар, Л. 6
Живановић, Б. 28, 34, 35, 35, 37
Живковић, В. 16
Живковић, Ж. 12, 44
Зафировски, С. 31
Златановић, В. 31

Извонар, Д. 26, 27
Исаковски, С. 37

Јанаћковић, Т. 8, 9, 11, 27, 32
Јанковић, О. 12
Јанчић, М. 24, 25, 43, 44
Јањић, О. 13, 30
Јарић, Р. 16
Јелачић, Ђ. 26
Јевтић, Д. 34
Јевтић, М. 22
Јовановић, М. 11, 24, 25
Јовановић, Н. 11
Јововић, Н. 44
Јоксимовић-Тјапкин, С. 22
Јоксић, М. 18

Катанић-Поповић, Ј. 43
Кецкаровска, Љ. 36
Кићевић, Д. 19, 30, 43
Киш, Ш. 27, 28
Кнежевић, Љ. 12
Ковачевић, В. 22
Ковачевић, С. 37
Колар, Д. 6, 40, 41
Копта, В. 22
Косец, М. 41
Косовац, М. 15
Костић, Е. 28
Костић-Гвозденовић, Љ. 8, 9, 11, 41
Крамер, В. 47
Кроло, П. 32, 33
Крстуловић, Р. 32, 33, 34

Ласло, Р. 23
Лолић, В. 46
Лукић, Т. 7
Луковић, А. 29

Маринковић, К. 7
Маринковић, С. 40, 45, 46, 47
Маричић, М. 8, 9
Матић, Б. 25
Матовић, М. 22
Месарош, Р. 11
Мијатовић, М. 27, 28, 29
Мијић, М. 29
Микшик, М. 21
Милетић, С. 34, 35, 38
Миловановић, Т. 38
Милошевић-Анзуловић, М. 14
Митков, М. 20
Митровић, Н. 38
Момчиловић, Д. 13
Московљевић, М. 38
Мунитлак, Р. 36
Навала, Д. 14
Нешић, Љ. 35, 36
Николић, Д. 30
Николић, С. 43
Нинковић, Р. 8
Нићифоровић, П. 13

Оујири, Ф. 10

Павловић, М. 36
Павловић-Терзић, Љ. 27
Паловски, Б. 31
Палашти, М. 29
Пампух, Р. 5
Петриц, Б. 14
Петриц, Н. 14
Пецов, Г. 5
Пешев, А. 31
Пилц, З. 43
Половина, М. 46
Поповић, В. 18
Поповић, Р. 16
Продановић, Р. 36
Пунек, Б. 17

Digitized by Google

Рабреновић, М. 47
Радек, В. 7
Радовић, Л. 24, 43, 44
Радовановић, Д. 8
Рајковић, Н. 18, 19
Рашковић, В. 45
Ристић, М. М. 5
Рожај-Брвар, А. 40
Рокнић, Р. 43
Ружичка, М. 38

Савић, А. В. 12
Самарџија, М. 38
Сапунов, П. 31
Селаковић, О. 11
Симић, М. 11
Срзић, С. 12
Ставрић, З. 22
Стамболијев, Х. 36
Стаменковић, И. 19
Станек, Ј. 23
Станишић, С. 15
Станковић, Ј. 38
Стевановић, С. 44
Стевић, С. 44
Стефановић, М. 38
Стефановић, Р. 19
Стојадиновић, В. 18
Стојановић, Г. 15
Сушник, Д. 41

Тасић, Ж. 26
Теодосијевић, Ј. 38

Теофиловић, Д. 17
Терењи, Г. 16
Терењи, О. 23
Терлецки-Баришевић, А. 43
Тецилазић-Стевановић, М. 8, 9, 11, 27, 30, 41
Ткалчец, Е. 23
Тодоровић, А. 16
Тодоровић, М. 24, 26, 27, 28
Тончић, Д. 34
Трифуновић, Д. 38
Тронтељ, М. 40, 41
Трунић, Ј. 19

Ћеранић, Т. 7
Ћирковић, И. 44
Ћосић, М. 14

Фридрих, Ф. 41
Ферић, Т. 33

Хаврда, Ј. 10
Хајдуковић, Н. 28
Ханикиж, В. 21
Холц, Ј. 42
Хрма, П. 10

Цветковић, Љ. 30
Церовић, Д. 27

Чавчић, Е. 11

Шкорли, С. 42
Шарц-Лаходни, О. 7

Digitized by Google

Digitized by Google

1st YUGOSLAV SYMPOSIUM ON CERAMICS

ABSTRACTS OF PAPERS

Digitized by Google

Digitized by Google

PLENARY LECTURES

1. MECHANICAL PROPERTIES OF CERAMIC MATERIALS, NEW TRENDS IN DEVELOPMENT OF CERAMIC MATERIALS

R. Pampuch

Institut Inzynierii Materialowey-Akademia Gorniczo Hutnicza Krakow, Poland

No abstract received

2. SCIENCE OF SINTERING AND DEVELOPMENT OF MODERN MATERIALS

Momčilo M. Ristić,

Center for Multidisciplinary Studies, Belgrade University, and Institute of Technical Sciences of SASA, Belgrade

Science of sintering as a multidisciplinary science is closely linked with development both of modern physics and physical chemistry of the solid state. The fact is, however, that nowadays, almost all the phenomena occurring in this branch of science are explained by atomic views on the structure of matter. It has been only recently that the very sintering process is analysed from the point of view of the electronic structure of matter. A wide range of characteristics of the sintering process enables a number of modern materials to be sintered: these materials are characterized by specific properties without of which, it would be impossible to imagine the development of modern technology at all.

3. PHASE RELATIONS AND CRYSTAL CHEMISTRY IN NITROGEN CERAMICS

G. Petzow and J. Weiss

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, W. Germany

Si_3N_4 can only be densified with sintering additives for which normally oxides are used. In order to understand the phase composition and fabrication parameters of such a material the knowledge of the phase relations in these nitride-oxide systems is essential. The phase relations of the various systems with Si_3N_4

Digitized by Google

are discussed and correlated with the mechanical properties. Furthermore the composition and structure of intermediate phases in such systems are to be considered. As far as possible general features for the existence and structures of such compounds are outlined.

4. SIGNIFICANCE OF CERAMIC MICROSTRUCTURE IN ELECTRONIC CERAMICS

D. Kolar

Chemistry Department and Jožef Stefan Institute, Ljubljana University, Ljubljana

In manufacturing of classical ceramics, high mechanical strength is of prime importance. Relevant microstructure characteristics are low porosity and homogeneity. Contemporary technical ceramics for electronics should exhibit besides mechanical strength the expected electrical and magnetic properties as well. Optimal properties depend on complex ceramic microstructure and are influenced by grain size and size distribution, amount and location of pores and distribution of various phases present. Lately, the importance of grain boundaries is also taken into account, especially in semiconducting ceramics. Relevance of ceramic microstructure in determining the electrical and magnetic properties resulted in numerous experimental and theoretical studies which enable better understanding and control of microstructure development during sintering. Present review is concerned with microstructural characteristics of piezoelectric, ferromagnetic, ferroelectric and semiconducting ceramic materials. Significance of microstructures is explained on the basis of underlaying physical explanation of electrical and magnetic phenomena. Basic principles governing development of desired microstructures are shortly reviewed.

5. PROPERTIES OF GLASS SURFACES ACCORDING TO THE ADSORPTION OF WATER VAPOUR AT DIFFERENT TEMPERATURES

L. Žagar

Institut für Gesteinshüttenkunde, Aachen, W. Germany

No abstract received

Digitized by Google

SECTION I. RAW MATERIALS

K-I-1. COMPARATIVE STUDY OF HYDROTHERMAL PHASE CHANGES IN THE SYSTEM Al_2O_3-SiO_2-H_2O

D. Došen-Šver and O. Šarc-Lahodny

Faculty of Technology and Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb, Zagreb

In this work the influence of the temperature and the corresponding staurated water vapor pressure, the starting materials and mineralizers, on the synthesis of kaolin in hydrothermal conditions have been investigated. The hydrothermal phase equilibrium relationship in the system Al_2O_3-SiO_2-H_2O has been studied by many authors, but the ratio of the physico-chemical conditions in the synthesis of kaolin has been not completely determined. In our experiments as a starting material in the synthesis of kaolin a mixture of amorphous silica and gibbsite, allophane and different aluminum hydroxides was used. As mineralizers sufluric acid, ethylenediaminetetraacetic acid and oxalic acid at pH=3.5 were also used. The system has been investigated at temperatures of 473K and 513K and corresponding water vapor pressures. The transformation gibbsite-boehmite-kaolinite and the change of an amorphous into a crystalline phase by the ratio $SiO_2/Al_2O_3=2:1$ of the starting materials have been followed by X-ray diffraction and IR-absorption measurements.

K-I-2. THE INFLUENCE OF Li^+, Na^+ AND K^+ IONS ON THE COMPOSITION OF THE UNIT CELL OF Y ZEOLITE CALCINED AT 673 K

T. Ćeranić, V. Radak and T. Lukić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The thermal treatment of NH_4^+Y at 673 K leads to the displacement of aluminium from the framework to a cationic site. Zeolite samples modified in such a way have been exchanged with Li^+, Na^+ and K^+ and it was found that these ions have a different extent of exchange and show a different influence on the composition of the unit cell.

Digitized by Google

K-I-3. PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF NH_4Y ZEOLITE CALCINED AT 873 K

T. Ćeranić, V. Radak, K. Marinković and T. Lukić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Samples with a different extent of ammonium exchanged zeolite Y after being calcined at 873 K have been investigated in the present work. Based on the chemical composition and IR spectra the conclusion was made that samples with a higher NH_4^+ ion content become amorphous after being exposed to a temperature of 873 K.

K-I-4. DETERMINATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES IN THE SYSTEM CLAY-WATER BY THE ISOTONIC METHOD

R. Ninković and D. Radovanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

For the determination of thermodynamic properties in the system clay-water it is necessary to know the equilibrium water vapor pressure under the given conditions. In this article the isotonic method is proposed for water vapor measurements. Construction of the apparatus, measurement procedure and treatment of results are given. As reference solutions there are proposed water solutions of: sulfuric acid, sodium chloride, potassium chloride, calcium chloride, and others dependent from the values of vapor pressures and temperatures.

K-I-5. THE THERMODYNAMICS OF THE ION EXCHANGE REACTION IN THE BIIONIC (Ca, Na) FORM OF MONTMORILLONITE

M. Maričić and M. Tecilazić-Stevanović

Chamotte Mines and Industry, Arandjelovac, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The aim of this paper was to contribute to the knowledge of the quantitative formulation of the ion exchange in clays. The equilibrium was studied at a temperature of 13°C and in an isoequivalent mixture of the solutions $CaCl_2$ and NaCl and montmorillonite „Jelenkovac", the fraction of which was below 2 micrometers. The results obtained for the standard free energy of the Ca-Na exchange by the application of the Gapon equation ($\Delta G^{0\,Na}_{Ca} = 11401$ J/mol) and the method by which the standard free energy is determined by the „real" equilibrium constant ($\Delta G^{\circ\,Na}_{Ca} = 11263$ J/mol showed good agreement. The latter method, while determining the „real" equilibrium constant, also includes the ion activity coefficient of the clay obtained from the data on the thickness of the interlayer region in the montmorillonite structure as well as the thickness of the basic montmorillonite layer itself.

Digitized by Google

K-I-6. THE SELECTIVITY COEFFICIENT OF THE ION EXCHANGE REACTION IN THE MONTMORILLONITE „JELENKOVAC"

M. Maričić, M. Tecilazić-Stevanović, Lj. Kostić-Gvozdenović and T. Janaćković

Chamotte Mines and Industry, Arandjelovac, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The subject of this paper was the equilibrium study of the ion exchange reaction in the heteroionic montmorillonite — $CaCl_2$ — NaCl system at 13°C. The starting experimental material was montmorillonite obtained from „Jelenkovac" bentonite. The equilibrium diagram shows that the exchange of Ca — Na is favoured in respect to Ca. The selectivity coefficient amounts to $K_{sCa}^{Na}=0.059$, which is in good agreement with the distribution coefficient obtained by the application of the Mass Action Law, i.e. $K_{sCa}^{Na}=0.046$. The selectivity coefficient according to the Gapon equation differs from the two previously mentioned ($K_{sCa}^{Na}=$ $=0.0083$), thus confirming that, by heteroionic exchange, there is no reliable way of establishing an ion exchange quantitative formulation. The selectivity coefficients of Al—Na, Mg—Na, K—Na, and Ca—Na exchanges are in conformity with the Hoffmeister series except that it is harder to exchange Mg than Ca from „Jelenkovac" montmorillonite. Apart from its theoretical importance, this phenomenon is also of practical importance in the industrial bentonite natrification process.

K-I-7. A CONTRIBUTION TO THE KNOWLEDGE OF MONTMORILLONITE BEHAVIOUR IN THE H — FORM

M. Maričić, M. Tecilazić-Stevanović, Lj. Kostić-Gvozdenović and T. Janaćković

Chamotte Mines and Industry, Arandelovac, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The results obtained in the preparation of the homoionic calcium and sodium forms of montmorillonite by the standard ion exchange resin technique were anomalous. The starting experimental material was the montmorillonite separated from „Jelenkovac" bentonite found in the Zaplanje region of the Socialist Republic of Serbia. The fraction of the material was below 2 micrometers and the ion exchange resin used was „Dowex — 50" in the H — form. The application of this method involved previous preparation of the H — form of a clay by first passing the clay suspension through a column with an H — form exchanger and then neutralizing it with the hydroxides of the wanted cations. Beside the exchangeable Ca and Na ions, the results also showed the presence of aluminum in the exchangeable position with a simultaneous increase of the cation exchange capacity. This points out that during the treatment of montmorillonite with the H — resin (pH=3.6) the aluminum from the crystal structure has moved to the exchangeable position, which is in support of the statement that the monmorillonite H — form is unstable.

Digitized by Google

K-I-8. THE MONTMORILLONITE STRUCTURAL CHANGES IN THE PRESENCE OF SPARINGLY SOLUBLE MAGNESIUM SALTS UNDER ALKALINE CONDITIONS

M. Tecilazić-Stevanović, T. Janaćković and Lj. Kostić-Gvozdenović

Faculty of Technology, Belgrade University, Belgrade

It was shown that montmorillonite in the presence of magnesium hydroxy-carbonate at pH=9, transforms into pseudochlorite. As a starting material for experiments, two samples of montmorillonite were used. They were obtained from Wyoming and Jelenkovac (Yugoslavia) bentonite, the fractions below 2 μm. Structural changes were observed. In the c-direction the dimension of unit cell was increased. After heat treatment up to 500°C, an increased interlayer distance was still present. The formation of hydroxy-magnesium interlayers in the mont-morillonite structure was assumed. X-ray and infrared analysis were used.

K-I-9. LOCAL SOURCES OF KAOLIN PRODUCTION IN YUGOSLAVIA

K. Eugelthaler and M. Gajić

Institute of Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Belgrade

The world situation in the production of kaolin as well as modern methods used in kaolin dressing industries are mentioned. Yugoslavia importing kaolin up to now, can produce its own kaolin from deposits of kaolinized granites, dacites, and gabros, utilizing these progressive methods. Local deposits which can be taken into consideration are the deposits Bare, Bratunac, Bujanovac, Karačevo, Motajica, Novo Konjsko near Đevđelija, Bela Reka, and Mesići. Each deposit is discussed separately and the results obtained up to now are presented. These results clearly show show that production of kaolin in Yugoslavia is not only possible but also feasible if a complex dressing of crude raw materials is taken into account.

K-I-10. DIFFUSION OF WATER IN SATURATED CERAMIC BODIES

J. Havrda, P. Hrma and F. Oujiri

Institute of Chemical Technology, Prague, Czechoslovakia

Diffusion coefficients of water in saturated ceramic bodies were determined (1) by the diffusion couple method and (2) by the method of quasi-stationary drying (with uniform temperature throughout the entire body, the same in each measurement). The two couple parts were either (1a) both saturated or (1b) one saturated and unsaturated the other. Diffusion coefficients from drying experiments were determined either (2a) from drying rate or (2b) from water content distribution inside the body. It has been concluded that the diffusion coefficient of water in a saturated ceramic body is independent of its water content even in the case when the other part of the couple is unsaturated. The same values of diffusion coefficient were obtained by the methods (1b), (2a) and (2b). On the other hand, the value of diffusion coefficient determined by the method (1a)(both

Digitized by Google

parts unsaturated) was approximately one order of magnitude lower (at the same temperature) than those determined by the other methods. This difference is likely due to water transfer acceleration induced by capillary forces operating at the boundary betwen a saturated body and the ambient atmosphere or betwen a saturated body and an unsaturated one.

K-I-11. A NEW ASPECT OF USE OF YUGOSLAV NONMETAL RAW MATERIALS

N. Jovanović O. Selaković, M. Jovanović and E. Čavčić

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, and Naftagas Refinery, Pančevo

By using the physical and chemical methods of analysis a series of Yugoslav nonmetal raw materials on the basis of aluminosilicates, has been investigated. It was estabilished that certain of the investigated natural clays, previously thermally activated, can be successfully used as adsorbents in some petroleum industry processes.

K-I-12. CORRELATION OF THE SORPTION HUMIDITY WITH OTHER CHARACTERISTICS OF CLAYS

R. Mesaroš

Civil Engineering Faculty, Novi Sad University, Subotica

The determination of the quantity of sorption humidity, clay minerals, quantity of the 2 μm and 10 μm fraction, the ion exchange capacity, linear shrinking during drying and the bending strength of 31 samples of brick clays were carried out. The results of the examination show, that from the value of the sorption humidity the percentile quantity of clay minerals can be calculated with satisfactory accuracy for practical purposes. Besides, the ceramic characteristics of clays show a direct dependence on the quantity of sorption humidity.

K-I-13. DEPENDENCE OF ALKALI TREATMENT OF BENTONITE CLAYS ON THE PORTION OF Ca^{2+} AS AN EXCHANGEABLE CATION

M. Tecilazić-Stevanović, T. Janaćković and Lj. Kostić-Gvozdenović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The quantity and nature of exchangeable cations were established in bentonite clays in order to choose the best way of their natrification. It was shown that in bentonite clays from the regions of Zaplanje and Vlasotince the exchangeable cations exist in a series: $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^{+} > K^{+}$ (more than 50% are Ca^{2+}-cations). Two homoionic and four heteorionic forms of this bentonite were obtained by adding the solutions: 1N $CaCl_2$ and 1 N NaCl in different proportions (5 : 0,

Digitized by Google

3 : 2, 2.5 : 2.5, 2 : 3, 1 : 4 and 0 : 5 respectively) which were then natrificated with 5% Na_2CO_3. The quantity of Na ions is determined in the natrificated samples. In that way the effect of natrification was followed in dependence of the relationship of the $Na^+ : Ca^{2+}$ exchangable ions. The obtained results showed that an unfavoured equilibrium of exchange is established in relation to Na^+ ions. The effect of natrification is then much better by increasing the portion of Na^+ ions in montmorillonite. This is proved by the change of the viscosity of the bi- and homo-ionic forms of bentonite before and after natrification. The results of this investigation acquired industrial importance in introducting the new two stages method of natrification of bentonites from the region of Zaplanje and Vlasotince.

K-I-14. CHANGE OF SORPTION AND FILTRATION PROPERTIES OF BENTONITE CLAYS AFTER CHEMICAL AND HEAT TREATMENT

Lj. Knežević and O. Janković

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade-Vinča

The change of sorption and filtration properties of bentonite clays aftei treatment with acids, alkalis, salt solutions nad heating were examined.The cond - tions of clay modification in order to obtain the sorbents for the removal of radio nuclides from liquid wastes were determined.

K-I-15. APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY FOR IDENTIFICATION OF CLAYS AND ALLIED MINERALS

D. Dmitrašinović and S. Srzić

IRCE — Energoinvest, Sarajevo

An infrared spectrophotometer was used for identification of kaolins, clays and feldspars. The wave lengths used were 2.5—40 μm (wave numbers 4000—250 cm^{-1}). By a comparative analysis of the spectra of the examined minerals it was observed that, in the case of kaolin, the absorption peaks in the range of 3600—3700 cm^{-1} refer to OH group vibrations. In the case of well crystallized clays these peaks are more intense than in the case of less crystalline clays. Si-O group vibrations show a broad absorption band at about 1030 cm^{-1}, and the associated peaks refer to Al-(OH) vibrations which also appear at 4670 cm^{-1}. Examinations of quartz have confirmed a characteristic absorption at 1172 and 1082 cm^{-1} and a double peak at 798—780 cm^{-1} (which is indicative of quartz), thus distinguishing it from cristobalite, which has only one peak at 794 cm^{-1}. The identification of particular types of feldspars is somewhat more difficult, because of their similar structures. The infrared method is very convenient for a fast identification and optimal selection of raw materials needed in the ceramic industry.

Digitized by Google

K-I-16. PRODUCTION OF KAOLIN FROM THE FLOTATION PLANT OF QUARTZ SAND OF THE DEPOSIT DONJA BELA REKA NEAR BOR AND ITS FURTHER VALORIZATION

A. V. Savić and Ž. D. Živković

The Communal Assembly, Bor, and Technical Faculty, Bor

Experimental results of the treatment of talling after the flotation of quartz from the deposit Donja Bela Reka near Bor in order to obtain kaolin are presented. Also, the possibilities for its further valorization were discuassed. By the treatment of these materials by hydrocyclone we obtained kaolin with an Al_2O_3 content of more than 30% which is a very interesting raw material for the ceramic industry. The existing plant has a production of kaolin of about 12,000 ton/yr and the planned plant will be of a capacity of about 27,000 ton/yr.

K-I-17. POSSIBILITY OF UTILIZATION OF REIK KOLUBARA's COLLIERY WASTES IN BRICKMAKING

P. Nićiforović, O. Janjić and D. Momčilović

Institute for Testing of materials, Belgrade

Characteristics are presented of raw materials — two types of colliery wastes, power plant's fly-ash and clay, used in research of possibility for production of lightened bricks. Data about their mechanical and thermal properties are given.

Digitized by Google

SECTION II. REFRACTORY MATERIALS

K-II-1. STUDY OF SINTERING OF MAGNESIUM OXIDE OBTAINED FROM SEA WATER

B. Petric, N. Petric, N. Bogdanić and M. Mirošević-Anzulović

Faculty of Chemical Engineering, Split and „Dalmacija" Factory, Dugi Rat

In the course of this study the sintering of MgO has been examined, under various conditions of the process. The experiments were done on various series of samples of MgO p. a. and MgO obtained from sea water by means of non-stoichiometric and pre-stoichiometric precipitation, dolomite lime taken as the precipitator. The influence of the pressure used while obtaining pressed-out samples and at the same time the inflenence of the way of precipitation of MgO from sea water on the obtained product's qualities was established. This was done by means of examining the density of the sintered samples, their porosity, microscopic and electronic scanning microscope examinations.

Mathematical formulae of the interdependence of the pressing pressure and the density of the product were found, and they agree very well with the experimental values. Formulae of the dependance in the metioned series ($\Delta V/V = k \cdot t^{\alpha}$), with the aim of defining the mechanism of pore shrinkage. Experimental data were processed by a computer.

K-II-2. CHROMIC ORE OF HIGH Al_2O_3 CONTENT AS A REFRACTORY MATERIAL

M. Ćosić and D. Navala

Institute of Metallurgy, Sisak

Results of a study of properties of a refractory chromic ore, containing a high portion of Al_2O_3, are given. The chemical and phase compositions as well as the fraction and distribution of the contained phases are reported. The primary (main) phase, amounting to about 90%, represents chromepicotite [$(Mg,Fe)(Cr,Al)_2O_4$], homogeneously impregnated by thin mineral veins of serpentine, olivine, chlorite, Ca-silicate and other minerals. The stability of spinel-structured chrome-picotite upon heating was confirmed using the x-ray diffraction method. Thermal reactions (as found for ore pieces at heated with 1600°C) of the secondary phases and at the vein boundaries with the primary phase, were studid „in situ" using electron scanning microprobe equipment.

Digitized by Google

K-II-3. POSSIBILITY OF USING THE TEST RESULTS OF THE VOLUMETRIC MASS OF GRAINED MATERIALS OBTAINED BY VARIOUS METHODS

S. Stanišić and M. Kosovac
Magnohrom Institute, Kraljevo

A number of methods of defining the volumetric mass of grained materials requires specific work conditions which are difficult to obtain particularly in routine testings. Because of that the methods representing a compromise between simplicity and exactness are mostly used in practice. The testings of grained and raw materials were done using the method DIN 51065, March 1964, and the method of grain varnishing. The analyses have shown that the values obtained by the varnishing method for the same material were lower than the results obtained by the use of mercury. It was found that this difference is not the result of the way of preparing the „laboratory" sample. Using the same way of preparation the character of difference remains, but the absolute values are considerably lower. This was found to be the result of a systematic error of the methods applied.

K-II-4. INFLUENCE OF THE CHEMICAL BINDER TYPE ON THE PHYSICAL, MECHANICAL AND OTHER PROPERTIES OF CHEMICALLY BONDED MAGNESITE BRICKS

G. Stojanović and Lj. Vulićević
Magnohrom Institute, Kraljevo, and Junior Technical School, Arandelovac

The compared behaviours of chemically bonded and fired magnesite bricks in application revealed the possibility of using chemically bonded bricks in a series of heating units that are traditionally lined with fired magnesite bricks. Having in mind the world energy situation, we considered it useful to activate the research on an expanded application scope of chemically bonded bricks. In this respect and on the basis of comprehensive examinations comprised by the research programme of chemically bonded products, we have chosen a mixture on which a number of examinations were performed using the selected binders, such as: the inorganic binder $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, inorgani cphosphate-based binders ,and the organic lignine--sulphonate based binder. Simultaneous testings were made on samples having the mentioned binders in order to come to conclusions about chdmical, physical, mechanical and other structural changes in heating the samples up to working temperatures. The test results give the necessary parameters enabling the selection of conditions of installation and the first heating of the lining, to achieve the formation of optimum structure and other physical and chemical properties of the installed bricks, thus attaining the main aim: energy saving on the pre-firing of bricks.

Digitized by Google

K-II-5. THE INFLUENCE OF CHEMICAL CORROSION AND MECHANICAL STRESS ON STRUCTURAL CHANGES OF BASIC REFRACTORY BRICKS FOR THE CEMENT INDUSTRY

Lj. Vulićević, N. Dukić, V. Živković and A. Todorović

Junior Technical School, Arandelovac, and Magnohrom Refractories, Kraljevo

To define mineralogical and textural characteristics providing the necessary mechanical and thermal properties of basic refractory bricks an extensive examination of the M-VPA brick grade and installed in the firing zone of a cement kiln were performed. After exploitation the bricks of the mentioned quality were tested to define the structural changes affected by chemical corrosion and thermo-mechnical stress under working conditions. A set of laboratory examinations adapted to plant conditions were performed at the same time on M-VPA bricks as well as on one of the new grades covered by the research work. This new grade by its chemical and mineralogical properties of the binding base corresponds to clinker material. The results have shown the possibility of slowing down changes of the microstructural and thermo-mechanical properties during exploitation, which is the main cause of the destruction of these products in cement kilns.

K-II-6. DESITY INCREASE OF MAGNESITE-CHROME AND CHROME-MAGNESITE BRICKS

N. Dukić, R. Jarić and R. Popović

Magnohrom Refractories, Institute, Kraljevo

New technologies in steel production as well as the increased capacity of cement rotary kilns have imposed during the last few years upon the manufacturers of refractories new requirements in the quality of chrome containing bricks. Higher resistance of the material to slag attacks and a longer lining life of heating units have been achieved by increased density or decreased porosity. There are different ways to achieve higher density of refractories. In the Magnohrom Industry, the testings have shown that the density of refractories could be attained by: (a) decreased medium class content of D.B. magnesite and chrome ore in the composite, (b) controlled content of unground D.B. magnesite grain in mixtures for chrome containing bricks, (c) added surface active substances reducing internal friction on semi dry pressing. In this report the test results and the results obtained by their application in the production process are given.

K-II-7. THE PROBLEM OF MAGNESITE REFRACTORIES IN THE HUNGARIAN GLASS INDUSTRY

G. Tereenyi

Magnesite Industry, Budapest

In Hungary magnesite refractory materials have been used in checkers of the glass industry since 1960. In the first period favourable results were achieved

Digitized by Google

but since 1972—75 the durability of magnesite bricks kept falling back fast, and instead of acquiring cycle periods of 1—2 years they reached 3—4 months, only. The report demonstrates the qualities and durability of Hungarian and imported materials. In order to examine the cause of the quick crash dust samples were taken from the waste gas in the area above the checkers. It was determined that the composition of the loose dust differs from the material adhering to the brick surface. The intensive operation of Hungarian glass furnaces and the application of fine-grained sand, results in the increase of dust containing 70—80 per cent SiO_2.The high working temperature at the top of the checkers affects the reaction between the brick material and the SiO_2 of the dust particles in which forsterite is formed and checker bricks disintegrate. The report describes the results of the developing of new types of refractories and the perspectives of basic refractories in the glass furnaces checkers area.

K-II-8. MAGNESIUM — FERRITE MATERIAL FOR CORES OF ELECTRIC STORAGE HEATERS

I. Erić, D. Teofilović and Lj. Vulićević

Institute for Technology of Nuclear and other Mineral Raw Materials, Belgrade, Magnohrom Institute, Kraljevo and Junior Technical School, Arandelovac

To increase the storing ability of ceramic cores in storage heaters, together with price reduction, the possibility of replacing the deadburned magnesite by a lower cost material was studied. In order to attain the total increase of apparent density, bulk density of bricks was increased by introducing a high density „forge material". Testings of a series of composites enabled to establish the optimum composition and other parameters necessary to obtain bricks which by their properties compete with the existing magnesite and magnesite — dunite bricks for ceramic cores of electric storage heaters.

K-II-9. THE COMPOSITION FACTORS AFFECTING THE PROPERTIES AND THE CERAMIC BONDING DEGREE IN LOW-TEMPERATURE REFRACTORY CONCRETE

D. Bujak and B. Punek

Jugokeramika Institute, Zagreb, and Zagorka, Bedekovčina

Due to a loss of the mechanical properties of refractory concerte at working temperatures from 900° to 1000°C, there arieses the problem of fast ruining of cart walls in tunnel furnaces for production of firing bricks, wall and floor tiles. The effect of certain additions to the refractory concerete on the improvements of mechanical properties and the formation of caeramic bonding has been investigated in the temperature region from 900° to 1000°C.

Digitized by Google

K-II-10. CHEMICALLY BONDED BRICKS

V. Stojadinović

Šamot, Arandelovac

New technical and technological solutions, as well as more intensive use of thermal aggregates, impose the need for developing refractories with better characteristics. Chemically bonded bricks are one of these modern solutions. High-alumina bricks containing alumina, synthetic mullite and bauxite were investigated. The survey of the chemical mechanism of initial bonding, the reaction course under the influence of heat were given, as well as the application of phosphate — bonded refractory bricks.

K-II-11. HIGH-ALUMINA BRICKS FOR CASTING LADLES IN STEEL PLANTS

N. Rajković

Šamot, Arandelovac

A review of the technological properties of high-alumina ladle bricks (the Al_2O_3 content is higher than 70%) is given, as well as an analysis of these materials in comparison to imported high-alumina bricks, used for the same purpose. Besides the characteristic properties, that are the guaranteed parameters for these materials, additional investigations were performed in order to obtain a comparative quality estimation of the conditions of the lining contact with molten metal and slag, at elevated temperatures. Practical tests of high-alumina bricks were performed, also, at working conditions in a domestic steel plant. The complete investigation shows an evident difference between fire-clay and high-alumina bricks, in the sense of undoubted advantages of using the higher quality material for ladle lining. It was concluded, also, that we have reached the quality of imported bricks, now being in use in some of our steel plants.

K-II-12. SOME PARAMETERS OF LIGHT REFRACTORIES PRODUCTION

M. Vlajić, M. Joksić and V. Popović

Pedagoško-tehnički fakultet, Čačak, and

Industrija termotehničkih uredaja i montaža Cer, Čačak

The basic steps of the process for the production of alumina-based light refractories by the foam method were investigated. The process includes two-phase and three-phase (mineralized) foam formation, drying of the mineralized foam and burning. The two-phase foam was obtained by stiring a glue colophony emulsion. The influence of the initial components concentration and stirring time on both the foam volume and stability was investigated. The dependence of the mineralized foam properties on the two-phase foam density, slurry characteristics and the foam/slurry ratio was studied as well. The stability of the mineralized foam is increased by some additions. For the mineralized foam drying a particular proce-

Digitized by Google

dure was established, while burning conditions remained as usual. Depending on the process, the porosity of the sintered samples amounts to 60—85%, and the cold crushing strength between a and 10 MN/m².

K-II-13. ALUMINOSILICATE BRICKS WITH BULK DENSITY OF 800 kg m^{-3}, PRODUCED BY „BURN OUT ADDITIVES" PROCEDURE

J. Trunić, I. Stamenković and R. Stefanović

Šamot, Arandelovac, and The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

Due to the general trend of rationalization of heat consumption in metallurgy, machinery industry, building materials production and other high temperature technologies, the use of heat insulation materials gained a most important role. The concerned production and research activities directed a efforts towards the broadening of the quality range of heat insulating products. Starting with the normally used raw materials the production technology of aluminosilicate bricks, having a nominal bulk density of 800 kg m^{-3}, was developed. According to the complex charcterization of final products the reliability of technological parameters on the industrial conditions have been demonstrated successfully. The produced bricks showed the following typical characteristics: bulk density 750—850 kg m^{-3}, compressive strenght 2740—4210 kPa, service temperature 1250°C etc

K-II-14. DEVELOPMENT OF THE POURING TUBES MANUFACTURING TECHNOLOGY

M. Gašić, D. Kićević and N. Rajković

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, and Šamot, Arandelovac

In order to establish the technological procedure for manufacturing pouring tubes on the basis of electrofused SiO_2, methods for preparing thick suspensions in water (slips) were first worked out. The one-step method (wet milling of crushed electrofused SiO_2 with additional stabilization) for slip preparation was chosen. The control and stability of the slip properties were established. Parameters of slip casting into plaster moulds were determined. The analysis of the drying and firing process was used for the determination of optimal drying and firing conditions. The first obtained prototypes of pouring tubes show good characteristics concerning density, X-ray structure, porosity and compressive strength, as well as firing behaviour.

Digitized by Google

K-II-15. EFFECT OF THERMAL TREATMENT ON THE MICROSTRUCTURE OF NICKEL BASE PM SUPERALLOYS

M. Mitkov

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

Supperalloys form a class of high strength materials which, due to several hardening mechanisms, yield excellent mechanical and corrosion properties at elevated temperatures. The microstructure and properties of complex superalloys are dependent on the presence of several metastable phases. These metastable phases have a tendency to approach the equilibrium state at high temperatures. The phase instability affects the change of alloy properties due to the thermal treatment. Three commercial powders (APK-1, APK-4 and APK-7) have been characterized, hot pressed and heat treated.

Digitized by Google

K-III-1. TEMPERATURE DISTRIBUTION IN PORCELAIN BODY DURING FIRING

V. Hanykýř and M. Mikšík

Institute of Chemical Technology, Prague, Czechoslovakia

The temperature distribution in a linearly heated cylindrical porcelain body has been studied. Four stages of firing were observed when the body was heated to 1000°C: 1) initial stage of heating, 2) steady temperature profile stage, 3) deformed temperature profile stage, 4) stage of forming new parabolic profile. The thermal diffusivity a [m^2s^{-1}] of the used material can be calculated from the temperature distribution in the second stage of the firing from the equation

$$a = \frac{v \cdot r^2}{\Delta t} 0{,}333$$

where v — constant rate of heating [Ks^{-1}], r — cylinder diameter [m], Δt — temperature difference between the surface and center of the cylinder [K]. The value $a=(4.37+0.15)\cdot 10^{-3}$ [m^2s^{-1}] of the studied material was found in the temperature interval from 250°C until the beginning of dehydroxylation. The temperature distribution in the stages 2, 3, 4 can be described by an equation

$$t = a + bx + cx^2$$

where t — temperature, x — distance from the centre of the cylinder, a, b, c — constants. The average temperature t_s[°C] was calculated from the above metioned equation. The thermal stress σ(PA] on the surface of the sample may be calculated from the following equation

$$\sigma = \frac{E \cdot \alpha}{(1-\mu)} (t_p - t_s)$$

where E — Young's modulus of elasticity, α — linear expansion coefficient, μ — Poisson's ratio, t_p — the surface temperature, t_s — the average temperature. The critical period of the firing process of a porcelain body was determined from the temperature dependence of the calculated thermal stress.

Digitized by Google

K-III-2. SOME POSSIBILITIES OF COAL APPLICATION IN CERAMICS PRODUCTION

S. Joksimović-Tjapkin

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The basic methods of organization of coal combustion has been described: combustion in a fixed bed, combustion of coal in pulverized form, suspended in an air stream and combustion of crushed coal in a cyclone combustion chamber. The most important characteristics of these modes of combustion are analysed as well as their advantages and shortcomings. The possibility of the use of coal as source of energy in production of ceramic materials has been discussed.

K-III-3. ENERGY BALANCE OF BUILDING CERAMICS SHOPS

V. Kovačević, V. Kopta, M. Matović and M. Jevtić

Yugoslav Construction Centre, Belgrade

Bulding ceramics shops yield as their final product the goods which, in fact, are used in construction as semi-finished products. In this process there appear in the product itself different ratios of masses and volumes, static, seismic, heat and other factors causing different energy consumption in the course of the process by the unit product. The technology of processing and moulding and the technology of dyeing and baking as well as the type of the internal transportation system vary with the available raw materials, choice of energy sources and the selected level of mechanization, all of which result in different energy balances which will be presented through balance sheets. Comparisons will be based on one kilogram of product and will be accompanied by a brief account of their final use in construction. This work is based on data obtained in practice from our shops and the data obtained from literature referring to the results achieved by some building ceramics shops abroad.

K-III-4. NEW KILN FURNITURE AND ITS ROLE IN THE DEVELOPMENT OF PROCELAIN FIRING PROCESSES

Z. Stavrić

Norton, USA

Firing is one of the segments of the manufacturing process that has been under effective research for years, and resulting in sophisticated „firing machines", that dramatically shorten the cycles 3—30 times.This in turn has created a need for conceptually new materials and shapes, which have to respond to extremely accelerated processes of heat transfer. The best available materials and kiln furniture systems for modern kilns are discussed in this paper, as well as likely trends and developments of kiln furniture and ceramic kilns.

Digitized by Google

K-III-5. MODULUS OF RUPTURE FOR SILICIUM CARBIDE PLATES AT HIGH TEMPERATURES

O. Tereenyi

Central Research Institute of the Silicate Industry, Budapest

The modulus of rupture (mor) for clay-bonded SiC plates for fine ceramics has been determined at 900—1400°C. The samples were prepared with 0—15% of clay. The curve mor — temperature for the samples without clay (cristobalite bonded) was flat, its mor at 900°C was practically equal to that at 1400°C. The curves of mor for the samples containing clay from 2 to 15 per cent had maximum values which depended on the amount of clay. At 1400°C the mor of the samples decreased. The more the value of the decrease was the more clay the samples contained. The mor for the same samples was determined after firing them many times. The firings were done in the factory kiln for firing china at 1350°C. After several successive firings the form of curves became more flat and at about 1200°C the mor somewhat increased, and then fell. After the firings the samples contained cristobalite, the amount of which increased depending on the firings.

K-III-6. PROGRESS IN ELECTRIC MELTING OF GLASS

J. Staněk

Institute of Chemical Technology, Prague, Czechoslovakia

The interest in electric melting of glass has increased substantially during the last ten years. This is due not only to the world energy situation but also because of the fact that many new outstanding results have been achieved in this field. The influence of the location and the shape of the electrodes on the shape of the electrical, temperature and power fields has been studied. The importance of the phasing of the sources and electrodes has been observed. New methods of determination the resistances between the electrodes have been found. New methods for modelling the electric melting furnaces have been developed. The corrosion processes of the Mo electrodes and refractory material have been studied. New experience with electric melting of borosilicate, opal, sodium-potassium lead and special glasses has been collected. New furnaces for all electric melting were constructed and are used. The automatic control of melting furnaces has been improved. The advantages of the electric boosting have been confirmed and further improved. Prospects for the development and using of electrical energy for the melting of glass will be discussed. The paper will be completed by a comprehensive list of literature published in last 10 years.

Digitized by Google

K-III-7. CRYSTALLIZATION OF GLASSES BASED ON THE BLAST FURNACE SLAGS

E. Tkalčec and R. Laslo

Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb

Crystallization of glasses with a $CaO : Al_2O_3 : SiO_2 = 2.6 : 1 : 1$ molar ratio prepared by melting of blast furnace slage with the additions of $Al(OH)_3$ and $CaCO_3$ were studied by DTA, XRD and dilatometry. Some glasses were nucleated by adding of 3.4 mol % of titanium dioxide. Anortie was found to be the main crystal phase in the glasses with TiO_2. Both crystallization temperature and thermal expansion coefficient were decreased in the presence of TiO_2. The glasses with, as well as without the nucleating agent did not exhibit bulk crystallization.

K-III-8. INFLUENCE OF ALKALINE EARTH IONS ON THE MIXED ALKALI EFFECT

M. Todorović, L. Radonjić and M. Jančić

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

After studying the mixed alkali effect of sodium and potassium in borate and silicate glasses, the influence of alkaline earth ions on the mixed alkali effect was studied. From the sodium and potassium concentration profiles in the presence of alkaline earth ions (Ca, Mg and Ba), the diffusion coefficients of sodium and potassium were calculated. It was shown that alkaline earth ions further decrease the sodium and potassium diffusion coefficients, regardless of the basic glass network structure.

K-III-9. THE INFLUENCE OF THE THICKNESS OF „PITTSBURGH" SHEET GLASS ON THE STRESS CHANGES IN GLASS

M. Jovanović and N. Blagojević

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The real annealing processes, intended for the reduction of the internal stresses in glass to an acceptable level, depend on the visoc-elastic character of glass and its thermal history. That makes the problem of modeling the annealing schedules rather complex. The important factor in the stress changes is the glass mass; or, in the sheet glass case, its thickness. The influence of the thickness of „Pittsburgh" sheet glass on the stress changes for the thicknesses between 3 and 8 mm was examined and the data obtained were discussed.

Digitized by Google

K-III-10. A METHOD FOR THE QUANTITATIVE RECORDING OF STRESS CHANGES IN GLASS

N. Blagojević and M. Jovanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Standard methods for the quantitative determination of stresses in glass are based on the measurement of the angle of birefringence, the glass specimen being mounted between two crossed polaroids in an optical bench. The discontinual character of this measurement makes the recording of stress changes rather difficult. Some new methods are not commonly accepted because of their complexity. A new photooptical method is proposed, with a photoelement (phototransistor) mounted at the end of the optical bench. The transmitted light intensity is, in that way, transformed into an electrical signal, which is continually recorded as a function of time by a recorder. The representativity and the reproducibility of the method are discussed.

K-III-11. POSSIBILITIES FOR THE REDUCTION OF γ-IRRADIATION INFLUENCE ON THE TRANSMISSION CHARACTERISTICS OF AN OPTICAL GLASS OF GIVEN COMPOSITION

M. Jovanović, N. Blagojević and B. Matić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade and The Serbian Glass Factory, Paraćin

An optical glass containing 70.273% SiO_2; 8.974% B_2O_3; 9.077% Na_2O; 8.388% K_2O and 2.809% BaO was examined, together with the same glass enriched in CeO_2 and $Ce(SO_4)_2$ respectively, during the melting process. The aim of these additions was the reduction of the γ-irradiation influence on the transmission characteristics. Spectral transmission measurements were performed for all the specimens, the wavelengths being between 34 and 80 nm. After the specimens were irradiated in the Boris Kidrič Institute, Vinča, with $1.22\ 10^5$ r for 1 hour, the spectral transmission measurement was repeated after given time periods. Obtained data are discussed.

K-III-12. DETERMINATION OF OPTIMAL DRAWING CONDITIONS OF HOLLOW FIBRES HAVING DEFINED WALL THICKNESSES

R. Aleksić and M. Jančić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Optimal conditions for drawing of hollow fibres with defined wall thicknesses are determined. A mathemetical model is presented which defines the change of the fibre openings depending on the experimental conditions of drawing. By a numerical treatment of the model, the optimal conditions are determined.

Digitized by Google

K-II-13. ANALYTICAL DEPENDENCE DETERMINATION OF HOLLOW GLASS FIBRE DIAMETER AS A FUNCTION OF THE DRAWING CONDITIONS

R. Aleksić and M. Jančić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Starting from the experimental results for hollow glass drawing, made from model glass, using mathematical statistical methods, the regression dependence of the hollow glass fibre diameter as a function of the drawing conditions was determined: the hollow glass fibre diameter, the moving rate in the furnace, the drawing temperature, and the drawing rate of the hollow glass fibre.

K-III-14. INFLUENCE OF RAPID COOLING ON THE STRENGTH OF ELECTRO PORCELAIN

Ž. Tasić and Ć. Jelačić

Factory of Electroporcelain „Lukavica", and Faculty of Technology, Tuzla University, Tuzla

In the case of a tempered glass, residual compressive stresses are induced on the surface by heating the glass to nearly the softening point and then quickly cooling the surface. So an applied tensile stress must overcome this residual compression before the surface is brought to tension where failure occurs. As the porcelain body is composed of a glassy phase and of different crystaline phases (mullite, quartz, etc.) it is possible to obtain a similar effect by rapid cooling of the body. It can be done by quick withdrawing from the furnace or by blasting air into the furnace. The mechanical strength measured by sticks of V 75 mm, as well as of electrical insulators od ⌀ 75 mm is after such a treatment improved a little, in some cases for 15—20% in other cases it remains practically unchanged. These experiments show that rapid cooling of the treated insulators is quite safe.

K-III-15. INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF FELDSPAR ON SOME PROPERTIES OF ELECTROPORCELAIN

D. Izvonar and M. Todorović

Electroporcelain Industry, Arandelovac

The properties of porcelain depend to a large extent on the properties and quantity of the glass phase composed mainly of feldspar, which is one of the basic components of all porcelain masses. Experimental research in this work studies the dependence of the physico-mechanical and dielectrical properties of porcelain

Digitized by Google

on the chemical or mineral composition of its feldspar component. All these investigations were performed at different temperatures on four porcelain masses whereby only the ratio of K_2O to Na_2O was changed while all the other parameters were kept constant. The material used was represented by fairly pure potassium feldspar from Prilep and pure sodium feldspar from Strumica. Their ratio was also taken into consideration.

K-III-16. DETERMINATION OF THE OPTIMAL DRYING CONDITIONS OF CARMIC CLAYS BY STUDYING THE KINETICS OF THE DRYING OPERATION

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

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

The determination of the optimal drying conditions for two ceramic clays was considered. The suggested optimum regime of drying with a constant flow rate of the desiccating medium was characterized by the dry thermometer temperature, the relative humidity of the desiccating medium or the wet thermometer temperature, and the minimum drying time. The kinetic study of the drying operation of clays consisted of a detailed analysis of the drying course in function of the drying regime given in advance. The kinetic analysis was performed at isothermal conditions.

K-III-17. MATHEMATICAL MODELING OF THE CLAY DRYING OPERATION BY THE APPLICATION OF A MULTIFACTOR EXPERIMENT

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

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

The dependence of the equilibrium clay moisture of Valjevska Kamenica on the relative humidity and temperature of the drying agent was the object of this work. A recircular dryer was used which allowed air temperature regulation between 20 and 70°C as well as the regulation of the relative humidity between 20 and 100 per cent. On the basis of the data obtained regarding the changes of clay moisture during the drying process, and by the application of the Books-Wilson hypothesis of the multifactor experiment theory for the formation of the mathematical model, a relationship between the equilibrium clay moisture, as a starting parameter, and the temperature and relative humidity of the drying agent as the influencing factors was established. The relationship is:

$$W_r = 1.33\ t^{-0.325} \varphi^{-0.602}$$

Digitized by Google

K-III-18. ISOSTATIC PRESSING OF STEATITE

M. Todorović, M. Mijatović, D. Cerović and Š. Kiš

Industry of Electroporcelain, Arandelovac, and The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The influence of sample shape, amount and type of binder as well as the pressing pressure on the properties of the compacts obtained by isostatic pressing, were investigated. The increase of the green density with increasing pressing pressure and decreasing sample diameter, was found out. The dependence of the cylindrical compact density on its diameter, points to the inhomogeneity of the green density in the radial direction. A detailed investigation of the density distribution within the compact gave the result that the density decreased going from the periphery towards the centre of the cylindrical sample. The higher the sample diameter the greater the density inhomogeneity. On the basis of the obtained results the parameters of isostatic pressing of cylindrical samples $l \approx 10\ D$ were found. Special attention was paid to the influence of the thickness of the rubber bag on the compact properties using the „wet bag" procedure. It was noticed that when using a rubber bag with thick walls, radial fragmentation of compacts took place due to the asymmetric expansion of the bag during the pressure decrease period.

K-III-19. PREPARATION OF CERAMIC BALLS AND TUBES BY ISOSTATIC PRESSING

M. Todorović, M. Mijatović, S. Bošković, E. Kostić and Š. Kiš

Industry of Electroporcelain, Arandelovac, and The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

Problems connected with the pressing of steatite and alumina balls on the industrial isostatic press by the bag procedure are discussed. The results of the investigation of the sintered balls properties under working conditions are given, as well. Bearing in mind the properties of the rubber bag used, special attention was paid to the effect of the loose powder density and the pressing pressure on the properties of the spherical samples. The results of the preparation of steatite and alumina tubes by the isostatic pressing and sintering on a laboratory scale, are included too. The design of the dies used for the isostatic pressing of tubes by the wet bag method is also presented. A possibility of the application of a thick rubber casing in isostatic pressing was also ascertained. Steatite tubes for special fuses and alumina nozzles were produced by isostatic pressing, which showed very good results in application.

Digitized by Google

K-III-20. USAGE OF DOMESTIC RAW MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF ELECTROPORCELAIN

N. Hajduković and B. Živanović

Rade Končar, Zagreb, OOUR Electroporcelain, Novi Sad, and Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

Until nowadays production of high tension insulators (tension lines up to 550 kV) was based on using 50% of foreign raw materials. The results of our examinations on a magnified laboratory scale indicate that there is a possibility of complete substitution of foreign raw materials (clay, china clay, alumina) by domestic raw materials. During these examinations we obtained a material with values of the bending strength of about 110 MPa (unglazed) and of about 150 MPa (glazed) and with values of the electric puncture of about 35 kV/mm. The result of these examinations is the usage of masses with 30% of foreign raw materials in industrial conditions.

K-III-21. INFLUENCE OF THE PLASTICITY OF THE ELECTRO-PORCELAIN MASS ON THE QUALITY OF THE SEMIPRODUCTS

M. Aleksić and M. Palašti

Rade Končar, Zagreb, OOUR Elektroporcelan, Novi Sad

In the shaping phase of the production of large insulators there are often variations of the initial technological parameters. In order to keep the stability of the process, we determined the criteria for the plastic shaping of the electro-porcelain mass and we specially examined the influence of the plasticity of the porcelain mass.

K-III-22. INFLUENCE OF CLAY ON PLASTIC PROPERTIES OF CERAMIC MASSES

A. Luković and M. Mijatović

Industry of Electroporcelain, Arandelovac

One of the properties which makes clay a very important raw material is its plasticity. It is defined as its ability to form the clay-water paste which under the influence of external forces gets a shape and reatins it after drying without cracking. This notion of plasticity involves many different properties of clays which are considered in this paper and their influence on the plastic properties of ceramic masses is shown. Two kinds of clay were investigated. Their properties are essentially different from those of clays usually used in electro-porcelain production. The investigated clays can, however, be used combined as plastificators for ceramic masses.

Digitized by Google

K-III-23. GRANULATED MATERIAL AND MOULDING OF SINTER TILES UNDER PRODUCTION PLANT CONDITIONS

M. Mijić and Č. Đorić

Energoprojekt, Factory of Ceramic Tiles Kerub, Ub

The pressing of ceramic tiles by the semi-dry process requires a material which has exactly specified looseness. This feature of the granulated material is mostly influenced in the phase of production on the thermal devices for drying by dispersion. However, in all the subsequent phases changes can occur which affect the ability of tile forming in presses. In this study the effects of the methods of filling and emptying of silo, transportation and clearances in the pressing devices have been examined. The faults which are due to the variation of the grain size distribution, such as: unequal weights, different sizes, internal stresses, faulty edges, porosity, etc. have been analysed as well as larger proportion of low quality products and waste. It has also been pointed to the use of some recent devices which prevent segregation and stratification.

K-III-24. CONTROL OF CHANGES OF CRYSTALLINE PHASE DURING THE FIRING OF WALL TILES

D. Nikolić, O. Janjić and Lj. Cvetković

Faculty of Geology and Mining, Belgrade University, Belgrade, and Institute for Festing of the Materials, Belgrade

The influence of firing temperatures and soaking times on phase composition, porosity and some other microstructural parameters of porous wall tiles was investigated by means of X — ray diffraction and phase analyses. The influence of various parameters of the microstructure on the physical properties was investigated.

K-III-25. APPLICATION OF THE FACTORIAL DESIGN OF EXPERIMENTS ON THE INVESTIGATION OF THE SLIP CASTING PROCESS

D. Kićević, M. Gašić and M. Tecilazić-Stevanović

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Mathematical modeling using the factorial design of experiments was applied on the slip casting process of electrofused SiO_2. Attention was paid in particular to the investigation of the slip properties dependence upon the influencing factors. In this case, the solid phase content and the stabilization time were considered as influencing factors. Other parameters, that can also influence the slip properties (powder type, particle size distribution, the amount of deflocculant, stabilization conditions), were kept constant. The „black box" model and orthogonal experimental plans were used to derive the empirical model. Appropriate mathematical models for the slip properties dependence on the influencing factors were established.

Digitized by Google

K-III-26. INTENSIFICATION OF THE WET GRINDING PROCESS OF CERAMIC MASS BY THE APPLICATION OF A BUKOVIT GRINDING BODY

P. Golubović

Electroporcelain Industry, Arandelovac

The application of a grinding body made of ceramic material with a high percentage of alumina makes possible an intensification of the grinding process. The efficiency of the application, of a grinding body of Bukovit lies in the fact that its usage reduces the working time for grinding and also the consumption of electrical energy. The productivity of ball mills using a ceramic body made of Bukovit as a grinding body in relation with mills using a flint body increases for 40—45%.

K-III-27. INFLUENCE OF PORE SIZES ON MECHANICAL PROPERTIES OF POROUS CONSTRUCTION CERAMICS

D. Gramatikov and V. Zlatanović

Faculty of Economy and Faculty of Technology, Skopje University, Skopje

Using marl clays with a relatively high content of carbonate (cca 20%) and expanded granulated polystyrene, a new porous construction material was obtained. By adding definite percentages of expanded polystyrene to the basic component (marl clay) in different granulation a, b, and c, samples with different pore sizes were obtained. The mechanical properties (resistance to pressure N/cm^2) of the obtained testing bodies in dependence of the size of pores and the baking temperature varies between 700 to 1000 N/cm^2. The volume weight of the new porous material is as well a function of the size of pores and the temperaturemounts from 0.87 to 0.95 g/cm^3 while the volume weight of the basic material without addition of polystyrene is 1.7 g/cm^3.

K-III-28. MODIFIED CERAMIC BOND FOR CORUNDUM ABRASIVE PRODUCTS

B. Pavlovski, P. Sapunov, S. Zafirovski and A. Pešev

Faculty of Technology, Skopje University, Skopje

Certain modification was done of the ceramic bond of cordundum abrasive products so that the feldspar was replaced by volcanic tuff. Due to the large percentage of glassy phase in the tuff it was expected that it would show certain advantages in comparison to the feldspar. The replacement of the feldspar by tuff was carried out in two ways: by replacement of the percentage contribution of feldspar by tuff and by replacement of feldspar by tuff so that the chemical composition of the ceramic bond remains approximately the same. The examinations of the new bond material showed positive results both in the phase of formation of the abrasive product and in the phase of its use. Comparative examinations of corundum abrasives with the bond material which contains feldspar and corundum products with bond material containing tuff showed that the latter had better properties. On the bases of the results obtained by the examinations, it can be concluded that the feldspar in the ceramic bonds in abrasive corundum products could be successfully replaced by volcanic tuff.

Digitized by Google

SECTION IV. CEMENT AND OTHER BINDERS AND AGGREGATES

K-IV-1. THE KINETICS OF PORTLAND CEMENT CLINKER FORMATION

B. Božović and T. Janaćković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

In order to clarify the kinetics of the Portland cement clinker formation, firing of samples in the form of pills was performed. The material used for the pills was raw material from the Novi Popovac cement industry. The firing temperatures were 1200, 1250, 1300, 1350 and 1400°C, for times of 8, 15, 30, 60 and 120 minutes. The free CaO content was determined by the conductometric method using ethylene glycol. It was found that the experimental data fit most closely both the Kondo and Tamman-Fischbeck equations.

K-IV-2. COMPARATIVE THERMAL AND ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS IN THE STUDY OF CEMENT HYDRATION

R. Krstulović and P. Krolo

Faculty of Technology, Split

A study was performed of cement hydration by means of the calorimetric and electrochemical methods. The experiments were carried out with industrial cements. The hydration process development was followed by means of the calorimetric method on the basis of the intensity of the differentical changes of the heat of hydration with time. In the electrochemical method differently prepared metal electrodes (Bi, Mo) were used as compared to the glass electrode. The experiments were carried out on cement pastes and suspensions. With this method we have constantly followed the pH-values of the cement -H_2O system during the hydration time as well as the time of setting of the cement paste, by means of a Pb-Cu electrode. The comparison of the results of the thermochemical and electrochemical measurements has shown a very good correspondence in the effects recorded at the changes during the cement hydration process. The combination of these two methods of measurements makes possible a more complex following of hydration processes from the first reaction times as well as by means of the maximum effects of changes, especially when taking into account various factors influencing the process mechanism.

Digitized by Google

K-IV-3. CONDITIONS FOR HYDRATION AND CARBONIZATION OF ASBESTOS-CEMENT MATERIALS

R. Krstulović, T. Ferić and P. Krolo

Faculty of Technology, Split

Besides having the properties defined by standards, asbestos-cement products must not be subject to flowering on painted or unpainted areas. Most frequently this phenomenon is due to the carbonization of calcium hydroxide during hydration, the process the duration of which may vary. The aim of this paper is to study the phenomena and conditions for carbonization in asbestos-cement plates and to follow it quantitatively in the technological process. Both the laboratory and industrial samples were examined. The work methodology, which was used to determine the transformation of calcium hydroxide into calcium carbonate and the influence of different amounts of asbestos added upon the hydration process into the asbestos-cement material, was tested on laboratory samples. The same processes were examined on industrial samples in the state of suspension, fresh foil and in various stages of hydration. The plate samples were examined in order to determine the influence of their keeping from the beginning of production till the age of one year upon carbonization. Thermal and electrochemical measurements were applied. The data obtained show the results of the carbonization of asbestos-cement materials and the possibilities for keeping plates in the process of production in a way that will prevent flowering.

K-IV-4. SOME CHARACTERISTIC PHENOMENA IN THE STABILIZATION OF ASBESTOS CEMENT MATERIALS

D. Tončić and R. Krstulović

Faculty of Technology, Split University, and Dalmacijacement, Split

The quality of low porosity cement stone, such as the asbestos-cement material, depends not only on the quality of the raw material and of production, technology, but upon the manner of keeping as well, and especially upon the degree of humidity and amount of carbon dioxide in the environment where the material is placed immediately after production, i.e. before use. Therefore a series of experiments has been carried out with the above materials both after staying in isolated spaces without carbon dioxide on one hand and after staying in air where the carbon dioxide has not been removed, on the other. All experiments were carried out at different degrees of humidity of the environment. The data in the tables and diagrams show the influence of carbon dioxide upon stabilization, i.e. the hydration and carbonization of low porosity cement stone. When carbon dioxide is not present, the hydration mechanism rather differs from the hydration mechanism in materials which have stayed in air, i.e. spaces with relatively small quantities of carbon dioxide. The knowledge of the above mechanisms of stabilization of asbestos-cement materials will help to determine the process of their keeping in order to improve the quality of the product.

Digitized by Google

K-IV-5. PROPERTIES OF SPECIAL MORTARS

D. Jevtić

Faculty of Civil Engineering, Belgrade University, Belgrade

The paper deals with properties of three special ready-to-use mixtures for mortars where only the addition of water is necessary. Tests for mechanical strength, volume deformations, water-resistance as well as a test for oil and sea-water resistance have been carried out. All tests were effected for two consistencies (plastic and fluid), separately for each of the materials. Test results show very high values for mechanical strength as well as a high hardening velocity of the given mortars. It is noted that curing of special mortars has a significant influence on some of their properties so that special attention has to be given to it in order to achieve the optimal effect of the use of these mortars for reparations.

K-IV-6. A MULTIDISCIPLINARY APPROACH TO SOLVING OF PROBLEMS OF FLY-ASH UTILIZATION

Lj. Dragićević, B. Živanović and S. Miletić

Institute for Testing of Materials, Belgrade

In the cement industry, and other civil engineering fields of the SR of Serbia the utilization of fly-ash has almost found no application. Investigations which have been carried out for the last 20 years consisted of determining the basic characteristics, so the obtained results did not inspire sufficient confidence in passing the decision-making of utilizing this material by potential users. This work emphasized the methodology which should be used in the solving of these problems.

K-IV-7. CONTEMPORARY PHYSICO-CHEMICAL FLY-ASH CHARACTERIZATION

Lj. Dragićević, B. Živanović and Lj. Nešić

Institute for Testing, of Materials, Belgrade, and TPS „Kolubara", Vreoci

The work deals with the procedure and the estimate of the qualitative characteristics of fly-ash from the power plant Kolubara. Not only chemical investigations but methods of mathematical statistics are used for fixing the quality of fly-ash and changes in the chemical structure, which appear as a function of time.

Digitized by Google

K-IV-8. MATHEMATICAL MODEL OF THE TECHNOLOGICAL PROCESS OF GETTING PORTLAND CEMENT CLINKER WITH THE USE OF FLY-ASH

Lj. Dragićević, B. Živanović and S. Miletić

Institute for Testing of Materials, Belgrade

An optimizational act of the quality of Portland cement is presented, and the methods of mathematical optimisation, mostly the methods of linear stochastic programming are used. The problem of Portland cement quality optimization and the corresponding algorithm of solving the optimization of the Portland cement compressive strength after 28 days are formulated, too.

K-IV-9. OPTIMIZATION OF MULTICOMPONENT SYSTEMS ON THE EXAMPLE OF PORTLAND CEMENT CLINKER BY THE UTILIZATION OF FLY-ASH

Lj. Dragićević, B. Živanović and S. Miletić

Institute for Testing of Materials, Belgrade

The optimization of the phase composition of Portland cement clinker, which enables the getting of a projected (optimal) compressive strength after 28 days, is performed. The criteria are defined and the suppositions of optimization of a chemical and granulometric composition of a raw mixture are performed. Using phase diagrams, the changes which appear in the process of melting and crystallization of the raw mixture of a defined composition are investigated. As a result of these investigations the raw mixture optimal sintering temperature is estimated.

K-IV-10. APPLICATION OF FLY-ASH FROM TPS KOLUBARA AS AN ADDITION IN PORTLAND CEMENT PRODUCTION

Lj. Dragićević, B. Živanović, Lj. Nešić and R. Munitlak

Institute for the Testing of Materials, Belgrade, TPS Kolubara, Vreoci, and Cement Factory Kosjerić, Kosjerić

Based on the results of laboratory investigation Portland cement industrial test production with the addition of 15 and 20% of fly-ash from the power plant Kolubara was performed. The obtained results point to a possibility of getting high quality Portland cement by using fly-ash of this power station.

Digitized by Google

K-IV-11. DRY DECORATIVE MORTARS

B. Živanović, Lj. Dragićević, M. Pavlović and R. Prodanović

Institute for Testing of Materials, Belgrade, and Lime and Stone Factory Jelen Do, Jelen Do

Experimental results of getting inorganic binders based on secondary raw materials such as fly-ash and blast-furnace slag are presented. Using these mentioned secondary raw materials, hydrated lime and inorganic pigments in certain ratios, so-called „dry" decorative mortars with very good characteristics are made. Plastering of building façades is performed with these mortars during which their excellent workability and soundness over a long period were determined.

K-IV-12. THERMOINSULATING CALCIUM HYDROSILICATE BULDING MATERIALS

H. Stamboliev and Lj. Keckarovska

Faculty of Technology, Skopje University, Skopje

Investigations were performed in order to to obatain a thermoinsulating concrete based on opalite, pumicite and lime. The specimens were treated isothermally in an autoclave. The obtained products conform to the class 6 of the 1977 DIN Standard and show a a compression strength of 7.5 to 8.5 N/mm^2.

K-IV-13. THE PRODUCTION OF MORTAR BINDERS FROM CLAY WASTES, HYDRATED LIME AND CEMENT

S. Isaković, B. Živanović and S. Kovačević

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

This paper deals with the investigations of basic raw materials, such as dried and sintered bricks, hydrated lime and cement. The mentioned raw materials have been used for mixtures of particular content, involving the production of experimental bodies made according to JUS standards B. C8.042 used for the investigation of bending and compression strengths. The obtained results have indicated that the strengths of the mixtures are greater than those of hydrated lime involving, thus, the possibility of their usage instead of hydrated lime. These mixtures have, also, shown hydraulic features, contrary to hydrated lime. Results have, also, shown that mixtures of clay wastes (dried and sintered bricks), hydrated lime and cement can give a new binder. This new one would be cheaper than hydrated lime due to the fact that its greatest part is made of clay wastes. This binder enables also the solution of the waste problem in the clay industry and at the same time represents a contribution for the solution of the problem of environmental pollution.

Digitized by Google

K-IV-14. PRODUCTION OF MORTAR BINDERS FROM PYRITE CINDER, HYDRATED LIME AND CEMENT

S. Isakovski, B. Živanović and S. Kovačević

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

Investigations of mixtures obtained from pyrite cinder, hydrated lime and cement are reviewed. The obtained mixtures were used for experimental bodies produced according to JUS standards B.C8.042 used for the invehstigation of bending and compressive strengths. The results indicate that the strengths of the mixtures satisfy the prescribed conditions for hydrated lime enabling, thus, their usage as hydrated lime substitutes. According to the carried ont investigations it is possible to conclude that the mixture of pyrite cinder, hydrated lime and cement gives a new mortar binder. This proves to be significantly cheaper than hydrated lime due to the greatest participation of pyrite cinder which is a by-product in the production of H_1SO_4, involging big storage plaďces which, in fact pollute the environment.

K-IV-15. PRODUCTION OF MORTAR BINDERS FROM PYRITE CINDER AND THE HEMI-HYDRATE OF GYPSUM

S. Isakovski, B. Živanović and S. Kovačević

Faculty of Technòlogy. Novi Sad University, Novi Sad

This paper reviews investigations of basic raw materials, like pyrite cinder and gypsum which are obtained as by-products in the process of phosphoric acid production. Gypsum being in fact a dihydrate has been previously transferred into a hemi-hydrate by heating. The mentioned raw materials have been used for mixtures which represent the material for experimental bodies made according to the JUS standards B.C8.042 which were used for investigations of bending and compression strengths. The obtained results indicate that the mixtures satisfy the requirements of quality prescribed by the standards for hydrated lime involving, thus, their usage instead of hydrated lime. According to the carried out investigation it is possible to conclude that pyrite cinder and the hemi-hydrate of gypsum can give a new mortar binder. It will be markedly cheaper and will at the same time solve the problem of pyrite cinder and gypsum deposits in the chemical industry, being present as by-products in large amounts and representing severe environmental pollutants.

K-IV-16. BLENDED HYDRAULIC CEMENTS BASED ON BLAST-FURNACE SLAG

N. Mitrović, J. Stanković, S. Miletić, M. Stefanović, T. Milovanović and M. Moskovljević

Institute for Testing of Materials, Belgrade, and Cement Factory Novi Popovac

Production of blended hydraulic cements is an energy saving process compared to the production of pure Portland cements. Besides that, blended hydraulic cements

Digitized by Google

based on Portland cement and blast-furnace slag is very important in the production of cements from clinker with a high content of alkalis, since alkalis decrease the late age strength of pure Portland cement. Blast-furnace slag increases the late age strength in this case. This paper presents results of investigations of the properties of a blended hydraulic cement (Portland cement, 30% blast-furnace slag) and the concrete based on this cement.

K-IV-17. THE CHOICE OF CEMENT AND CONCRETE RESISTANT TO THE INFLUENCE OF AGRESSIVE SULPHATE MEDIA

N. Mitrović and D. Trifunović

Institute for Testing of Materials, Belgrade

According to investigations of ground waters on the territory of SR Serbia performed during a period of ten years by the Institute for Testing of Materials, 63% of all agressive ground-waters are sulphate agressive. This fact points out the importance of a good choice of a cement and concrete resistant to the influences of such agressive media, which will provide the long-time stability of concrete in use.

K-IV-18. LINING MADE OF POLYMER CONCRETE

M. Samardžija, Lj. Teodosijević and M. Ružička

Junior Technical School, Zrenjanin

Polymer concrete is a kind of building material which is obtained from different solid fillers (primarilly sand) and binder based on thermoreactive resins. The quality of the product depends on the filler to binder ratio .This kind of material possesses high strength, small water absorption, low degree of shrinking and good resistance to chemicals. Optimal value is obtained with a high filler to resin ratio, using the proper particle size of fillers and providing an intensive mixing of all, precisely added, components. In such a way very good materials are obtained which are easily shaped, and with easily modified surface structure, which makes it suitable for different applications. This material can be applied in construction of water resistant sanitary equipment, equipment for shop premises, artistic works and in agriculture. It is especially suited for flooring and wall covering and chemically resistant covering since they are competitive in price with classical materials.

Digitized by Google

SECTION V. MODERN CERAMIC MATERIALS

SECTION LECUTRE

MODERN CARBON MATERIALS — PRESENT STATE AND PROSPECTS

S. Marinković

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The outstanding properties of modern carbon materials have led to their ever expanding usage. From a limited application in a few specific domains — aircraft and space technology, sporting goods, prosthetics, these materials are now entering the automotive industry and other broad fields of our everyday life. The research of modern carbon materials at the Boris Kidrič Institute, comprises high-performance carbon fibres from a PAN precursor, carbon-fibre-reinforced epoxy and phenolic resins, carbon-carbon composites, pyrolytic carbons both pure and containing foreign elements and carbon textile materials with heat-insulating and sorptive properties. Starting with fundamental research oriented towards a better understanding of processes during pyrolysis, carbonization and graphitization and the influence of foreign elements on these processes, the work at the Institute has become more concerned with development of technological procedures for the fabrication of carbon materials. Semi-industrial manufacturing of these materials has now become a real prospect.

K-V-1. PREPARATION AND ANALYSIS OF THE STABILITY OF SILLENITE PHASES IN THE Bi_2O_3-CoO-ZnO SYSTEM

D. Kolar, M. Trontelj and A. Rožaj-Brvar

Jožef Stefan Institute, University of Ljubljana

In the systems Bi_2O_3-Co and Bi_2O_3-ZnO sillenite phases are formed with the composition $Bi_{24}CoO_{37}$ and $Bi_{22}ZnO_{19}$ respectively. Phases exhibit complete solid solubility. Heating to 1200°C causes decomposition of sillenite phases, α-Bi_2O_3, CoO and ZnO are formed. Investigations were carried out by metallographical, thermal and X-ray analyses.

Digitized by Google

K-V-2. THE EFFECT OF THE TiO_2 CRYSTAL FORM ON THE KINETICS OF THE ZINC ORTHOTITANATE FORMATION REACTION

Lj. Kostić-Gvozdenović and M. Tecilazić-Stevanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The effect of the crystal form of TiO_2 on the kinetics of the zinc orthotitanate formation reaction in the stoichiometric mixture of the reactants ZnO and TiO_2 was investigated. The reaction was followed by unreacted ZnO determinations, in which case the used TiO_2 was in the rutile or anatase form. The obtained results for the experimental activation energies by applying the Carter equation with introduced particle size distribution showed that the reaction is faster in the case when the reactant is pure rutile ($E_a = 62.3$ kJ/mol) than rutile with 26% anatase in it ($E_a = 107.8$ kJ/mol). From the point of view of the crystal growth theory rutile is more suitable as a reactant, although this is in disagreement with the well known Hedvall effect. The change of the TiO_2 cryctal form causes changes in the reaction mechanism, too.

K-V-3. PREPARATION AND PROPERTIES OF SPECIAL STEATITES

M. Kosec, D. Sušnik and F. Friedrich

Jožef Stefan Institute, University of Ljubljana, and ISKRA-IEZE, Ljubljana

The paper reviews preparation and properties of special alkaline earth zircon steatites for electronic application. The influence of starting compositions on the sintering behaviour, phase composition, mechanical, thermal and electrical properties were investigated.

K-V-4. SINTERING OF THE THERMOLUMINESCENT MATERIAL $CaSO_4$:Dy

G. Dražič, M. Trontelj and D. Kolar

Jožef Stefan Institute, Ljubljana

The $CaSO_4$:Dy phosphor powder was sintered with additions of different inorganic compounds as sintering aids. Dosimeter pellets were obtained which retained the same TL properties as the phosphor.

K-V-5. CHANGE OF POROSITY AT THE REACTION SINTERING OF ZINC ORTHOTITANATE

Lj. Kostić-Gvozdenović and M. Tecilazić-Stevanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The cause of porosity development in the reaction sintering is the shrinkage of the system because of the molar volume decrease during the growth of new

Digitized by Google

phases. Experimental data of the changes of porosity by the reaction sintering of zinc orthotitanate are presented in function of the temperature, time and the atmosphere of sintering and the change of the crystal form of one of the reactants, as well. Using the full factorial experiment of the 2^2 type, mathematical models are developed for the change of the open and overall porosity in the temperature interval from 800—900°C and 1000—1100°C for the reaction mixture with TiO_2 in the form of rutile with 26% of anatase. The obtained matehematical models show that the temperature is a more significant factor than the time of sintering. All kinds of porosity decrease with the time and temperature of sintering. The only exception is the growth of open and overall porosity with the time of sintering in the temperature range from 800—900°C, which corresponds to the maximum reaction rate.

K-V-6. SINTERED $Sm_{1-x}Pr_xCo_4$ MAGNETS

S. Besenič ar, J. Holc and S. Gaberšček

Jožef Stefan Institute, University of Ljubljana, Ljubljana

The influence of composition, sintering temperature, sintering time and annealing time on magnetic properties of $Sm_{1-x}Pr_xCO_4$ (x=0.5—0.9) were investigated. Obtained values for $(BH)_{max}$, Br in Hc are comparable to the values of commercially available magnets of these compositions.

K-V-7. DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF ALUMINA CERAMICS

D. Gorjan and S. Šorli

Iskra — Avtoelektrika, TOZD AET, Tolmin

Technological problems of injection-moulded alumina construction parts are considered. Some problems arising from the specific technology and the geometry of of products are described and technical solutions are given.

K-V-8. A STUDY OF THE SINTERING OF ALUMINA

M. Vlajić and Lj. Vulićević

Pedagogocal-Technical Faculty, Zrenjanin, and Junior Technical School, Aranđelovac

The aim of this work was the production of alumina powders having the best characteristics from the viewpoint of the consolidation process. Different procedures of alumina powder production were investigatied: thermal decomposition, precipitation-calcination and milling of coarse alumina. Powders obtained by these procedures are characterized in detail: their surface area, particle size and shape, crystallite size and phase composition. Properties of the powders were found to be different. Particular attention during the investigation was paid to the influence of the pressing pressure on the compact density and homogeneity. The sintering degree of the pressed powders was discussed from the viewpoint of their physical characteristics.

Digitized by Google

K-V-9. THE SYNTHESIS OF γ-Al_2O_3 CATALYST SUPPORTS

M. Gašić, J. Katanić-Popović, D. Kićević, B. Aleksić and A. Terlecki-Baričević

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, and ICTM, Catalysis Department, Belgrade

The development of catalyst supports on the basis of γ-Al_2O_3 for air purification of carbon monoxide and hydrocarbons is described. The aim of this work was the achievement of the required values of specific surface area, pore volume, compressive strength and other characteristics determining the application of these supports. The starting material was hydrargillite, $Al(OH)_3$, with an addition of 0.5 to 5 wt. % of $Mg(NO_3)_2.6H_2O$. The hydrargillite was ground down to a fine particle size and then investigated by electron microscopy. The effect of the pressing pressure and the amount of additive on the characteristics of sintered samples (density, compressive strength and specific surface area) was studied. On the basis of these results optimal conditions for preparing of catalyst supports of γ-Al_2O_3 were selected. The obtained supports possess the majority of the investigated characteristics of imported commercial supports.

K-V-10. OXIDE CRYSTAL GROWTH

A. Valčić, R. Roknić and S. Nikolić

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

According to the importance and the growing extent of application of oxide crystals, the problems connected with the growth of these materials, i.e.: sapphire, ruby, yttrium aluminium garnet and lithium niobate have been investigated.The following problems were investigated in this work; high temperature, temper ture stability, the homogeneity problem, impurities segregation, the effect of the growth mechanism on stress in crystals etc. Single crystals were obtained by the Czochralski method.

K-V-11. BIO-MATERIALS USED AS TOOTH IMPLANTS

Z. Pilc, L. Radonjić and M. Jančić

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

In order to make an active bio-material, a glass-ceramic system was investigated using the specific technique of directed crystallization. Starting from silica, phosphorus, calcium glass, the temperature and time of nucleation and crystal growth were determined for hydroapatite. By X-ray analysis, the crystal phase was identified and by a scanning electron microscope the additional kinetic investigations were done.

Digitized by Google

K-V-12. STUDY OF THE STRUCTURE OF FLUOROPHOSPHATE GLASSES BY ELECTRON MICROSCOPY

S. Stević

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Samples of aluminum fluorophosphate glasses were studied using scanning electron microscopy. The study showed that the structure of the amorphous substrate is very homogeneous. The crystalline growth on the amorphous substrate and a formation of a vitroceramic material was observed.

K-V-13. GLASS-CERAMIC MATERIAL BASED ON ALUMINOSILICATES OF LITHIUM

N. Jovović, L. Radonjić and M. Jančić

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

Aluminosilicate glass obtained by directed crystallization, gives glass-ceramic materials with extremely small coefficients of thermal expansion. Starting with the glass of a given composition, the temperature and time of nucleation and crystal growth were determined for specific crystal phases such as eucryptite, spodumene and rutile. The crystalline phases were identified by X-ray diffraction and the volume ratio was determined by a scanning electron microscope.

K-V-14. DETERMINATION OF THE HEAT OF DECOMPOSITION OF ALUMINIUM HYDROXIDE BY THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

Ž. D. Živković and I. Ćirković

Technical Faculty, Belgrade University, Bor

Results are presented of experimental determinations of the heat of thermal decomposition of aluminium hydroxide in air, using thermogravimetric analysis. The investigation was carried out using samples of $Al(OH)_3$ obtained by commercial production from Titograd, Mostar and Kidričevo. The heats of decomposition of these samples were: 168, 164 and 157 kJ/mol for the first stage of the process of dehydration of $Al(OH)_3$ respectively, and 65, 66 and 69 kJ/mol for the second stage. For the dehydration of AlOOH one needs 49, 54 and 41 kJ/mol. The values obtained for ΔH^0_D were compared with the results obtained by DTA, and the agreement is quite good, which suggests the applicability of TG for this kind of investigation.

Digitized by Google

K-V-15. THE INFLUENCE OF RECYCLE RATIO CHANGES IN THE COKING PROCESS ON THE YIELD AND QUALITY OF RAW PETROLEUM COKE

Ž. Vrbanović

INA — Inženjering Zagreb, OOUR Konzalting, Gradilište Sisak

Graphite as a thermal refractory material is increasingly used for the lining of process equipment internals exposed to high temperatures. One of the basis raw materials for its production is high quality petroleum coke. The production of high quality petroleum coke becomes problematical with regard to the shortage of high grade feedstock (low sulphur content and low content of metal contaminants). For this reason many investigations aiming at the yield increase of this valuable product maintaining the required quality, are carried out. The purpose of the work is to contribute to the solution of the problem by investigating the influence of the recycle ratio changes on the yield and quality of raw petroleum coke. The furfural extract of Kirkuk — Iraq crude oil is used as a feedstock for petroleum coke production. The investigation of its characteristics has shown the following results: — The results of hydrocarbon separation on silica-gel have shown that the feedstock mentioned consists of 4.5% wt of paraffins, 0.19% wt of naphtenes, 70% wt of aromatics and 25% wt of asphaltenes. — The investigation of the sulphur compounds distribution in hydrocarbon fractions has shown that about 90% wt of these compounds are found in 70% wt of the furfural extract of the aromatic fraction. In the rest of the hydrocarbon fractions sulphur is found in traces. — The results of the investigation of metal contaminants show that they occur in traces (V < 0.1 ppm, Ni — 0.94 ppm, Fe — 5.9 ppm) and their influence on the petroleum coke quality is negligible. — The investigation of the influence of recycle ratio changes (0 to 2) has shown that the yield of petroleum coke increases with the increase of the recycle ratio (16 to 20.3% wt.). On the basis of the results obtained it can be concluded that techno-economic process unit operation optimum is obtained with recycle ratio of 0.25 and this ratio is recommended for application in a coking plant operation in the processing of the furfural extract as basic feedstock. The experimental results mentioned are obtained in a pilot plant for discontinued delayed coking process, and in a special column for separation of crude oil fractions.

K-V-16. CARBON-FIBRE REINFORCED PLASTICS

V. Rašković, J. Đonlagić, A. Vukov and S. Marinković

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

Carbon-fibre reinforced plastics are mainly used as construction and ablative materials. Modern constructional composites are replacing classical materials in aerospace technology, automobile industry and other fields owing to their mechanical properties, low density and easier final machining. Ablative composites owing to their good thermoinsulation properties are of particular importance in space technology. They protect the aerodynamic surfaces and ground equipment from degradative effects caused by very high temperatures. This paper deals with some specific aspects in composite materials technology concerning their mechanical properties. Composite materials consist of a commercial polymer matrix and carbon

Digitized by Google

fibres produced in this Institute. Contruction composites, unidirectional and bidirectional, are prepared by the preimpregnation technique. Commercial epoxy resins were used as polymer matrices. These matrices were reinforced with high-strength carbon fibres. Construction composites prepared on this way showed good mechanical properties. Another technique was used for making ablative composites with chopped carbon fibres and phenolformaldehyde resin.

K-V-17. INVESTIGATIONS OF CARBON-CARBON COMPOSITES OBTAINED FROM PROPYLENE

B. Dačić, S. Dimitrijević and S. Marinković

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

Carbon fibre-carbon composites are modern high-temperature construction materials, entirely built of carbon. Because of the combination of physico-chemical and mechanical properties, their application is spread over diffreent fields such as aircraft and space technology, prosthetic and orthopedic uses etc. In the commonly used procedure carbon-carbon composites are obtained from methane. In order to simplify the procedure and acquire the formation of composites at a lower temperature, propylene has been used instead of methane. The actual work deals with the results of investigations of carbon-carbon composites formed by infiltration of carbon fibre bundles by the CVD procedure. The deposition of pyrocarbon was performed at 760—800°C and atmospheric pressure, using a propylene-argon gas mixture. The infiltration rate dependence on temperature, propylene partial pressure and contact time was studied. The dependence of the open porosity and density of the obtained composites on temperature and the duration of deposition were also investigated. The obtained results indicate that the regularities established in previous works, for the deposition of pyrocarbon on different porous substrate materials exists in this case, too; the process of carbon deposition within the pores seems to be controlled primarily by gas-phase reactions. The activation energy for the infiltration process is estimated lower than the value found for the deposition of massive pyrocarbon.

K-V-18. CARBON TEXTILE MATERIALS AND THEIR APPLICATION

Lj. Đuričić, V. Lolić, M. Polovina and S. Marinković

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, and the Chemical Industry Zorka, Šabac

Carbon textile materials have been widely used during the last decade for thermal insulation at high temperatures, due to their remarkable thermal and other physico-chemical properties. Recently, activated textile carbon materials have provoked a great interest because of their extraordinary sorptive properties which gave them manifold advantages over classical powder or granular activated carbon. This work presents a survey of the research done at our Institute on both thermoinsulation and on the adsorptive qualities of carbon textiles using a Yugoslav viscose rayon precursor as the starting material. The properties of these materials and the possibilities of their application are outlined.

Digitized by Google

K-V-19. STRUCTURE OF CARBON EMITTERS ACTIVATED BY DIFFERENT ORGANIC SUBSTANCES

M. Rabrenović, T. Ast and V. Kramer

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and Jožef Stefan Institute, Ljubljana University, Ljubljana

The field desorption (FD) ionization technique in mass spectrometry uses activated emitters, consisting of thin tungsten wire covered with carbon micro-needles (35—40 μm long). In practice, benzonitrile has been, almost exclusively, used for the activation of emitters. The main drawback of this method is the long time required for activation (at least 24 h). A series of experiments involving indan, indene, naphthalene and indole as activation agents showed that the time for generation needed for good carbon emitters can be reduced to between 1.5 and 4 h. Comparison of the structure of carbon micro-needles for all types of emitters was made using scanning electron microscopy and electron diffraction. It was shown that, in all cases, an identical structure of micro-needles is observed and that it is the one corresponding to a defective graphite lattice.

K-V-20. ON THE MAGNETOCHEMICAL PROPERTIES OF PYROLYTIC CARBON

S. Dimitrijević and S. Marinković

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The magnetochemical properties of pyrolytic carbon deposited at 1900 K and 13.3 kPa total pressure were investigated, as well as the properties of pyrolytic carbon, obtained under the same conditions, but containing small amounts of silicon incorporated by codeposition. In this work the diamagnetic susceptibility, its anisotropy and the principal components of the magnetic susceptibility tensor were determined. Their variations as a function of the silicon concentration and heat treatment temperature of the samples are also presented. The obtained results show that the effect of the presence of silicon is analogous to the effect of heat treatment and consists in an increase of the degree of graphitiation of the pyrolytic carbon, so that silicon can be regarded as a promotor of graphitization. Also, the presence of silicon enhances the graphitization caused by heat treatment. We can then conclude that silicon, in the first place, promotes graphitization and, in the second, enhances graphitization caused by heat treatment, which is in agreement with results presented before.

Digitized by Google

XXIII САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРБИЈЕ

ИЗВОДИ РАДОВА

Digitized by Google

Digitized by Google

I. ОПШТА И НЕОРГАНСКА ХЕМИЈА

I-1. КРИСТАЛНА СТРУКТУРА И ЕЛЕКТРОНСКИ СПЕКТАР ПИРИДИН-(S-МЕТИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНА САЛИЦИЛАДЕХИДАТО)-БАКАР (II)-НИТРАТА

Д. Петровић, В. Н. Леовац и Д. Лазар

Природно-математички факултет Нови Сад

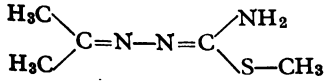
Рефлексиони спектар овог комплекса указивао је на квадратну планарну координацију централног јона бакра (II). То је указивало да NO_3-група није координована, што није могло да се експлицитно потврди IC спектром. Структурна анализа је разрешила овај проблем. Кристалографски подаци комплекса $CuC_{14}H_{15}SN_4O_4$ су: M=346,912, моноклиник, a=19,385(9), b=15,069(8), c=13,701(7) Å, β=119,6(4)°, V=3473,3 Å^3, D_x=1,66 g/cm^3, D_m=1,63 g/cm^3, z=8. Просторна група C2/c. Интензитети су сакупљени аутоматским четворокружним „Сименсовим" дифрактометром (MoKα зрачење). Укупно је корикћено 2021 рефлексија са $I>\sigma(I)$ у анализи. Структура је разрешена методом тешког атома, а утачњавање је вршено са пуном матрицом методе најмањих квадрата. Координација око Cu(II) је форме дисторгованог квадрата. NO_3-група није координована са централним јоном, али је везана за молекул водоничном везом N—H...O. Спектроскопска анализа је указала да се ефективно присутна тачкаста група симетрије може свести на C_{2v}. Осим d—d прелаза, детектовани су и прелази интралигандног типа и спектра преноса наелектрисања и одређене њихове квантитативне вредности.

I-2. НОВИ КОМПЛЕКСИ Co(II) и Ni(II) са S-МЕТИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ АЦЕТОНА

В. М. Леовац и В. Д. Цанић

Природно-математички факултет, Нови Сад

До данас су синтетизована и проучена два комплексна једињења Co(II) и Ni(II) са S-метилтиосемикарбазоном ацетона,



(L) опште формуле $ML_2(CH_3COO)J$. У овом раду описани су нови комплекси поменутих метала са истим лигандом. При томе су у случају Co(II), поред бис(лиганд)-комплекса који у свом саставу садрже како истородне, тако иразнородне ацидо-остатке, синтетизовани и неки моно(лиганд)-комплекси. Магнетна мерења су показала да изоловани комплекси садрже цент-

Digitized by Google

ралне атоме метала у високо-спинском стању. Помоћу IR-спектара дискутована је природа веза одговарајућих ацидо-остатака у овим комплексима.

I-3. УТИЦАЈ АПСОЛУТНЕ КОНФИГУРАЦИЈЕ КОМПЛЕКСА НА ЊИХОВЕ R_f-ВРЕДНОСТИ ДОБИВЕНЕ ХРОМАТОГРАФИЈОМ НА ТАНКОМ СЛОЈУ СИЛИКА-ГЕЛА

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

Природно-математички факултет, Београд

Настављајући раније испитивања[1] утицаја састава и структуре комплекса прелазних метала на њихове R_f-вредности добивене хроматографијом на танком слоју, у овом раду је проучен утицај апсолутне конфигурације. У том циљу хроматографисано је 19 парова унутрашњих дијастереоизомера кобалт(III) комплекса, који су садржавали различите комбинације следећих лиганада: нитро-групе, D-, односно L-амино киселине, амонијака, глицина, етилен-диамина и триметилен-диамина. Хроматографисање је вршено помоћу 12 моно- и 9 поликомпонентних растварача. Утврђено је да у хомологом низу комплекса дијастереоизомери исте апсолутне конфигурације имају увек веће, односно мање R_f-вредности од изомера супротне конфигурације. На тај начин пружена је нова могућност одређивања апсолутних конфигурација комплекса који припадају истом хомологом низу.

1. M. B. Ćelap, Gordana Vučković, M. J. Malinar, T. J. Janjić and P. N. Radivojša, J. Chromatorg., **196** (1980) 59.

I-4. СИНТЕЗА И АПСОЛУТНА КОНФИГУРАЦИЈА (АМИНО--КАРБОКСИЛАТО)-ДИАМИН-ДИНИТРО-КОБАЛТ(III)-КОМПЛЕКСА

М. Ј. Малинар, М. Б. Ћелап, Н. М. Павловић и С. Милић

Природно-математички факултет, Београд

У циљу испитивања зависности између апсолутних конфигурација дијастереоизомера кобалт(III)-комплексних једињења и њихових R_f-вредности, награђена су четири *цис-* и два *транс-* нова (амино-карбоксилато)-динитро-(-триметилен-диамин)-кобалт(III)-комплекса. Састав и структура добивених једињења утврђени су микро-анализом, хроматографијом на хартији, електронским апсорпционим спектрима и мерењем оптичке ротације. Помоћу CD спектара нађено је да Δ-конфигурацију имају $(+)_{589}$-*цис*(NO_2)-(D-аланинато)--динитро-(триметилен-диамин)-кобалт(III)-комплекс и $(-)_{589}$-*цис*(NO_2)-динитро-(триметилен-диамин)-(L-валинато)-кобалт(III)-комплекс. Хроматографијом на хартији утврђено је да λ $(+)_{589}$-динитро-(триметилен-диамин)-(L-валинато)-кобалт(III)-комплекс и λ $(-)_{589}$-динитро-(D-аланинато)-(триметилен--диамин)-кобалт(III)-комплекс имају веће R_f-вредности од одговарајућих изомера Δ-апсолутне конфигурације.

Digitized by Google

I-5. ИСПИТИВАЊЕ УТИЦАЈА ВЕЛИЧИНЕ ХЕЛАТНИХ ПРСТЕНОВА КОБАЛТ(III)-КОМПЛЕКСА НА ЊИХОВЕ СПЕКТРАЛНЕ И ХРОМАТОГРАФСКЕ ОСОБИНЕ

М. Б. Ћелап, **М. Ј. Малинар**, П. Н. Радивојша, Б. М. Јовановић и Г. Вучковић

Природно-математички факултет, Београд

У раније објављеним радовима испитали смо утицај проширења петочланих у шесточлане прстенове кобалт(III)-комплекса на њихове спектралне (1) и хроматографске особине (2). Настављајући ова испитивања у овом раду смо их проширили и на седмочлане прстенове. Због тога смо по први пут наградили комплексе динитро-диаминског типа који садрже координоване седмочлане прстенове, односно *цис*- и *транс*-изомере динитро-бис(тетраметилен-диамин)-кобалт(III)-комплекса. Помоћу ових смо утврдили да при проширењу шесточланих у седмочлане прстенове долази до правилног померања првих апсорпционих максимума ка нижим енергијама. Поред тога, утврђено је да при поменутом проширењу долази до повећања R_f-вредности испитиваних комплекса при њиховом хроматографисању на хартији и танком слоју силика-гела, када се примене поликомпонентни растварачи. При том је нађено да постоји линеарна зависност између Rm-вредности и броја координованих диаминских лиганада.

I-6. НИКШИЋКИ БОКСИТ ИСПИТИВАН МЕТОДОМ MÖSSBAUER-ОВЕ СПЕКТРОСКОПИЈЕ

Ј. Стевовић и Ј. Вучина

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

Испитивање никшићког боксита методом Mössbauer-ове спектроскопије показало је да се гвожђе у овој руди јавља у облику супституисаног хематита и гетита. Одређивана је расподела величине честица ових једињења и супституциони број.

I-7. MÖSSBAUER-ОВА АНАЛИЗА СТАБИЛНОСТИ НЕКИХ ЦИТРАТА ГВОЖЂА

Ј. Стевовић

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

Термичко и гама радијационо разлагање чврстих соли амонијум-фери-цитрата („зеленог" и „браон") и фери-цитрата ($FeC_6H_5O_7 \cdot 5H_2O$) испитивано је методом Mössbauer-ове спектроскопије. Обе соли амонијум-фери-цитрата — „зелена" и „браон" — и фери-цитрата имају сличне IS и QS. Термичко разлагања изнад 100°C доводи до померања IS и QS. После разлагања гама-зрачењем, првобитни фери (високо спински) облик гвожђа је делом трансформисан у феро (високо спинско) гвожђе; принос Fe^{2+} зависи од дозе гама зрачења.

Digitized by Google

II-4. АНАЛИЗА АМИНОКИСЕЛИНА И ПЕПТИДА FD МАСЕНОМ СПЕКТРОМЕТРИЈОМ

М. Рабреновић, Т. Аст и В. Крамер

Технолошко-металуршки факултет, Београд, и Институт „Јожеф Стефан", Љубљана

Класичним начином јонизације (EI-Electron Impact), који се најчешће користи у масеној спектрометрији, не може се добити податак о молекулској маси узорка кад се ради са поларним, тешко испарљивим и термички нестабилним једињењима. EI масени спектри аминокиселина и пептида, по правилу, не садрже молекулски врх или је он веома слабо изражен. Да би се снимио употребљив EI масени спектар, једињења овога типа је неопходно превести у деривате што ствара низ потешкоћа како у току припреме узорка тако и при тумачењу спектара. Овом методом није могуће вршити структурну анализу и идентификацију слободних аминокиселина и пептида. Ако се јонизација узорка врши десорпцијом у јаком електричном пољу (FD-Field Desorption) масени спектри аминокиселина и пепитда садрже веома изражен молекулски $(M)^+$ или протонован молекулски $(M—H)^+$ врх. Изглед FD масених спектара у многоме зависи од температуре аноде (емитера) за време снимања спектра. На оптималној температури аноде у спектрима ових једињења јавља се само молекулски или протонован молекулски врх а фрагментација нема или су минималне. На нешто вишој температури аноде у спектру се поред $(M)^+$ и $(M—H)^+$ јона јавља и низ карактеристичних фрагментних јопа, као што су $(M+H—H_2O)^+$ и $(M+H—COOH)^+$. У спектрима пептида се јављају и јони који настају раскидањем пептидне везе и дају податке о томе које аминокиселине улазе у састав пептида и којим су редом у молекулу везане.

II-5. ДЕЛИМИЧНО КАРАКТЕРИЗОВАЊЕ МЕМБРАНСКИХ РЕЦЕПТОРА ТРОМБОЦИТА ЧОВЕКА ЗА ЕРГОТ АЛКАЛОИДЕ

Ј. Петровић, **В. Шошкић**, Д. Трајковић и М. Кидрич

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

Познато је да је фармаколошки ефекат ергот-алкалоида и њихових деривата везан за интеракцију ових једињења са конституентима ћелијских мембрана. Мембране хуманих тромбоцита, које се у оваквим проучавањима могу успешно користити као модел-систем су солубилизоване помоћу дигитонина и инкубиране in vitro са ^3H-дихидроерготамином. Овако добијен препарат је карактеризован молекулским сејањем на колонама Sephadex G-50 и афинитетном хроматографијом на колонама конканавалин-А сефарозе и допамин-агарозе. При молекулском сејању се један део радиоактивности детектује у макромолекулској фракцији која се са Sephadex-а G-50 искључује у мртвој запремини. Обе врсте афинитетне хроматографије су дале резултате који говоре о везивању дихидроерготамина како за гликопротеине мембране тромбоцита, тако и за допаминске рецепторе.

Digitized by Google

II-6. ПРИПРЕМА ДОПАМИН-АГАРОЗЕ ЗА АФИНИТЕТНУ ХРОМАТОГРАФИЈУ

В. Шошкић, Ј. Петровић и М. Кидрич

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

У раду је описана метода за припрему и дата структура препарата допамин-агарозе која се може користити за пречишћавање солубилизованих допаминских рецептора из разних биолошких материјала. Припрема гела је једноставна и грубо се може поделити у пет фаза: 1. Куповање N,N'-диаминодипропиламина са агарозом; 2. Сукцинивање аминског деривата агарозе; 3. Куповање сукцинованог аминског деривата агарозе са 1-циклохексил-3-(2-морфолинетил)-карбодиимид-мето-*p*-толуен сулфонатом; 4. Сукцинивање слободних аминогрупа добијеног препарата и 5. Куповање допамина.

II-7. ГЕЛ-ЕЛЕКТРОФОРЕЗА ХОРДЕИНА ЈЕЧМА КАО МЕТОДА ЗА ПРОЦЕНУ СЛАДАРСКИХ ОСОБИНА ЈЕЧМА У РАНИМ ФАЗАМА СЕЛЕКЦИЈЕ И ХИБРИДИЗАЦИЈЕ

С. Гаћеша, М. Клашња и Р. Размовски

Технолошки факултет, Нови Сад

Последњих година пажња пиварских стручњака усмерена је на изналажење метода за предвиђање сладарских особина јечма на основу анализе појединих група материја јечма (протеини, β-глукани, итд.) или на основу оцене појединих физичких карактеристика јечма (тврдоћа зрна, структура ендосперма, итд.). То су брзе и релативно једноставне методе, по правилу развијене за мале количине зрна, како би се могао испитивати јечам у раној фази селекције. Покушали смо применити гел-електрофорезу хордеина јечма за предвиђање сладарских карактеристика јечма. Резултате гел-електрофорезе смо упоредили са резултатима анализе слада добијеног микросладовањем од истих узорака јечма. Добијени резултати показују да се гел-електрофореза може користити за идентификацију сорте, али није могла бити установљена сигнификантна повезаност изгледа гел-електрофоретограма и сладарских карактеристика јечма.

II-8. МОГУЋНОСТИ ИЗМЕНЕ МЕТАБОЛИЧКИХ АКТИВНОСТИ SACCHAROMYCES CEREVISIAE ПРИМЕНОМ ПРОЦЕСА ХИДРИДИЗАЦИЈЕ

Д. Пејин и М. Хаук

Технолошки факултет, Нови Сад

Применом Warburg-ове технике испитане су метаболичке активности два диплоидна соја Saccharomyces cerevisiae на глукози и малтози и рафинози. Диплоидни сојеви су показали већу метаболичку активност на рафинози као супстрату. Од наведених сојева добијене су аскоспоре из којих смо применом

Digitized by Google

микроманипулатора изоловали споре из којих су добијене хаплоидне ћелије. Хаплоидним ћелијама одређена је метаболичка активност на наведеним шећерима. Добијени резултати матаболичких активности су показали да хаплоидне ћелије дишу мање интензивно на глукози и малтози од диплоидних ћелија из којих су изоловане. На рафинози су хаплоидне ћелије показале различите интензитете дисања од диплоидних ћелија, само мали број је достигао интензите дисања диплоидних ћелија. Од хаплоидних ћелија супротног сексуалитета добијени су хибриди од којих је један имао знатно већу способност дисања на рафинози као супстрату од диплоидних ћелија.

II-9. УТИЦАЈ РАЗЛИЧИТИХ КОНЦЕНТРАЦИЈА ФЕРО-ЈОНА НА АКТИВНОСТ НЕКИХ ВРСТА ГВОЖЂЕВИТИХ БАКТЕРИЈА

Ј. И. Вучетић, **Р. Кастратовић**, М. М. Врвић и В. Вајганд

Природно-математички факултет, Београд и Наставнички факултет, Никшић

У раду су приказана испитивања динамике активности два стандардна соја гвожђевитих бактерија: Sphaerotilus natans CCM 2349 и Leptothrix cholodnii CCM 1827 и Leptothrix sp. које смо изоловали из бунара пиваре „Требјеса" у Никшићу. Испитивања су вршена на подлози с различитим концентрацијама феро-јона. Активност је праћена одређивањем: pH, суве биомасе и расподеле гвожђа у раствору, талогу и биомаси.

II-10. ИНТЕНЗИФИКАЦИЈА РАЗГРАДЊЕ ЕНДОСПЕРМА ЈЕЧМЕНОГ ЗРНА ЗА ВРЕМЕ СЛАДОВАЊА ПРИМЕНОМ АБРАЗИЈЕ ПЛЕВИЦЕ

О. Грујић и С. Гаћеша

Технолошки факултет, Нови Сад

Абразија зрна је поступак којим се плевица јечменог зрна у производњи слада незнатно оштећује пре močења како би се отворили нови путеви за продор воде и стимулатора клијања до ендосперма и тиме скратио процес клијања. На лабораторијској машини властите конструкције пројектованој тако да се абразија обавља по средини зрна, обављена је абразија јечма жетве 1978. г. из разних делова Југославије, као и абразија нових сорти пивског јечма НОВОСАДСКИ — 183 (озими) и НОВОСАДСКИ — 294 (јари). Након обављеног микросладовања са и без додатка гиберелинске киселине (1—2 mg/kg јечма), аналитички је утврђено да се применом абразије знатно појачава разградња ендосперма, и то нарочито супстанци са азотом. Према томе, абразија омогућава (а) скраћење процеса сладовања у производњи нормалног светлог слада уобичајеног квалитета, (b) успешније сладовање јечма који се тешко разграђују, и (с) дубљу разградњу зрна код производње специјалних типова слада (слада за бојење пива, карамелног слада и сл.). Поступак је једноставан и уз мале инвестиције може се лако применити у свакој од постојећих сладара.

Digitized by Google

II-11. ИСПИТИВАЊЕ ОПТИЧКЕ ГУСТИНЕ ХУМИНСКИХ КИСЕЛИНА

П. Петровић

Природно-математички факултет, Приштина

Испитивана је оптичка густина хуминских киселина које су изоловане из сировог косовског лигнита и узорака овог лигнита оксидованих ваздухом, водоник-пероксидом и азотном киселином. Констатовано је да највеће вредности коефицијента слабљења светлости показују хуминске киселине са већим садржајем угљеника, мањим односом H/C и већим односом C/N. Вредности E_4:E_4 су у обрнутој пропорцији са садржајем угљеника у хуминским киселинама и величином односа C/N. Хуминске киселине добивене оксидацијом лигнита имају ниже вредности оптичке густине од хуминских киселина изолованих из сировог лигнита.

II-12. СТУДИЈА ЗАГАЂЕНОСТИ САВСКОГ МУЉА. ПРИРОДА n-АЛКАНСКЕ ФРАКЦИЈЕ

Ј. Чучковић и П. А. Пфент

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

У оквиру једне шире студије природе органске супстанце у води, суспендованом материјалу и муљу из Саве, проучавана је и природа n-алканске фракције савског муља. Природа органске супстанце речног муља је индикативна за стање загађености река. Узорак је узет низводно од Аде Међице, у близини рени-бунара. После обраде узорка изолована је угљоводонична фракција (укупно 18 mg, одн. 4mg/kg сувог муља), која садржи углавном нормалне алкане. IC-спектроскопијом и гасном хроматографијом идентификован је хомологи низ n-алкана од C_{17} до C_{35}. Преовладавају n-алкани са непарним бројем C-атома а међу њима C_{29}, C_{31} и C_{27}. Ниска вредност за CP-индекс од 1,67, поред осталих индикација, указује на антропогени утицај на савски муљ.

II-13. АКТИВНИ УГАЉ ОД СТАБЉИКЕ КУКУРУЗА

Ж. Живанов и **М. Кукучка**

Природно-математички факултет, Нови Сад

Направљени су прашкасти и грануловани активни угљеви од стабљике кукуруза. Испитиване су адсорпционе, физичке и хемијске особине добијених угљева.

Digitized by Google

II-14. ДЕЛИМИЧНО ХИДРОГЕНОВАЊЕ СВИЊСКЕ МАСТИ

Ж. Врбашки и N. Toth

Природно-математички факултет, Нови Сад и Технолошко-пољопривредни Институт, Зрењанин

Делимично хидрогеновање свињске масти је везано за засићење полинезасићених масних киселина. Овим се стварају услови који треба да омогуће већу стабилност према аутооксидацији. У раду су дати услови хидрогеновања са различитим катализаторима, као и техника предприпреме јестиве свињске масти за хидрогеновање. Дате су карактеристике делимично хидрогенованих масти. Испитане су промене одрживости добијених масти у односу на полазну маст, са избором најповољнијих услова хидрогеновања за добијање масти са најмањим оксидативним променама.

II-15. ХИДРОГЕНОВАЊЕ СТЕАРИНА НАСТАЛОГ РАФИНАЦИЈОМ СУНЦОКРЕТОВОГ УЉА И ЊЕГОВА ПРИМЕНА У ЈЕСТИВИМ МАСТИМА

Ж. Врбашки, N. Toth и I. Mezei

Природно-математички факултет, Нови Сад, Технолошко-пољопривредни Институт, Зрењанин и Индустрија уља, Зрењанин

Приликом рафинације сунцокретног уља издваја се потхлађивањем из њега део глицерида засићених масних киселина у виду талога, стеарина, који у себи садржи висок проценат уља. Овај материјал као нуспродукт рафинације уља је интересантан за даљау прераду, пре свега за хидрогеновање. Тиме се добија продукат примењив у хемијској индустрији или у мањим количинама и у јестивим мастима. У нашем раду смо приказали састав и карактеристике полазног материјала, услове хидрогеновања, те утицај додатка хидрогенованог стеарина јестивим мастима у смислу хемијског састава и неких реолошких особина јестивих масти.

II-16. ХИДРОГЕНОВАЊЕ УЉА РЕПИЦЕ ДО НИСКОГ ЈОДНОГ БРОЈА

Ж. Врбашки и N. Toth

Природно-математички факултет, Нови Сад и Технолошко-пољопривредни Институт, Зрењанин

Хидрогеновање уља репице до ниских вредности јодног броја је интересантно на подручју припреме специјалних масти и у хемијској индустрији. Услед садржаја каталитичких отрова хидрогеновање репичиног уља је отежано и везано за сложену претприпрему у односу на уље сунцокрета и соје. У раду је испитан утицај претприпреме и врсте употребљеног никал-катализатора на брзину и дубину хидрогеновања.

Digitized by Google

II-17. ПРИПРЕМА СПЕЦИЈАЛНИХ МАСТИ НА БАЗИ ТЕХНИЧКОГ МОНОГЛИЦЕРИДА

N. Toth и **Ж. Врбашки**

Технолошко-пољопривредни Институти, Зрењанин и Природно-математички факултет, Нови Сад

За одређена подручја индустрије значајне су масти које у свом саставу имају поред триглицерида и диглицериде те моноглицериде масних киселина, при чему је од значаја однос између њих. У раду је дат оквирни састав и карактеристике специјалних масти. Приказани су услови хидрогеновања кокосове масти до потпуног засићења незасићених масних киселина и услови глицеролизе до техничког моноглицерида. Дата је и могућност превођења техничког моноглицерида до продукта са измењеним односом диглицерида према моноглицериду. Ови нови односи допуштају формирање специјалних масти жељеног квалитета.

Digitized by Google

III. ФИЗИЧКА ХЕМИЈА

III-1. ПРАВИЛО КРУШЕВСКОГ И ЊЕГОВ ДОКАЗ

И. Гутман

Природно-математички факултет, Крагујевац

Крушевски је недавно (Pure Appl. Chem. **52**, 1525 (1980)) формулисао следеће правило. Ако се на неки коњуговани систем анелира бензенски прстен, тада што је већи ред везе на којој је анелација извршена, то је новодобијени молекул стабилнији. Ако се на неки конјуговани систем анелира циклобутадиенски прстен, тада што је већи ред везе на којој је анелација извршена, то је новодобијени молекул нестабилнији. Даће се тополошка анализа и доказ овог правила и указати на границе његовог важења.

III-2. ПРОУЧАВАЊЕ ТОПОЛОШКИХ ФАКТОРА КОЈИ ОДРЕЂУЈУ РАСПОДЕЛУ π-ЕЛЕКТРОНСКОГ НАБОЈА КОНЈУГОВАНИХ УГЉОВОДОНИКА

И. Гутман и **И. Јуранић**

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

Раније је утврђено (И. Гутман, *Гласник Хем. друштва, Београд*, **44**, 627 (1979)) да су главни тополошки фактори који одређују расподелу π-електронског набоја: утицај непарних прстенова и утицај парова прстенова различите парности. Ови ефекти су квантитативно одређени за низ неалтернантних конјугованих угљоводоника и при томе су уочене одређене правилности.

III-3. ПРИВИДНЕ МОЛАРНЕ ЗАПРЕМИНЕ СИСТЕМА $H_2O/D_2O—C_7H_8/C_7D_8$

Н. Миљевић, и M. A. Van Hook

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

Мерене су густине раствора толуола и његовог потпуно деутерисаног изомера у H_2O и D_2O на $25{,}000 \pm 0{,}001$°C у области концентрација од 0,001 до 0,006 m. Коришћен је Mettler/Paar денситометар са вибрационом цеви

Digitized by Google

који је омогућио прецизност 10^{-6} јединица густине. Запажено је смањење густине раствора за системе H_2O—C_7H_8, D_2O—C_7H_8, D_2O—C_7D_8 и повећање за систем H_2O—C_7D_8 са повећањем концентрације, мада је густина растворка мања од густине растварача у свим случајевима. Нађена је линеарна зависност привидне моларне запремине од концентрације и то: када је растварач H_2O вредности привидне моларне запремине се повећавају са порастом концентрације, а у случају D_2O као растварача се смањују.

III-4. ИЗОТОПСКИ ЕФЕКАТ НА НАПОН ПАРЕ АЦЕТОНИТРИЛА

Н. Миљевић, В. Докић и Ј. Пупезин

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

Извршено је прецизно одређивање разлике напона пара између ацетонитрила и ацетонитрила-d_3 у области од 203 до 270 K. Мерења су вршена помоћу диференцијалног капацитативног манометра, а температура је одржавана константном од $\pm 0{,}002$ K. У целој испитиваној температурској области напон паре CD_3CN је већи од напона паре CH_3CN за 2,5 до 3,6%. Крива зависности односа напона пара од температуре има прекид у тачки топљења и тачки преласка високотемпературског β у нискотемпературски α кристалографски облик. Добивени резултати су размотрени са становишта структурних карактеристика течне и чврсте фазе.

III-5. НЕКИ АСПЕКТИ ВИБРАЦИОНЕ РЕЛАКСАЦИЈЕ МОЛЕКУЛА H_2S, D_2S и H_2Se

Ш. С. Миљанић

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

Изучаване су брзине вибрационе саморелаксације (ν_2) наведених молекула нарочито с обзиром на фреквенције прелаза, моменте инерције и међумолекулски потенцијал. Брзине су мерене методом ласерски-побуђене вибрационе флуоресценције и поређене са онима које су добивене за друга једињења истог типа. Нађена је већа ефикасност релаксације водоник-селенида него што су ефикасности за H_2S или D_2S. То је помало парадоксалан резултат. Резултати су у том смислу највише и дискутовани и дата су нека квалитативна тумачења.

III-6. ПРОУЧАВАЊЕ ХИПОТЕТИЧКИХ КРИВИХ ЈОНИЗАЦИОНЕ ЕФИКАСНОСТИ

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

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

Проучаване су хипотетичке криве јонизационе ефикасности и критички су испитане постојеће методе за испитивање фине структуре кривих јонизације у присуству шума. Развијена је нова метода разлагања фине структуре

Digitized by Google

кривих јонизационе ефикасности нумеричким методама да би се са мањом неодређеношћу могли тумачити добивени експериментални резултати.

III-7. ПОНАШАЊЕ ГАСОВА НА ПОВИШЕНИМ ПРИТИСЦИМА

Д. Стоиљковић и С. Јовановић

Хемијска индустрија „Панчево", Панчево и Технолошко-металуршки факултет, Београд

У раду је показано да се у компримованим гасовима стварају различите надмолекулске честице. Настајање и претварање једне врсте надмолекулских честица у другу има одлике фазних промена другог или вишег реда. На примеру етилена је показано које су то надмолекулске честице као и да се промене фаза дешавају када су вредности запремине и ентропије етилена блиске критичним.

III-8. ИНФРАЦРВЕНА И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЈСКА АНАЛИЗА НЕКИХ СОЛИ И ХИДРОСОЛОВА ТОРИЈУМА

Н. Б. Милић и Ж. Д. Бугарчић

Природно-математички факултет, Крагујевац

Извршене су инфрацрвене, термогравиметријске и диференцијално-термогравиметријске анализе торијум-нитрата, хлорида, сулфата и праха сферичних честица хидросолова торијума. Инфрацрвени спектри и области термалних прелаза указују на приметне разлике у структури и стабилности изучаваних једињења торијума.

III-9. СТВАРАЊЕ СФЕРИЧНИХ ЧЕСТИЦА ХИДРОСОЛОВА ТОРИЈУМА

Н. Б. Милић и Е. Матијевић

Природно-математички факултет, Крагујевац, и Институт колоидних и површинских наука, Кларксон колеџ, Потсдам, САД

Изучавано је стварање сферичних честица хидросолова торијума дијаметара уске расподеле. Добијени подаци показују да убрзана хидролиза раствора торијум нитрата у присуству сулфатних јона доводи до стварања сферичних честица. Величина и једнообразност честица зависе од експерименталних услова (температуре, времена старења и концентрације торијума).

Digitized by Google

III-10. АСИМЕТРИЈА КИНЕТИКЕ ПРОЦЕСА У ПЕРТУРБОВАНИМ СИСТЕМИМА

С. Вељковић

Природно-математички факултет, Београд

Асиметрија кинетике релаксације радијационих и термичких поремећаја чврстих тела рефлектује сложену (не-Gauss-ову) расподелу реактаната. Анализиран је утицај $\tau^{-(1+\alpha)}$ расподеле (τ је средњи живот појединачних група реактивних центара и реактаната) на редистрибуцију активних радионуклида који учествују у процесима врућег атома. Посебно се уочава елонгација кинетичке криве рекомбинације радионуклида са околином у оном делу процеса који зависе од дифузије реактаната у чврстој мети.

III-11. СТУДИЈА ЈОН — МОЛЕКУЛСКИХ РЕАКЦИЈА У АЦЕТОНИТРИЛУ

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

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

Направљена је масеноспектрометријска студија јон — молекулских реакција у ацетонитрилу. Неколико таквих реакција је примећено и идентификовано при испитивању спектра масе у функцији притиска. Директне информације о механизмима неких од примећених реакција добијене су помоћу деутерисаних компоненти. Појавни потенцијали секундарних јона одређени су методом екстраполације напонске разлике. Репродуктивност добивених података била је 0,1—0,2 eV.

III-12. УТИЦАЈИ МОНОХИДРОКСИЛНИХ АЛКОХОЛА, МИНЕРАЛНИХ КИСЕЛИНА EDTA И СТРОНЦИЈУМ-ХЛОРИДА НА ТЕМПЕРАТУРЕ ВАЗДУХ-АЦЕТИЛЕНСКОГ ПЛАМЕНА

Н. Ж. Ракићевић

Природно-математички факултет, Приштина

За мерење температуре ваздух-ацетиленског пламена изабрана је Ornstein-ова метода мерења интензитета двеју линија на пр. бакра, Cu 324,7 и Cu 327,4 nm, односно линија никла, Ni 232,0 и Ni 252,5 nm. Температура пламена је главни чинилац у пламеном процесу. Присуство монохидроксилних алкохола у воденим растворима соли бакра, никла и магнезијума повећава апсорбанцију елемената, осетљивост одређивања и температуре пламена. Редукциона атмосфера која потиче од алкохола поспешује атомизациони процес. Интерференције које узрокују минералне киселине могу се приписати смањењу температуре пламена. EDTA и стронцијум хлорид делују као ослобађајући агенси и температурски пуфери. Магнезијум је изабран зато што је његов оксид релативно рефракторни молекул.

Digitized by Google

III-13. ДВОФАЗНИ ПУФЕРСКИ СИСТЕМИ: ФУНКЦИОНАЛНА ЗАВИСНОСТ ПУФЕРСКОГ КАПАЦИТЕТА ОД pH У ОПШТЕМ СЛУЧАЈУ

Т. Ј. Јањић и **Е. Б. Милосављевић**

Природно-математички факултет, Београд

Проучавана је функционална зависност пуферског капацитета (β) од pH вредности двофазних пуфера који садрже киселинско-базне парове монопротичних киселина. Једначине изведене на основу математичких разматрања успешно објашњавају разлике у функционалној зависности $\beta = f(pH)$ монокомпонентних двофазних пуфера код којих је подела молекулске компоненте киселинскобазног пара праћена секундарним равнотежама. Теоретска разматрања успешно објашњавају и одступања од правила адитивности пуферских капацитета код мултикомпонентних двофазних пуфера код којих долази до интеракција компонената комбинованих киселинско-базних парова.

III-14. ПРЕСВЛАЧЕЊЕ СТАКЛЕНИХ ВЛАКАНА ПОЛИМЕРОМ

Р. Алексић, В. Плавшић и М. Јанчић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Стаклена влакна пречника 150 μm пресвлачена су са кополимером етилен-винилацетат (EVA) применом дизне пречника отвора 1 mm. Утврђена је зависност дебљине пресвлаке од концентрације и температуре раствора EVA у толуолу и брзине провлачења стаклених влакана кроз дизну.

III-15. ПРОУЧАВАЊЕ СОРПЦИЈЕ И МИГРАЦИЈЕ РАДИОАКТИВНОГ СТРОНЦИЈУМА ПРИ ФИЛТРАЦИЈИ РАДИОАКТИВНИХ ОТПАДНИХ ВОДА КРОЗ ЗЕМЉИШТЕ

Љ. Кнежевић, О. Јанковић и **М. Мандић**

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

Испитивано је кретање радиоактивних отпадних вода кроз песковито глиновито земљиште на месту одлагања радиоактивних отпадних вода и других отпадних материјала. Из експерименталних података, применом једначине за транспорт радионуклида уз учешће сорпције на земљишту, израчунати су сорпциони и филтрациони параметри за радиоактивни стронцијум.

III-16. ТЕКСТУРНЕ ОСОБИНЕ ПОРОЗНИХ СТАКАЛА

Б. Аднађевић и Д. Вучелић

Институт за општу и физичку хемију, ИХТМ, Београд и Природно-математички факултет, Београд

На основу сорпционих мерења (изотерми сорпције и десорпције азота и воде на порозним стаклима) одређене су текстурне особине: специфична

Digitized by Google

запремина и површина, укупна порозност, расподела пора по размерама и доминантан облик пора, порозних стакала. Утврђена је зависност између текстурних параметара порозних стакала и начина добијања порозног стакла.

III-17. ФАЗНО СТАЊЕ СОРБОВАНЕ ВОДЕ НА ПОРОЗНОМ СТАКЛУ

Б. Аднађевић, Љ. Ђорђевић, Р. Срејић и Д. Вучелић

Институт за општу и физичку хемију, ИХТМ, Београд и Природно-математички факултет, Београд

Пулсном NMR — спектроскопијом одређена су времена спин-решетке (T_1) и спин-спин (T_2) релаксације сорбоване воде, при максималном степену покривености, на порозним стаклима са различитим диаметром пора. На основу температурске зависности T_1 и T_2 и нискотемпературских спектара сорбоване воде на одређеном порозном стаклу, разматрано је фазно стање сорбоване воде и његова зависност од величине дијаметра поре порозног стакла. Претпостављено је постојање вишефазног сорпционог система и утврђени су његови основни енергетски параметри.

III-18. СИНТЕЗА ЗЕОЛИТА ТИПА X

Б. Аднађевић и Д. Вучелић

Институт за општу и физичку хемију, ИХТМ, Београд и Природно-математички факултет, Београд

Освојена је синтеза NaX зеолита нискотемпературским хидротермалним и конверзионим поступком. Утврђени су оптимални параметри и технологије за синтезу NaX зеолита овим поступцима уз коришћење различитих полазних сировина. Анализиран је квалитет добијеног NaX зеолита: сорпционим мерењима, rendgenskom и хемијском анализом ,DSC — мерењем и утврђена је његова сличност са квалитетом NaX зеолита најпознатијих светских произвођача.

III-19. ОДРЕЂИВАЊЕ ПОРОЗНЕ СТРУКТУРЕ КРЕЧНОГ АМОНИЈУМ--НИТРАТА МЕТОДОМ ЖИВИНЕ ПОРОЗИМЕТРИЈЕ

Г. Расулић, А. Бадрљица и З. Марјановић

Хемијска индустрија „Панчево“, Панчево

Примењена је метода живине порозиметрије за одређивање порозне структуре кречног амонијум-нитрата. Дефинисани су услови одређивања у погледу величине узорка и времена вакуумирања. Испитивана је промена порозне структуре кречног амонијумнитрата у функцији величине пречника гранула, његог хемијског састава и садржаја влаге. Дефинисана је тенденција

Digitized by Google

промене порозне структуре реалних узорака ђубрива из процеса производње са временом „старења". Вршена су испитивања промена порозне структуре у функцији броја кристалних трансформација амонијум.-нитрата у кречном амонијумнитрату.

III-20. МЕХАНИЗАМ САМОДИФУЗИЈЕ БЕНЗОЛА У СОРПЦИОНОМ СИСТЕМУ БЕНЗОЛ-СИЛИКАГЕЛ

Б. Аднађевић и С. Мацура

Природно-математички факултет, Београд

Методом пулсног градијента магнетног поља одређиван је коефицијент самодифузије сорбованог бензола на силикагелу. На основу познавања текстурних особина силикагела и утврђене температурске зависности коефицијента самодифузије сорбованог бензола од количине сорбованог бензола предложен је механизам самодифузије сорбованог бензола на силикагелу.

III-21. НОВ МЕТОД ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ СПЕЦИФИЧНЕ ПОВРШИНЕ МИКРОПОРОЗНИХ СОРБЕНАТА

Б. Аднађевић и Р. Димитријевић

Природно-математички факултет, Београд и Рударско-геолошки факултет, Београд

На основу експериментално потврђеног модела о запреминском попуњавању микропорозног сорбента и пређ постављеног стања сорбоване материје, развијена је метода за одређивање специфичне површине микропоронзих сорбената. Метода је проверена на великом броју сорпционих система и утврђене су њене предности у односу на већ постојеће методе.

III-22. ПОРОЗНИ ПОЛИМЕРИ — СОРБЕНТИ ВЕЛИКОГ КАПАЦИТЕТА

М. Вучић и Д. Вучелић

Институт за општу и физичку хемију, ИХТМ, Београд и Природно-математички факултет, Београд

Порозни полимери поседују врло активну површину реда 600 m^2/g те су врло погодни као сорбенти за низ органских супстанци. Методом гасне хроматографије мерени су ретенциони параметри следећих једињења: C_1—C_4 парафина, C_2—C_3 олефина, ацетилена, C_1—C_4 алкохола, циклохексана, бензена, диетилетра, који су послужили за одређивање изостерне топлоте сорпције ових једињења. Добијене вредности топлота сорпције показују да се тежи алкохоли, циклохексан, бензен и диетилетцр врло добро сорбују и да је ова сорпција још већа на нижим температурама тј. на температури око 20°C. Одгревањем на вишим температурама долази до десорпције узорака што

Digitized by Google

омогућава регенерацију сорбента. Узорци хомолог низа метана, олефина и ацетилена се лако десорбују са Порапака Q што се огледа и у њиховим мањим топлотама сорпције, тако да Порапак Q може да послужи под одређеним условима и за раздвајање узорака који садрже лакше и теже органске компоненте.

III-23. ИСПИТИВАЊЕ ПРОМЕНА КАТАЛИЗАТОРА НА БАЗИ $ZnO—CuO—Cr_2O_3$ У ТОКУ ЊЕГОВЕ ЕКСПЛОАТАЦИЈЕ У ИНДУСТРИЈСКОМ РЕАКТОРУ ТЕРМИЈСКОМ АНАЛИЗОМ

Љ. Миланović, С. Јовановић и Г. Расулић

Хемијска индустрија „Панчево", Панчево

Предмет овог рада су била испитивања промена катализатора на бази $ZnO—CuO—Cr_2O_3$ током његове експлоатације у индустријском реактору за нискотемпературну конверзију угљенмоноксида у процесу производње амонијака. Карактеризација узорака вршена је термијским методама анализе — диференцијалном термијском и термогравиметријском методом у атмосфери ваздуха, хелијума и водоника. Праћене су промене катализатора у функцији времена његове експлоатације у индустријском реактору. Узорци су вађени из реактора после 9, 16 и 23 месеца рада и при испитивању поређени са новим некоришћеним катализатором. Узорци за испитивање су узимани и са различитих места у индустријском реактору, те је за исто време експлоаатације могао да се посматра утицај положаја у реактору на промене катализатора. Посебна пажња је посвећена промени активне компоненте у функцији времена коришћења, положаја у реактору као и промена проузрокованих тровањем катализатора. Вршени су покушаји да се процес „старења" катализатора квантитативно изрази методама термијске анализе.

III-24. ИСПИТИВАЊЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ЗА КОНВЕРЗИЈУ МЕТАНА ВОДЕНОМ ПАРОМ НА ПОВИШЕНИМ ПРИТИСЦИМА

П. Аранђеловић и Гордана Хераковић

Хемијска индустрија „Панчево", Панчево

Испитивана је активност два типа катализатора за конверзију метана воденом паром, од којих је један произведен заједничким таложењем, а други натапањем. Испитивања су вршена у проточном лабораторијском реактору, у опсегу притисака од 1—30 atm, на температури од $560 \pm 5°C$ и при просторној брзини гасне смеше од 8500—9000 h^{-1}. Молски односи компоненти на улазу у реактор износили су: $H_2O/C = 3{,}2 \pm 0{,}5$ mol/atom и $H_2O/H_2 = 10 \pm 3$ mol/mol. Утврђено је да у условима испитивања, на притисцима до сса 8 atm., константа брзине реакције опада пропорционално квадратном корену апсолутног притиска, што указује на утицај дифузије унутар пора. На притисцима 8—30 atm зависност активности од апсолутног притиска је сложенија и не може се изразити у једноставном облику.

Digitized by Google

III-25. ДИФЕРЕНЦИЈАЛНА ПУЛСНА ПОЛАРОГРАФИЈА ТИОГЛИКОЛНЕ КИСЕЛИНЕ

Н. Драмићанин, М. Ерцег и Д. Сужњевић

Природно-математички факултет. Београд

За шири опсег концентрација тиогликолне киселине (HTSH) у унив. Britton-Robinson-овом пуферу (pH 1,98—11,5) снимљени су поларограми методом диференцијалне пулсне поларографије са радном капљућом Hg-електродом. Анализом добијених поларограма установљено је да се у посматраном редокс систему одвија више процеса зависно од експерименталних услова (конц. HTSH и pH средине). До pH ≈ 4, с обзиром на прву константу дисоцијације киселине ($pk_1 = 4{,}1$), закључено је да на електродни процес знатно утиче адсорпција неутралног облика киселине. Услед овога процес је компликован површинским реакцијама киселине са Hg-јонима насталим анодним растварањем живе и образовањем слаборастворних продуката који блокирају електродну површину награђеним филмом. Поред постављене схеме електродног процеса разматрана је могућност примене коришћене методе у аналитичке сврхе.

III-26. ИСПИТИВАЊЕ АДСОРПЦИЈЕ МЕТИЛЕНСКОГ ПЛАВОГ НА СТАЦИОНАРНОЈ ЖИВИНОЈ ЕЛЕКТРОДИ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧНЕ ВОЛТАМЕТРИЈЕ

Љ. Ранчић и Д. Сужњевић

Природно-математички факултет, Београд

У овом раду примењена је метода цикличне волтаметрије са радном стационарном Hg-електродом на проучавање адсорпције у редокс систему са метиленским плавим (МР). За снимање E-t кривих коришћени су раствори МР у Britton-Robinson-овом пуферу. Зависно од услова експеримента (концентрације МР и pH) као и од брзине поларизације, запажена је појава асиметричног пара (анодног и катодног) пикова струје. Пик у анодној области знатно је већи од пика у катодној области струје. При одређеним експерименталним условима анодни пик се разлаже на два посебна. Анализиране су основне карактеристике свих пикова у зависности од брзине поларизације и дата је дискусија добијених параметара који карактеришу електродну кинетику посматраног редокс процеса.

III-27. ИСПИТИВАЊЕ АДСОРПЦИЈЕ ЕТИЛЕНДИТИОДИСИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ НА ЖИВИНОЈ ЕЛЕКТРОДИ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЈОМ СА ПРОМЕНОМ СМЕРА СТРУЈЕ ЕЛЕКТРОЛИЗЕ

Д. Сужњевић

Природно-математички факултет, Београд

Хронопотенциометрија са обртањем смера струје електролизе (реверзна хронопотенциометрија) примењена је на редокс систем са етилендитиодисир-

Digitized by Google

ћетном киселином (H_2Z) са стационарном Hg-електродом као радном. Густина струје електролизе у оба смера поларизације била је иста. Добијене E—t криве указују на присуство адсорпционих ефеката у испитиваном редокс систему. Из карактеристика E—t кривих, снимљених при различитом pH средине, закључено је да се на електродној површини најпре адсорбује неутралан облик киселине. Анализом добијених података одређени су параметри адсорпције и електрохемијске кинетике.

III-28. РЕДУКЦИЈА КИСЕОНИКА НА ЗЛАТУ И ПЛАТИНИ МОДИФИКОВАНИМ АДАТОМИМА ТАЛИЈУМА

Н. М. Марковић, А. В. Трипковић и Р. Р. Адић

Институт за електрохемију, ИХТМ, Београд

Редукција O_2 на Au и Pt модификованим адатомима Tl испитана је у алкалним и киселим електролитима методом ротирајућег диска са прстеном. У алкалном електролиту нађено је да адатоми Tl на Au мењају редукцију O_2 од двоелектронског процеса до HO_2^- до четвороелектронског процеса до OH^-. У присуству адатома Tl гранична дифузиона струја се удвостручава, а генерисање HO_2^- готово потпуно нестаје. У киселом електролиту каталитички ефекат се јавља на потенцијалима који нису од интереса за електрохемијску конверзију енергије. Незнатни инхибиторски ефекти адатома Tl нађени су при редукцији O_2 на Pt у киселим електролитима, док ефекта нема у алкалним. Од интереса је међутим да у алкалним растворима адатоми Tl спречавају инхибиторско дејство других честица.

III-29. РЕНТГЕНСКА АНАЛИЗА ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧКЕ ПРЕВЛАКЕ НА БАЗИ ОКСИДА РУТЕНИЈУМА И ТИТАНА

Н. Крстајић, М. Спасојевић, Р. Атанасоски и М. Шљукић

Институт за електрохемију, ИХТМ, Београд и Металуршки факултет, Титоград

Дифракцијом X-зрака испитивана је зависност фазне структуре активне превлаке коју чине оксиди рутенијума и титана на титанској основи у функцији од температуре формирања превлаке и њеног хемијског састава. Рендгенска анализа показује да се оксидна смеша састоји од RuO_2 и TiO_2 у облику рутила и да представља чврст раствор. При температурирама формирања превлаке вишим од 600°C као посебна фаза настаје анатаз TiO_2. Електрохемијска испитивања указују да је рутилна фаза електрокаталитички активна за реакцију оксидације хлоридних јона.

Digitized by Google

III-30. ОКСИДАЦИЈА МРАВЉЕ КИСЕЛИНЕ НА ЕЛЕКТРОДАМА ОД Pt-Ru ЛЕГУРА

М. Спасојевић, **З. Кнежановић**, Р. Адић и А. Деспић

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

Испитивана је електрокаталитичка активност Pt-Ru легура за оксидацију мравље киселине. Нађено је да са порастом молског удела Ru у легури од 0 до 0,5 каталитичка активност расте а потом опада. Већа активност легура са одређеним уделом Ru од чисте Pt за оксидацију мравље киселине је узрокована одвијањем реакције између чврсто адсорбованог каталитичког отрова COH и Ru—O или Ru—OH честица. Однос површинских места Pt и Ru је од значаја за активност електроде јер је ово пример бифункционалног катализатора. Оксидација HCOOH по главном реакционом путу до CO_2 се одвија на Pt, а оксидација чврсто везаних интермедијара на Ru—O или Ru—OH честицама.

Digitized by Google

IV. АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА

IV-1. КИНЕТИЧКО ОДРЕЂИВАЊЕ УЛТРАМИКРО КОЛИЧИНА Cd^{2+} ЈОНА У РАСТВОРУ

Р. Игов, **Т. Пецев** и Г. Милетић

Природно-математички факултет, Приштина и Филозофски факултет, Ниш

За одређивање ултрамикро количина Cd^{++} јона у раствору коришћено је њихово инхибиторско дејство на реакцију оксидације ализарина водоник-пероксидом која је катализована Co^{2+} јонима. Одређени су оптимални услови одигравања реакције за одређивање Cd^{2+} јона и применом фотометријског поступка за праћење брзине реакције, могу се одредити количине од $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ g/cm^3 Cd^{2+} јона. Релативна грешка се креће од 2 до 20%. За обраду кинетичких података коришћена је интегрална варијанта тангенсне методе. Изведене су кинетичке једначине за каталитичку и инхибиторску реакцију. Испитана је селективност предложене методе и показало се да већи број испитиваних јона не ометају одређивање Cd^{2+} јона.

IV-2. КИНЕТИЧКЕ МЕТОДЕ АНАЛИЗЕ У СМЕШАМА ВОДА-ОРГАНСКИ РАСТВАРАЧ

Љ. Трифковић, Г. А. Миловановић и Т. Јањић

Природно-математички факултет, Београд

Испитан је утицај већег броја органских растварача на оксидацију пирокатехин-љубичастог водоник-пероксидом катализирану бакар(II)-јонима и оксидацију азорубина с водоник-пероксидом, у присуству манган(II)-јонова као катализатора. Утврђено је да се у присуству 30 запремінских процената ацетонитрила осетљивост оксидације пирокатехин-љубичастог водоник-пероксидом у односу на бакар(II)-јоне повећава 50 пута, што омогућава одређивање бакра у концентрацијама од $1{,}8 \cdot 10^{-9}$M до $5 \cdot 10^{-8}$M. Осетљивост оксидације азорубина S водоник-пероксидом повећава се 10 пута у односу на манган(II)-јоне из раствора који садржи 30 запремінских процената ацетона, па је под овим условима могуће одређивање мангана у концентрацијама од $8 \cdot 10^{-9}$M до $5 \cdot 10^{-8}$M. Поред тога, утврђено је да неки растварачи повећавају селективност испитиваних реакција.

Digitized by Google

IV-3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКЕ ТИТРАЦИЈЕ РЕДУКЦИОНИХ СУПСТАНЦИ БРОМОМ У СИРЋЕТНОЈ КИСЕЛИНИ ПРИМЕНОМ ГРАФИТНИХ ЕЛЕКТРОДА

Т. Пастор, В. Вајганд, М. Николић, З. Стојковић и М. Мацић

Природно-математички факултет, Београд

Графитне електроде успешно су коришћене при потенциометријским титрацијама киселина и база у неводеним растварачима. Мембранске графитне електроде израђене на бази силиконске гуме задовољавајуће резултате су дале и при одређивању редукционих супстанци олово(IV)-ацетатом у сирћетној киселини. У овом раду испитане су могућности титрација арсена(III), антимона(III), двохидроксилних фенола, аскорбинске киселине итд. стандардним раствором брома у поменутом растварачу детектујући завршену тачку помоћу платинске електроде, мембранске графитне електроде израђене на бази силиконске гуме и графитне електроде „Radelkis, OP-C 7111D". Услови за одређивање већине испитиваних супстанци побољшавају се додартком основног електролита. Мале количине јода не показују позитиван ефекат при титрацији арсена(III).

IV-4. ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКЕ ТАЛОЖНЕ ТИТРАЦИЈЕ МЕТАЛНИХ ЈОНОВА СА СТАКЛЕНОМ ЕЛЕКТРОДОМ ОДРЕЂИВАЊЕ БАКРА У ЛЕГУРАМА ТИПА Cu—Sn; ТИТРАЦИЈЕ СА РАСТВОРОМ НАТРИЈУМ-ОКСАЛАТА

Д. Добчник

Висока техничка школа, Универзитет у Марибору

У прилогу обрађује се одређивање бакра у легурама типа Cu-Sn методом потенциометријске таложне титрације и употребом стаклене електроде као индикаторске. Као титрант служи раствор натријум-оксалата. Тај метод употребили смо већ за одређивање калцијума у питкој води. Припрема узорака легуре једнака је као код стандардног електролитског одређивања. Производ растворљивости бакар-оксалата и константа дисоцијације оксалне киселине одређују избор pH вредности тритрираног раствора. Додатак метанола оптимира ток титрацијске криве. Титрације изводе се у pH интервалу од 3,90 до 3,95 у 55% метанолом раствору урозка.

IV-5. ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКА И ФОТОМЕТРИЈСКА ОДРЕЂИВАЊА ДВО-, ТРО- И ЧЕТВОРОВАЛЕНТНОГ МАНГАНА

Т. Пастор, **М. Добричић** и М. Антонијевић

Природно-математички факултет, Београд

У потенциометријске титрације мангана(II) перманганатом и ...ијанофератом(III) у присуству комплексирајућих средстава. ...мангана(III) и мангана(IV) у испитиваним растворима одре-

Digitized by Google

ђиване су гвожђе(II)-сулфатом, хидрохиноном и аскорбинском киселином. Завршну тачку при томе детектовали смо помоћу платинске електроде, графитне електроде „Radelkis, OP-C 7111D" и мембранске графитне електроде израђене на бази силиконске гуме. Највеће промене потенцијала у току титрација регистроване су при раду с трећом електродом. Фотомоетријском титрацијом гвожђе(II)-сулфатом успешно се могу одредити и компоненте смеса мангана(III) и мангана(IV). Посебна пажња је посвећена испитивању стабилности стандардних раствора мангана(IV).

IV-6. ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ БАРИЈУМОВИХ И ДИХРОМАТНИХ ЈОНОВА УЗ КАПЉУЋУ ОЛОВО-АМАЛГАМСКУ ИНДИКАТОРСКУ ЕЛЕКТРОДУ

О. С. Виторовић и **Д. Д. Полети**

Тезнолошко-металуршки факулшеш, Београд

У нашим ранијим радовима показали смо да се Pb(Hg) електрода може, са успехом користити као индикаторска електрода при одређивању Pb^{2+} JO^{3-}, $Cr_2O_3^{2-}$ и CO_3^{2-} јонова. У овом раду испитана је могућност одређивања катјона који нису у стању да кородирају Pb(Hg) електроду. Услови које мора да испуњава титрационо средство су: да са одређиваним катјоном гради тешко растворно једињење и да има изражене оксидационе особине. Разрађена је метода за одређивање Ba^{2+} јонова $Cr_2O_3^{2-}$ јоновима, као и метода за обрнуто одређивање. Завршна тачка титрације се одређује из прелома титрационе криве. Средње релативне грешке крећу се у границама од —0,07 до 1,03% при одређивању баријума и од 0,37 до 0,09% при одређивању дихромата.

IV-7. ПРИМЕНА H_2/Pd — ЕЛЕКТРОДЕ КАО ГЕНЕРАТОРСКЕ ПРИ КУЛОНОМЕТРИЈСКО-ПОТЕНЦИЈОМЕТРИЈСКИМ ОДРЕЂИВАЊИМА СМЕША БАЗА У КЕТОНИМА

В. Вајганд, Р. Михајловић и **Љ. Јакшић**

Природно-математички факулшеш, Београд, Природно-математички факулшеш, Крагујевац и Природно-математички факулшеш, Приштина

У овом раду испитали смо могућност примене H_2/Pd-електроде као генераторске за одређивање двокомпонентних смеша органских база у ацетону, метилетил кетону и метилизобутил кетону као растварачима. Генерисање H^+ јонова вршили смо у 0,4M $NaClO_4$ у наведеним растварачима а завршну тачку титрације одређивали смо потенцијометријски применом електродног пара: стаклена електрода и модификована засићена каломелова електрода. Грешке одређивања у односу на појединачна мерења мање су од 2,5%.

Digitized by Google

IV-8. ИЗРАДА ВИШЕНАМЕНСКЕ ЈОНСКО-СЕЛЕКТИВНЕ ЕЛЕКТРОДЕ РУЖИЧКИНОГ ТИПА

М. С. Јовановић, Б. Д. Вучуровић и Ж. Аврамовић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Током последњих година, Ружичка са сарадницима разрадио је и усавршио нови, вишенаменски тип јонско-селективних електрода без унутрашњег референтног раствора, чије је тело начињено од хидрофобизираног графита. У току наших истраживања, ми смо направили овакву електроду, нашавши оптималан однос графита и тефлона за тело електроде, који је обезбеђивао добре механичке особине и електричну проводљивост. Такође, остварен је унутрашњи чврсти контакт применом графита уместо нерђајућег челика, како би се избегла корозија омогућена „чврстим раствором" оваква електрода показала је врло сличне карактеристике са Радиометровом електродом.

IV-9. ИСПИТИВАЊЕ ПОНАШАЊА ВИШЕНАМЕНСКЕ ЈОНСКО-СЕЛЕКТИВНЕ ЕЛЕКТРОДЕ СА РАЗЛИЧИТИМ СЕНЗОРИМА

М. С. Јовановић, Б. Д. Вучуровић, М. Ђурић, Ж. Аврамовић и Р. Станојловић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Вишенаменска јонско-селективна електрода Ружичкиног типа, направљена од наше стране уз примену графитног унутрашњег контакта, активирана је различитим сензорима. Уколико је сензорски материјал неорганска со веома малог производа растворљивости, таква електрода може да буде селективна не само на одговарајући катјон, већ и одговарајући анјон будући да је избор интерферијајућих јона сведен на најмању меру. У овим испитивањима, као сензорски електроактивни материјал примењена је у једном случају смеша PbS/Ag_2S,S а у другом смеша Ag_3PO_4/Ag_2S,S чиме је у првом случају добијена електрода селективна на оловне и сулфидне јоне, а у другом селективна на фосфатне јоне. Упоређивање понашања Pb^{2+} одн. S^{2-} селективне електроде са комерцијалном, показало је веома добре особине електроде коју смо произвели. С друге стране, PO_4^{3-} селективна електрода са унутрашњим чврстим контактом, прва је таква врсте показујући аналитичку применљивост, али и потребу за даљим усавршавањем.

IV-10. КОМПЛЕКСОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ БАКРА У ПРИСУСТВУ ЕЛЕКТРОДНОГ ПАРА БАКАР-ЈОНОСЕЛЕКТИВНА ЕЛЕКТРОДА — СТАКЛЕНА ЕЛЕКТРОДА

Е. Станишић и **М. Манетовић**

родно-математички факултет, Приштина

римена електродног пара бакар-јоноселективна електрода — а за комплексометријско одређивање бакарних јонова у аце- и амонијачном (pH 9,7) пуферу. Испитана је брзина успо-

Digitized by Google

стављања потенцијала на електродама као и величина потенцијалског скока на завршној тачки титрације. Добивени резултати упоређивани су са резултатима добивених при примени електродног система бакар-јоноселективна електрода — засићена каломелова електрода.

IV-11. УПОРЕЂИВАЊЕ МЕТОДА ЗА АТОМСКО — АПСОРПЦИОНУ АНАЛИЗУ УГЉА

Н. Ж. Ракићевић

Природно-математички факултет, Приштина

Да би одредили садржај метала у угљу, потребно је разорити његову органску супстанцу. У том смислу, узорци угља су обрађивани двема методама: (I) суво опепељивање које се састоји у жарењу узорка на 450°C, за испарљиве елементе, и на 900°C и (2) мокро опепељивање које се састоји у дигестовању узорка са HNO_3, HNO_3+HClO_4, HNO_3+HCl и $H_2SO_4+H_2O_2$ на приближно 120°C. Пепео је обрађиван киселинама или стопљен са $LiBO_2$. Метода сувог опепељивања је погоднија и бржа, тачнија и прецизнија. Од мокрих поступака смеша HNO_3+HClO_4 се показала најбољом за обраду узорака угља. Калијум и натријум одређени су емисионом, калцијум, гвожђе и селен апсорпционом методом, а кадмијум, кобалт бакар, манган и олово методом стандардног додатка.

IV-12. ОДРЕЂИВАЊЕ ИНДИЈУМА У ЦИНК-КОНЦЕНТРАТУ И МЕТАЛУРШКИМ ПРОДУКТИМА ЦИНКА И КАДМИЈУМА У РМХК „ТРЕПЧА“

Б. Камбери, **А. Ибар**, О. Ибар и И. Ибрахими

Природно-математички факултет, Приштина

У овом раду вршили смо одређивање индијума у Zn-концентрату и другим металуршким производима који се добивају при производњи металног цинка и кадмијума електрлитичким путем. За одређивање индијума применили смо комбиновану екстракционо спектрофотометријску методу и методу ААС. Чврсти репрезентативни узорци су прво третирани са хлороводоничном киселином а затим са азотном киселином. Екстракцију индијума из добивеног раствора који смо претходно превели у јодидни комплекс индијума, вршили смо помоћу етра, као и помоћу дитизона и 8-хидроксихинолина. При томе смо одстранили и неке пратеће јонове који сметају при одређивању индијума. Добијени раствори су даље употребљени за одређивање индијума помоћу спектрофотометрије као и помоћу атомске апсорпционе спектрофотометрије. Нађени садржаји индијума у испитиваним узорцима применом ових метода су репродуктивни.

Digitized by Google

IV-13. КОМБИНОВАНА ХРОМАТОГРАФСКО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКА МЕТОДА ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ МИКРОКОЛИЧИНА МОЛИБДЕНА(VI)

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

Природно-математички факултет, Београд

Проучаване су равнотеже у водено-метанолном раствору (50% v/v) молибдена(VI) и рутина. На основу добијених података разрађена је нова спектрофотометријска метода за одређивање микроколичина молибдена(VI), односно рутина. Да би се искористиле све могућности ове врло осетљиве методе, испитан је утицај страних јонова на одређивање молибдена(VI) и предложен је комбиновани хроматографско-спектрохотометријски поступак за одвајање и одређивање микроколичина овог елемента у присуству већег броја страних јонова.

IV-14. ПОЛАРОГРАФСКО ПОНАШАЊЕ НЕЗАСИЋЕНИХ КИСЕЛИНА У ФОСФАТНОМ ПУФЕРУ

И. Спиревска и В. Рекалић

Хемијски факултет, Скопље и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитивано је понашање малеинске, фумарне, цитраконске и мезаконске киселине у фосфатном пуферу у области pH-вредности од око 2,0 до 7,0. Нађено је у којим је границама pH-вредности висина таласа стална, при којим pH-вредностима долази до удвајања таласа, а при којим до ишчезавања првог одн. другог таласа. Покушано је да се протумаче процеси који се одигравају на електроди и да се одреде цис и транс изомери у смеши.

Digitized by Google

V. МЕТАЛУРГИЈА

V-1. ИСПИТИВАЊЕ ДЕНДРИТНЕ СТРУКТУРЕ ЧЕЛИКА ПРИ РАЗЛИЧИТИМ УСЛОВИМА ОЧВРШЋАВАЊА

З. Ђорђевић и Љ. Недељковић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Дендритна структура је откривена, нагризањем модифицираним Розенхејновим реактивом, на узорцима од конвенционално ливеног 2-тонског ингота од нисколегираног челика за цементацију Č.4721 од континуирано ливеног слаба 1000 × 200 mm од конструкционог челика Č.0562, од високоугљеничног хромом и молибденом легираног у песак ливеног челика, од под троском претопљеног ингота ⌀ 165 mm од средњеугљеничног челика легираног хромом и молибденом, и од метала шава ручно и аутоматски електролучно завареног споја од нискоугљеничног, манганом, никлом и молибденом нисколегираног челика високе чврстоће. Дендритна структура се мења од мешовите, стубасто-равноосне са израженим секундарним гранама код конвенционално ливеног ингота и континуирано ливеног слаба, до претежно стубасте, са секундарним гранама или без њих, код челика ливеног у песак и претопљеног под троском. Дендрити у металу шава нису могли да се посматрају директно, али по облику секундарних зрна се да закључити да су били стубасти. Глобуларни дендрити нису запажени. На неким узорцима је директно утврђен однос између дендрита и секундарних зрна. На основу морфологије дендрита могле су да се направе извесне претпоставке о хидродинамичким режимима у течној фази испред фронта кристализације.

V-2. ДИЛАТОМЕТРИЈСКО ПОНАШАЊЕ МАРАГИНГ ЧЕЛИКА Fe-Ni-Co-Mo-Ti ТИПА ПРИ МАЛОЈ БРЗИНИ ЗАГРЕВАЊА

Б. Анђелић, Н. Видојевић и Н. Нововић-Симовић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

После каљења са 820°C/30 min на ваздуху, дилатометријске епрувете марагинг челика одабраног састава загреване су у пећи дилатометра до различитих температура у опсегу од 500 до 900°C и хлађене до собне температуре; брзина загревања износила је 4°C/min, а брзина хлађења одговарала је брзини хлађења дилатометријске пећи. Анализа регистрованих диференцијалних дилатометријских кривих показује да се фазне промене при загревању испитиваног челика испољавају у виду три јасно раздвојене контракције: контракције I у температурном интервалу 508—577°C, контракције II у интервалу 577—673°C

Digitized by Google

и контракције III између 673 и 778°C. После загревања до 700°C и виших температура, на делу диференцијалних дилатометријских кривих који се односи на хлађење запажа се дилатација повезана са аустенитно-мартензитном трансформацијом. Због олакшаног приближавања равнотежном саставу, садржај никла у аустениту се смањује са порастом температуре загревања до 780°C; ово се испољава у порасту одговарајуће M_s тачке при његовој трансформацији у току хлађења у мартензит и повећавању запреминског ефекта ове трансформације. У случају виших температура загревања, међутим, M_s тачка прво опада, а затим се устаљује, док дилатометријски ефекат мартензитне трансформације и даље благо расте. У вези са фазним променама које се одигравају у испитиваном челику при загревању, односно хлађењу, стоје и његове укупне запреминске промене.

V-3. КИНЕТИКА ПРОЦЕСА СТАРЕЊА МАРАГИНГ ЧЕЛИКА Fe-Ni-Co-Mo-Ti ТИПА

Б. Анђелић, Н. Нововић-Симовић и Н. Видојевић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Кинетика процеса старења марагинг челика одабраног састава праћена је у температурном интервалу од 450 до 700°C користећи дилатометријску методу и мерење тврдоће. Из добијених дилатометријских кривих уочава се контракција дилатометријских епрувета на свим температурама третирања, а као последица процеса старења у мартензиту, односно процеса старења и обрнуте α-γ-трансформације, када су у питању више температуре третирања. Уочени прираштај контракције са временом третирања зависи од температуре, а највећи је у првим моментима третирања. За укупне запреминске промене дилатометријских епрувета, регистроване после хлађења до собне температуре, поред наведених процеса, почев од 625°C одговорна је и аустенитно-мартензитна трансформација. У сагласности са процесима који се одигравају на појединим температурама третирања, ток промене тврдоће испитиваног челика са временом третирања у температурном подручју од 450 до 600°C приказују криве са максимумом, док на вишим температурама третирања промена тврдоће има опадајући ток. Израчунате вредности енергије активације процеса старења испитиваног челика показују зависност од нивоа постигнуте тврдоће и запреминских промена.

V-4. УТИЦАЈ ДЕФОРМАЦИЈЕ НА ОЈАЧАВАЊЕ AlCuMgSi ЛЕГУРЕ

В. Шијачки-Жеравчић, М. Рогулић и В. Миленковић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

У раду је испитиван утицај различитог степена деформације, који се изводи пре и после термичког таложења, на ојачавање AlCuMgSi легуре. У једном низу испитивања деформација са степеном сажимања од 10, 30, 40 и 70% се уводи одмах после термичког растварања и каљења, а у другом низу после термичког таложења. Утицај деформације се прати преко промене

Digitized by Google

тврдоће и превијања. На основу добијених резултата се с једне стране уочава различити ток праћених особина што је свакако последица различитих механизама ојачавања који су у одређеном стању доминантни, а с друге стране већи ниво ојачавања, који се постиже када се деформација уводи после термичког таложења.

V-5. КОЛОР МЕТАЛОГРАФИЈА ЛЕГУРА АЛУМИНИЈУМА

Д. Михајловић и **З. Цвијовић**

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Слика микроструктуре која се добија на светлосном микроскопу настаје као последица контраста светло-сенка. Идентификација фаза у структури је често отежана управо недовољним контрастом. Примена поступка колор металографије уместо класичних поступака нагризања побољшава откривање фаза и омогућава већу тачност у њиховој идентификацији чиме битно повећава број информација које при меатлографској анализи даје површина узорка. Једна од метода колор металографије је хемијско или електрохемијско колор нагризање. Основни принцип настанка боје је селективно бојење различитих фаза или оптички феномен везан за интерференцију светла. У раду су изложени резултати примене колор нагризања за идентификацију фазу у микроструктури комплексних легура алуминијума. Приказане су и могућности откривања хемијске нехомогености и оријентације кристала. Дати су подаци о параметрима испитиваног материјала и поступка нагризања које је неопходно познавати да би металографска анализа дала поуздане податке.

V-6. ИСКОРИШЋЕЊЕ АЛУМИНИЈУМА ПРИ ОБРАДИ ЦРНЕ И БЕЛЕ ШЉАКЕ

Р. Опавски

РО „Петар Драпшин", Младеновац

У тексту се говори о одабирању репрезентативног узорка из шљаке, како беле тако и црне, његовој даљој преради и искоришћења алуминијума том приликом. У тексту је дат и експериментални приказ искоришћења шљака при лабораторијским условима и како би требало практично да то изгледа са приказом годишњег искоришћења алуминијума из црне шљаке.

Digitized by Google

VI. ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО

VI-1. MURPHREE-JEBA, HAUSEN-OBA И ЕФИКАСНОСТ ИСПАРАВАЊА У ДЕСТИЛАЦИЈИ СИСТЕМА СА АСОЦИЈАЦИЈОМ ЈЕДНЕ КОМПОНЕНТЕ У ОБЕ ФАЗЕ

Ј. Савковић-Стевановић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Упоредна студија модела ефикасности дестилационе колоне са подовима разматрана је на бинарним системима са асоцијацијом једне компоненте у обе фазе. Коришћен је модел асосованих система који узима у обзир концентрациону зависност константе асоцијације течне фазе. Експерименти су извођени на лабораторијској колони са стакленим звонима са системима бензол-сирћетна киселина и толуол-сирћетна киселина. Murphree-јева, Hausen-ова, модификована Murphree-јева и ефикасност испаравања одређиване су из експериментално измерене укупне ефикасности. Из добивених резултата одређиван је реални састав на поду.

VI-2. ВИСИНА ПРЕНОСНЕ ЈЕДИНИЦЕ У ДЕСТИЛАЦИОНОЈ КОЛОНИ СА ПУЊЕЊЕМ

Ј. Савковић-Стевановић, H. Knapp и W. Witt

Технолошко-металуршки факултет, Београд и

Institut für Thermodynamik und Anlagentechnik, Technische Universität, Berlin (West)

У овом раду је испитиван пренос масе између течне и парне фазе у дестилационој колони са пуњењем према моделу теорије два филма са бинарном смешом бензол-телуол. Испитивања су вршена упоредо у лабораторијској и пилот-плант колони. Колоне су биле испуњене Raschig-овим прстеновима од стакла. Експерименти су извођени за различите рефлуксне односе и брзине паре кроз колону. Претходно су испитивани хидродинамички услови и оптималне брзине паре кроз колоне. Добивени експериментални резултати су корелисани помоћу корелационих модела за одређивање висине преносне јединице као што су Chilton-Colburn-ов, Sherwood-Holloway-ев, Cornell et al-ов и Zuiderweg-ов. Поређење експериментално одређених и прорачунатих вредности висине преносне јединице дало је добра слагања експерименталних и прорачунатих резултата.

Digitized by Google

VI-3. СТОХАСТИЧКО МОДЕЛИРАЊЕ ПРОЦЕСА ПРЕНОСА МАСЕ У ДЕСТИЛАЦИОНОЈ КОЛОНИ СА ПУЊЕЊЕМ

Ј. Савковић-Стевановић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

У овом раду је примењена синтеза стохастичког, математичког и физичког моделирања на пренос масе у дестилационим колонама са пуњењем. Експериментални резултати на једној лабораторијској и пилот-плант колони са пуњењем добивени су са бинарном смешом бензол-толуол. Експерименти су извођени према оптималној матрици планирања у различитим колонама са различитим рефлуксним односима и брзинама паре. Према овом експерименталном плану моделиране су бездимензионе групе у познатим емпиријским корелационим моделима за одређивање висине преносне јединице (HTU). Модели су развијени на бази највероватноснијих функција циља, дисперзионе и регресионе анализе активног експеримента. Добивени резултати су поређени са класичном обрадом експерименталних података помоћу корелационих модела за одређивање вредности HTU.

VI-4. ОПТИМИЗАЦИЈА СТУПЊЕВИТИХ ПРОЦЕСА ПРЕНОСА МАСЕ

Ј. Савковић-Стевановић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Оптимизација ступњевитих процеса као што је пренос масе у дестилационим колонама са пуњењем комбинован са асоцијативном реакцијом је врло сложена. Код овако сложених система прибегава се синтези више функција циља у комбинацији са више метода оптимизације. У овом раду, оптимизација ефикасности раздвајања на неколико испитиваних карактеристичних система, вршена је применом методе директног тражења оптимума Hooke-Jeeves-a на постављене функције циља, висину еквивалентну теоријском поду (HETP) и висину преносне јединице (HTU) као и Box-ове комплексне методе директног тражења оптимума на степен раздвајања и број преносних јединица (NTU) као функције циља. Анализа добивених резултата је показала да је комплексна Box-ова метода директног тражења оптимума ефикаснија од методе Hooke-Jeeves-a. Синтезом више функција циља добивена су потпунија обавештења о механизму преноса масе у испитиваним системима.

VI-5. АНАЛИЗА ЕФИКАСНОСТИ ИЗДВАЈАЊА ЧЕСТИЦА У СКРУБЕРИМА СА ПОКРЕТНИМ СЛОЈЕМ

Г. Вуњак-Новаковић и Д. В. Вуковић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Услови за предвиђање ефикасности издвајања честица у скруберима са покретним слојем представља познавање података о паду притиска. У циљу дефинисања потребне корелације, испитиван је утицај густине пуњења, висине

Digitized by Google

слоја, карактеристика расподељивачке решетке и флуксева гаса и течности на пад притиска у слоју и уређају у целини. Испитивања су обављена у широком опсегу радних услова, на једностепеном пилот-плант уређају са покретним слојем. Добијене корелације су послужиле као основа за анализу ефикасности издвајања честица. У раду је дискутована и могућност даљег повећања ефикасности колекције честица у скруберима са покретним слојем.

VI-6. МЕТОДОЛОГИЈА ПРОЈЕКТОВАЊА РАЗМЕЊИВАЧА ТОПЛОТЕ СА ОМОТАЧЕМ ЗА ПРОЦЕСНУ ИНДУСТРИЈУ

А. Тасић, Б. Ђорђевић, **М. Михајловић**, В. Валент и Д. Гроздановић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Развијена је логика за пројектовање помоћу рачунара и специфицирање система размењивача топлоте у паралелној и редној вези. Ова процедура омогућава избор распореда размењивача у систему и оптимизацију стандардних типова уређаја.

VI-7. СТУДИЈА ДИСПЕРЗИЈЕ ЗАГАЂИВАЧА НА КУПАСТИМ МОДЕЛИМА ДРВЕЋА И ЗАШТИТНИХ ШУМСКИХ ПОЈАСЕВА ПОМОЋУ АДСОРПЦИОНЕ МЕТОДЕ

С. Кончар-Ђурђевић и **О. М. Стојановић**

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Приказана је примена оригиналне динамичке адсорпционе методе на проучавање распростирања загађивача по моделима појединачног дрвећа, купастих крошања и њихових заштитних шумских појасева. Проучавано је преношење масе око модела дрвећа као и делимично продувног и непродувног шумског појаса. Према добивеним хроматограмима проучавана су места одвајања граничних слојева и реконструисана су струјна поља око модела. У свим случајевима су добивена слагања са досадашњим сазнањима, а у некима се дошло и до нових.

VI-8. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ОДРЕЂИВАЊЕ ОДВАЈАЊА ЛАМИНАРНИХ ГРАНИЧНИХ СЛОЈЕВА ПОМОЋУ АДСОРПЦИОНЕ МЕТОДЕ

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

Технолошко-металуршки факултет, Београд и Енерго-пројект, Београд

Адсорпциона метода за проучавање преноса масе и струјања флуида због својих изузетних особина врло је погодна за проучавање одвајања граничних слојева. Ово је омогућило да се поближе експериментално упозна структура одвајања граничних слојева, што је навело ауторе да употребе нов шири израз „зона одвајања граничних слојева". У зависности од режима струјања нађено је да се може појавити једна или две зоне одвајања. Приказани су и продискутовани примери ових експерименталних истраживања.

Digitized by Google

VI-9. ПРОЈЕКТОВАЊЕ ВИШЕСТЕПЕНЕ ОТПАРНЕ СТАНИЦЕ ПРИ ПРОТИВСТРУЈНОМ ТОКУ ФЛУИДА ЗА ПОТРЕБЕ ХЕМИЈСКЕ ИНДУСТРИЈЕ ПОМОЋУ ЕЛЕКТРОНСКОГ РАЧУНАРА

В. Валент, А. Тасић, М. Спасић, Д. Грозданић и Б. Ђорђевић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Дат је математички модел вишестепене отпарне станице за противструјни ток флуида која се користи у хемијској индустрији. Постављање модела претпоставља коришћење: биланса енталпије, једначине пролаза топлоте, услова равнотеже фаза и биланса масе посебно за свако тело станице. На бази предложеног модела станице примењен је итеративни поступак прилагођен FORTRAN програму. Помоћу програма се израчунавају: потрошња грејне паре, површина за размену топлоте, расподела концентрација раствора и протока раствора по телима да би се добио жељени састав раствора на излазу из отпарне станице.

VI-10. СИМУЛИРАЊЕ НЕСТАЦИОНАРНОГ ПРОЦЕСА ХЕТЕРОГЕНЕ КАТАЛИТИЧКЕ ОКСИДАЦИЈЕ АМОНИЈАКА НА ДИГИТАЛНОМ РАЧУНАРУ

Г. Поповић и С. Јоксимовић-Тјапкин

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Оксидација амонијака на површини платине и њених легура са родијумом под реалним условима одиграва се у дифузионој области. За проучавање кинетике оваквих реакција од посебног значаја су резултати испитивања брзине реакције у почетном нестационарном периоду, док још процес није ограничен дифузијом. У циљу одређивања стварних кинетичких параметара формиран је математички модел који описује процес у целини, покривајући кинетичку и дифузиону област. У овај модел су уврштаване вредности кинетичких параметара чије су оријентационе вредности добијене уобичајеном анализом резултата експеримената извођених под стационарним условима. Нумеричка решења једначине модела која представљају зависност температуре реакционе површине од времена за разне оријентационе вредности кинетичких параметара, добијене су помоћу одговарајућег програма и у графичком облику. Ови графици су упоређивани са експериментално добијеним. Као критеријум опредељивања за одређене вредности кинетичких параметара служио је степен сагласности рачунских и експериментално добијених графика.

VI-11. ЕКСТРАКЦИЈА ФОСФОРНЕ КИСЕЛИНЕ СА АЛКОХОЛИМА

А. Руварац, В. Шипка, Д. Васовић и М. Шећеров

Хемијска индустрија „Панчево", Панчево и Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", Београд—Винча

Изврдена су физичко-хемијска испитивања расподеле фосфорне киселине у двофазним системима: водени раствор-алкохол. При овим испитивањима водена фаза је представљала смешу фосфорне и азотне киселине, којој

Digitized by Google

је у неким експериментима додаван и калцијумнитрат, градећи смешу која је имала приближан састав раствара који се добија после разлагања сирових фосфата азотном киселином. Као органска фаза коришћени су изобутанол, секундарни бутанол, терцијарни бутанол, изоамил и нормални амил алкохол. Резултати испитивања показали су да дистрибуција фосфорне киселине у испитиваним системима опада у следећем низу у односу на коришћене алкохоле: терцијарни бутанол, секундарни бутанол, изобутанол изоамил алкохол, нормални амил алкохол. Садржај калцијума у воденој фази знатно утиче на процес екстракције фосфорне киселине. Овај утицај је одређен и на основу експерименталних података констатовано је да су секундарни и изобутанол најпогоднији за екстракцију фосфорне киселине. У циљу избора екстрагенса за даља истраживања у области екстракције фосфорне киселине, испитан је и губитак алкохола при екстракцији у систему H_3PO_4—HNO_3-$Ca(NO_3)_2$—екстрагенс. Добивени резултати у овом раду послужиће за евалуирање хемијско-технолошке схеме процеса екстракције фосфорне киселине из сировог фосфата.

VI-12. ПРЕЧИШЋАВАЊЕ ФОСФОРНЕ КИСЕЛИНЕ

В. Јанковић и Д. Ђокић

Хемијска индустрија „Зорка", Шабац и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитивана је могућност пречишћавања фосфорне киселине различитим методама. Примесе у фосфорној киселини уклањане су таложењем калијумхлоридом, натријумхлоридом, натријумкарбонатом, баријумкарбонатом као и комбинованом таложном методом. Фосфорна киселина је такође пречишћавана екстракционом методом и у ту сврху је коришћен изопропил алкохол. У раду је показано да се пречишћавањем таложењем и/или екстракцијом могу добити виши квалитети фосфорне киселине погодни за добијање низа нових производа.

Digitized by Google

ИНДЕКС УЧЕСНИКА XXIII САВЕТОВАЊА

Аврамовић, Ж. 122
Адњђевић, Б. 112, 113, 114
Алексић, Р. 112
Аћелић, Б. 125, 126
Антонијевић, М. 120
Арнђеловић, П. 115
Аст, Т. 102
Атанасоски, Р. 117
Ацић, Р. Р. 117, 118

Бадрљица, А. 113
Бањанин, Б. 101
Бањанин, Ш. 101
Бугарчић, Ж. Д. 110

Вајганд, В. 104, 120, 121
Валент, В. 130, 131
Ван Хук, В. А. 108
Васовић, Д. 131
Вељковић, М. 109, 111
Вељковић, С. 100, 111
Веселиновић, Д. 100
Вит, В. 128
Видојевић, Н. 125, 126
Виторовић, О. 121
Врбашки, Ж. 106, 107
Врвић, М. М. 101, 104
Вуковић, Д. В. 129
Вуљак-Новаковић, Г. 129
Вучелић, Д. 112, 113, 114
Вучетић, Ј. И. 101, 104
Вучковић, Г. 98, 99
Вучина, Ј. 99, 100
Вучић, М. 114
Вучуровић, Б. Д. 122

Гајешпа, С. 103, 104
Глишић, М. 130
Голобочанин, Д. 109, 111
Гроздановић, Д. 130, 131
Грујић, О. 104
Гутман, И. 108

Деспић, А. Р. 118
Димитријевић, Р. 114
Добричић, М. 120
Добчник, Д. 120
Докић, В. 109
Драмићанин, Н. 116

Ђокић, Д. 132
Ђорђевић, Б. 130, 131
Ђорђевић, З. 125
Ђорђевић, Љ. 113
Ђурић, М. 122

Ерцег, М. 116

Живанов, Ж. 105

Змбов, К. 109, 111

Ибар, А. 123
Ибар, О. 123
Ибрахими, И. 123
Игов, Р. 119

Јакшић, Љ. 121
Јанковић, В. 132
Јанковић, О. 112
Јанчић, М. 112
Јанчић, М. 114
Јањић, Т. Ј. 98, 112, 119, 124
Јелић, Н. 100
Јовановић, Б. М. 99
Јовановић, М. С. 122
Јовановић, С. 110, 115
Јовашевић, Љ. 101
Јоксимовић-Тјапкин, С. 131
Јуранић, И. 108

Камбери, Б. 123
Каранфилов, Е. 100
Кастратовић, Р. 104
Кидрич, М. 102, 103
Кићановић, З. 118
Клапиња, М. 103
Кнап, Х. 128
Кнежевић, Љ. 112
Кончар-Ђурђевић, С. 130
Крамер, В. 102
Крстајић, Н. 117
Крстајић, Н. 117
Крунц, М. М. 124
Кукучка, М. 105

Лазар, Д. 97
Леовац, В. М. 97

Малешев, Д. 100
Малинар, М. Ј. 98, 99
Мандић, М. 112
Манетовић, М. 122
Марјановић, З. 113
Марковић, Н. М. 117
Матијевић, Е. 110
Мацић, М. 120
Мацура, С. 114
Мезеи, И. 106
Мемедовић, Т. 100
Милановић, Љ. 115
Миленковић, В. 126
Милетић, Г. 119
Милетић, М. 109, 111
Милић, Н. Б. 110
Милић, С. 98
Миловановић, Г. Д. 119
Милосављевић, Е. Б. 112
Миљанић, Ш. С. 109
Миљевић, Н. 108, 109
Михајловић, Д. 127
Михајловић, М. 130
Михајловић, Р. 121
Миховиловић, Л. 100

Недељковић, Љ. 125
Нешковић, О. 109, 111
Николић, М. 120
Новковић-Симовић, Н. 125, 126

Digitized by Google

Опавски, Р. 127

Павловић, Н. М. 98
Пастор, Т. 120
Пејин, Д. 103
Пецев, Т. 119
Петровић, Д. 97
Петровић, Ј. 102, 105
Петровић, П. 105
Плавшић, В. 112
Полети, Д. 121
Поповић, Г. 131
Пупезин, Ј. 109
Пфент, П. А. 105, 124

Рабреновић, М. 102
Радивојша, П. Н. 98, 99
Размовски, Р. 103
Ракићевић, Н. Ж. 111, 123
Ранчић, Љ. 116
Расулић, Г. 113, 115
Рекалић, В. 124
Рогулић, М. 126
Руварац, А. 131

Савковић-Стевановић, Ј. 128, 129
Спасић, М. 131
Спасојевић, М. 117, 118
Спиревска, И. 124
Срејић, Р. 113
Станишић, Е. 122
Станчић, Б. 101
Станојловић, Р. 122
Стевовић, Ј. 99
Стоиљковић, Д. 110
Стојановић, О. М. 130
Стојковић, З. 120
Сужњевић, Д. 116

Тасић, А. 130, 131
Теофиловски, Ч. 100
Тот, Н. 106, 107
Трајковић, Д. 102
Тришковић, А. В. 117
Трифковић, Љ. 119
Туцовић, А. 130

Ћелап, М. Б. 98, 99

Хаук, М. 103
Хаџишће, А. 101
Хераковић, Г. 115

Цанић, В. Д. 97
Цвијовић, З. 127

Чучковић, Ј. 105

Шећеров, М. 131
Шијачки-Жеравић, В. 126
Шипка, В. 131
Шљукић, М. 117
Шошкић, В. 102, 103
Шчедров, О. 101

Digitized by Google

23rd ANNUAL MEETING
OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY

ABSTRACTS OF PAPERS

Digitized by Google

Digitized by Google

I. GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

I-1. THE CRYSTAL STRUCTURE AND ELECTRONIC SPECTRA OF PYRIDIN — (S-METHYLTHIOSEMICARBAZONE SALICYLALDEHIDATO) — COPPER (II) — NITRATE

D. Petrović, V. M. Leovac and D. Lazar

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

The reflectance spectrum of this complex indicated the square-planar coordination of the central copper (II) ion. It means that the NO_3-group is not coordinated, but it was not possible to demonstriate this fact by the IR spectrum. In order to solve this problem, we carried out the structural analysis. Crystal data: $CuC_{14}H_{12}SN_4O_4$, M=346.912, monoclinic, a=19.385(9), b=15.069(8), c=13.701(7) Å, β=119.6(4)°, V=3473.3 Å^3, D_x=1.66 g/cm^3, D_m=1.63 g/cm^3 (by flotation), Z=8. Space group C2/c. The intensity data were collected on a Siemens automatic four-circle diffractometer (MoKα radiation). 2021 reflection with $I>\sigma(I)$ were used in the analysis. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by the full-matrix least-square technique. The coordination around the Cu(II) atom is a distorted square. The NO_3-group is not coordinated to the central ion, but is bonded to the molecule by the hydrogen bond N-H...O. Spectroscopic analyses indicated that the effectively present point symmetry group may be converted to C_{2v}. Besides d—d transitions of the intraligand type and the charge transfer spectrum were detected and quantitatively determined.

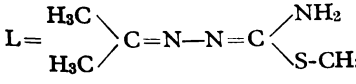
I-2. NEW COMPLEXES OF Co(II) AND Ni(II) WITH ACETONE S-METHYLTHIOSEMICARBAZONE

V. M. Leovac and V. D. Canić

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

Two complexes of Co(II) and Ni(II) with acetone S-methylthiosemicarbazone of the general formula $ML_2(CH_3COO)I$ (where have been synthesized up to now.

In this work some new complexes of the above metals with this ligand are



described. In the case of Co(II) besides the bis(ligand) complexes, either with the same or different acid radicals, some mono(ligand) complexes have also been synthesized. The magnetic measurements showed that isolated complexes have their central atom in a high spin state. On the basis of IR spectra the bonding of the corresponding acido radicals in these complexes has been discussed.

Digitized by Google

I-3. EFFECT OF THE ABSOLUTE CONFIGURATION OF COMPLEXES ON THEIR R_f VALUES OBTAINED BY TLC ON SILICA GEL

M. B. Ćelap, G. Vučković, M. J. Malinar, T. J. Janjić and P. N. Radivojša

Faculty of Science, Belgrade University Belgrade

Continuing earlier investigations[1] of the effect of the composition and structure of complexes of transition metals on their R_f values obtained by TLC, in this work the effect of the absolute configuration was studied. For this purpose, 19 pairs of internal diastereoisomers of cobalt(III) complexes were chromatographed, containing different combinations of the following ligands: nitro groups, D- or L-amino acids, ammonia, glycine, ethylenediamine and trimethylenediamine. Chromatographic development was carried out by using 12 mono- and 9 multicomponent solvent systems. It has been established that in a homologous series of complexes diastereoisomers of the same absolute configuration always exhibit higher, or lower R_f values in comparison with diastereoisomers of the opposite configuration. In such a way, a new possibility for the determination of the absolute configuration of complexes belonging to the same homologous series is given.

1. M. B. Ćelap, Gordana Vučković, M. J. Malinar, T. J. Janjić and P. N. Radivojša, J. Chromatogr., **196** (1980) 59.

I-4. SYNTHESIS AND ABSOLUTE CONFIGURATION OF (AMINOCARBOXYLATO)-DIAMINEDINITROCOBALT(III) COMPLEXES

M. J. Malinar, M. B. Ćelap, N. M. Pavlović and S. Milić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

In order to study the effect of the absolute configuration of diastereoisomers of cobalt(III) complex compounds on their R_f-values, four *cis*- and two *trans*-new (aminocarboxylato)-dinitrodiaminecobalt(III) complexes have been preprared. The composition and the structure of the compounds obtained have been established by microanalysis, paper chromatography, electronic absorption spectra and the measurement of optical rotation. By means of CD spectra, it has been found that the $(+)_{589}$-*cis*-(NO_2)-(D-alaninato)dinitro(trimethylenediamine)-cobalt(III) complexand $(-)_{589}$-*cis*-$(NO)_2$)-dinitro(trimethylenediamine)(L-valinato)cobalt(III) complex possess a Δ-configuration. Paper chromatographic investigations have shown that $\lambda(+)_{589}$-dinitro(trimethylenediamine(L-valinato)cobalt(III) and $\lambda(-)_{589}$-dinitro(D-alaninato)(trimethylenediamine)-cobalt(III) complexes exhibit higher R_f-values than the corresponding isomers of the Δ-absolute configuration.

Digitized by Google

I-5. THE EFFECT OF THE CHELATE RING SIZE OF COBALT(III) COMPLEXES ON THEIR SPECTRAL AND CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES

M. B. Ćelap, M. J. Malinar, P. N. Radivojša, B. M. Jovanović and G. Vučković

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

In previously published papers we have studied the effect of the enlargement of five-membered into corresponding six-membered chelate rings of cobalt(III) complexes on their spectral (1) and chromatographic properties (2). Continuing these investigations, in this paper we have studied the effect of the seven-membered chelate rings as well. Therefore, complexes of the dinitrodiamine type containing coordinated seven-membered rings, i.e. *cis*- and *trans*-isomers of the dinitrobis -(tetramethylenediamine)-cobalt(III) complex have been prepared for the first time. It has been established that the enlargement of the six-membered into the corresponding seven-membered rings produces a regular shifting of the first absorption maxima to lower energies. Besides, the investigated seven-membered chelate ring complexes have been found to exhibit higher R_f-values on paper and silica-gel thin-layer chromatograms in case multicomponent solvent systems are applied. A linear dependence of R_m-values on the number of C-atoms of coordinated diamine ligands has been established.

1. M. B. Ćelap, M. J. Malinar and T. J. Janjić, Rev. Chim. min., **13**, 278 (1976).
2. M. B. Ćelap, M. J. Malinar, Sofija Sarić, T. J. Janjić and P. N. Radivojša, J. Chromatogr., **139**, 45 (1977).

I-6. NIKŠIĆ BAUXITE STUDIED BY MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

J. Stevović and J. Vučina

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

A Mössbauer study of Nikšić bauxite shows that iron in this ore appears as substituted hematite and goethite. The particle size distribution of these compounds and the substituted number are determined.

I-7. MÖSSBAUER STUDIES ON THE STABILITY OF SOME IRON CITRATES

J. Stevović

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The thermal and gamma radiation decomposition of solid ammonium ferric citrates („green" and „brown") and ferric citrate ($FeC_6H_5O_7 \cdot 5H_2O$) have been examined by Mössbauer spectroscopy. Both amomnium ferric citrates — „green" and „brown" — and ferric citrate have similar IS and QS. Thermal decomposition above 100°C provokes the change of IS and QS. After gamma radiation decomposition, in all the examined compounds ferric (high spin) iron is partially converted to ferrous (high spin) iron; the Fe^{2+} yields are dependent on the gamma dose.

Digitized by Google

I-8. FLUORINE-18 PRODUCTION FOR MEDICAL USE IN THE NUCLEAR REACTOR „RA" AT VINČA

J. Vučina, N. Jelić, E. Karanfilov, T. Memedović and Č. Teofilovski

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The possibilities for the production of carrier-free radio-fluorine-18 for medical use in the nuclear reactor RA at Vinča have been investigated. ^{18}F was produced in irradiated Li_2CO_3 target by a two stage nuclear reaction: $^{6}Li(n, \alpha)^{3}H$, followed by $^{16}O(t,n)^{18}F$. ^{18}F was then adsorbed on zirconium oxide columns at pH 4—6 and subsequently eluted with 0.6N NaOH. The elution yields and characteristics of the eluate were determined with respect to the chemical form of the separated ^{18}F and the content of cationic radioactive impurities and tritium.

I-9. MECHANISM OF THE PROTONIZATION OF INORGANIC OXIDES

L. Mihailović and S. Veljković

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The equilibrium quotients for the formation and the dissolution of the surface species, $[Me_x(OH)_y]^{(xz-y)+}$, on Al_2O_3 and TiO_2, have been calculated for chosen low values of x. Competition with complexing anions (oxalates, citrates, etc.) has been analysed. These data agree well with the observed kinetics and the thermodynamics of dissolution of the oxides in acids, and they can be used in order to explain the mechanism of the surface hydration ohf the inorganic oxides in acid media. The initial stages of the surface phase transformations have been discussed.

I-10. INVESTIGATION OF COMPLEX COMPOUNDS OF PHENOL WITH STRONTIUM(II), BARIUM(II) AND MERCURY(II) IONS

D. Malešev and D. Veselinović

Faculty of Pharmacy, and Faculty of Science, Belgrade university, Belgrade

It has been found by using the Schubert's method of ion exchange and atomic absorption spectrometry of strontium and barium that these elements form complex compounds with phenol in the ratio $M^{2+}:C_6H_5O^-=1:2$. The stability constants of these complex at 20°C are $\log \beta_2=3.63$ and $\log \beta_2=3.88$ for strontium and barium, respectively. Measurements were performed at 30°C and 40°C, and thermodynamic functions have been determined. Formation of $Hg^{2+}:C_6H_5O^-=1:1$ and 1:2 phenol — mercury complex compounds was established on the basis of pH-metric application of the Job's method of equimolar solutions. The stability constants: $\log K_1=6.22$, $\log K_2=7.01$ and $\log \beta_2=10.8$ have been calculated from the formation reactions of these compounds.

Digitized by Google

II. ORGANIC CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY

II-1. DETERMINING THE FRIEDEL-CRAFTS MECHANISM OF ACYLATION BY SPECTROMETRIC METHODS AND TLC

B. Banjanin and B. Stančić

Medical School, Tuzla University, Tuzla

By the Friedel-Crafts acylation of ethyl-α-phenyl acetate with benzoylchloride we obtained only one compound, ethyl-(4-benzoyl phenyl) acetate (I). By the hydrolysis of compound (I) we obtained 4-benzoyl-α-phenyl acetic acid (II). The mechanism of this reaction was determined indirectly: by the hydrolysis of 4-benzoyl phenyl nitrile acetate we obtained, also, an acid (II). Comparing IR and ^1H NMR spectra and R_f values (TLC) it was established that these are the same compounds.

II-2. QUANTITATIVE FOLLOWING OF THE HYDROLYSIS OF POTATO AND CORN STARCH BY TLC

B. Banjanin, O. Ščedrov, Š. Banjanin and A. Hadžišće

Medical School, Tuzla University, Tuzla

The conditions of the hydrolysis of starch were established depending on the variety of starch, temperature, concentration and variety of acid and, finally, on the concentration of starch in the mixture. First, the hydrolysis of potato and corn starch was followed by the colorimetric determination of the „blue link". The quantitative analysis of the hydrolysis products was performed by TLC. The dependence of the degree of hydrolysis and the percentage of starch was followed in the mixture. This dependence was mathematically modelled.

II-3. BIOAUTOGRAPHY OF SOME SEMI-SYNTHETIC PENICILLINS ON A THIN LAYER OF SILICA GEL — SOME NOVEL ASPECTS

Lj. Jovašević J. Vučetić and M. Vrvić

Pharmaceutical Industry „Galenika", Belgrade, and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The possibilities of the detection of small quantities of penicillins V in ampicillin preparations were studied. Good results were obtained by thin layer chro-

Digitized by Google

matography with silica gel on Al-foil and using the bioautographic method of detection. With this procedure pencillin V can be determined in quantities of 0.2 μg to 0.01 μg.

II-4. FIELD DESORPTION MASS SPECTROMETRY OF AMINO ACIDS AND PEPTIDES

M. Rabrenović, T. Ast and V. Kramer

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and The Jožef Stefan Institute, Ljubljana

Using the well-established electron impact (EI) ionization technique the molecular mass of strongly polar, poorly volatile and thermally unstable compounds cannot be obtained. EI mass spectra of amino acids and peptides in general exhibit no (or negligibly small) parent ion signal. To get usable EI mass spectra it is necessary to convert these compounds to volatile derivatives, but derivatization can involve a lot of problems during sample preparation and interpretation of the spectra. Therefore, EI mass spectrometry is not a convenient method for the identification and structural analysis of free amino acids and peptides. The base peak in the field desorption (FD) mass spectra of free amino acids and peptides is the molecular $(M)^+$ or quasi-molecular $(M+H)^+$ peak. The appearance of the FD spectra of these compounds changes significantly even with minor differences in the emitter temperature. At the best anode temperature (BAT) the base peak in the spectrum is the molecular or quasi-molecular peak and fragmentations are negligible. At anode temperature slightly above the BAT, besides $(M)^+$ or $(M+H)^+$ ions, there appear small, but significant, peaks for the $(M+H-H_2O)^+$ and $(M+H-COOH)^+$ ions. In the FD mass spectra of peptides, the appearance of the signals due to peptide bond cleavage can give information about acid units in the peptide and the chemical structure of the molecule.

II-5. THE PARTIAL CHARACTERIZATION OF ERGOT ALKALOID MEMBRANE RECEPTORS FROM HUMAN BLOOD PLATELETS

J. Petrović, V. Šoškić, D. Trajković and M. Kidrič

Institute for Biological Research „Siniša Stanković" and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

It is well documented that the pharmacological effects of ergot alkaloids and their derivatives result from their interaction with the cell membrane constituents. Human blood platellet membranes, generally used as a possible model for nerve terminals were solubilized with digitonin and incubated in vitro with ^{3}H-dihydroergotamine. This preparation was further characterized by molecular sieving chromatography on Sephadex G-50 columns and by affinity chromatography using both Concanavaline-A Sepharose and dopamine-agarose. A fraction of radioactivity was detected in the macromolecular fraction excluded from the Sephadex G-50 column in the dead volume. The results obtained by affinity chromatography show that dihydroergotamine binds to glycoproteins of the blood platelet membrane as well as to dopamine receptors.

Digitized by Google

II-6. PREPARATION OF DOPAMINE-AGAROSE FOR AFFINITY CHROMATOGRAPHY

V. Šoškić, J. Petrović and M. Kidrič

Faculty of Science, Belgrade Univresity, Belgrade, and Institute for Biological Research „Siniša Stanković", Belgrade

The method for preparation of dopamine-agarose and its structure are described. This affinity chromatography material can be used for the purification of dopamine receptors solubilized from different biological materials. The procedure is simple and can roughly be divided into five phases: 1. Coupling of N,N'-diaminodipropylamine with agarose; 2. Addition of succinyl anhydride; 3. Coupling of the derivative obtained in phase 3 with 1-cyclohexyl-3-(2-morpholinethyl)-carbodiimide meto-p-toluene sulfonate; 4. Succination of free amino groups with succinyl anhydride and 5. Coupling of dopamine.

II-7. GEL-ELECTROPHORESIS OF BARLEY HORDEINS AS A METHOD FOR THE EVALUATION OF THE MALTING CHARACTERISTICS OF BARLEY IN THE EARLY PHASES OF SELECTION AND HYBRIDIZATION

S. Gaćeša, M. Klašnja and R. Razmovski

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

Recently the attention of brewers proved to be directed to the development of a method which would be used for the prediction of the malting characteristics of barley according to the analyses of particular groups of compounds in barley (proteins, β-glucan, etc.) or according to the evaluation of particular physical characteristics of barley(kernel firmness, structure of endosperm, etc.). These are the quick and relatively simple methods regularly developed for small quantities of kernels in order to investigate barley in an early phase of selection. We tried to apply the gel-electrophoresis of barley hordeins for the prediction of the malting characteristics of barley. The results of gel-electrophoresis were compared with the results of analyses carried out with malt obtained by micromalting from the same barley samples. The results indicate that gel-electrophoresis can be used for a variety of identifications but it was not possible to prove any significant relation of the gel-electrophoretogram appearance and this malting characteristics of barley.

II-8. POSSIBILITIES FOR THE CHANGES OF METABOLIC ACTIVITIES OF *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* YEAST BY HYDBRIIZATION

D. Pejin and M. Hauk

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

Application of the Warburg technique enables the investigation of the metabolic activity of two diploid strains of *Saccharomyces cerevisiae* on glucose, maltose, then on raffinose as a substrate. From the mentioned strains we obtained ascosporas

Digitized by Google

which were isolated by application of a micromanipulator, which on turn enabled the production of haploid cells. The metabolic activity of haploid cells was determined on the mentioned sugars. The obtained results indicate that haploid cells breathe less intensively on glucose and maltose than the diploid ones from which they were isolated. Raffinose haploid cells have shown a different breathing intensity if compared to diploid ones, and only a small number reached the breathing intensity of diploid cells. From haploid cells of opposite sexuality we obtained a hybrid with a significantly greater ability for breathing on raffinose as a substrate than diploid cells.

II-9. INFLUENCE OF DIFFERENT CONCENTRATIONS OF FERROUS-IONS ON THE ACTIVITY OF SOME IRON BACTERIA

J. I. Vučetić, R. Kastratović, M. M. Vrvić and V. Vajgand

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Faculty of Education, Titograd University, Nikšić

This work is concerned with the investigations of the dynamic activity of the two standard strains of iron bacteria: *Sphaerotilus natans' CCM 2349* and *Leptothrix cholodnii CCM 1827* and *Leptothrix sp.* wich were isolated from the brewery wells „Trebjesa" in Nikšić. The investigations were carried out on the medium with the various concentrations of ferrous ions. The activity was followed by determination of: pH, dried bimass and iron distribution in solution, precipitate and biomass.

II-10. INTENSIFICATION OF BARLEY ENDOSPERM MODIFICATION DURING MALTING BY ABRASION

O. Grujić and S. Gaćeša

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

Abrasion represents a procedure for slightly damaging barley husks in the process of malt production before steeping, enabling, thus new ways for water and germination stimulants to penetrate endosperm involving the reduction of the germination process. A laboratory abrasion device of our construction, designed for the abrasion of the central regions of barley kernels, has been used for one abrasion of barley harvested in 1978 from different parts of Yugoslavia, as well as the abrasion of new varieties of brewer's barley NOVOSADSKI – 183 (winter) and NOVOSADSKI – 294 (spring). After micro-malting with and without the addition of gibberellic acid (1–2 mg/kg of barley) it was analytically proved that the application of abrasion significantly increases endosperm modification, particularly the modification of the nitrogen substances. Therefore, abrasion enables (a) reduction of the malting process in the production of normal light malt of common quality, (b) better malting of barley with unsatisfactory modification properties, (c) stronger modification of kernels for the production of special malts (for coloured and caramel malt, etc.). The procedure is simple and easily applicable in all types of malthouses involving small investments.

Digitized by Google

II-11. INVESTIGATION OF THE OPTICAL DENSITY OF HUMIC ACIDS

P. Petrović

Faculty of Science, Priština University, Priština

The optical density 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 the highest values of absorption coeficients are assigned to humic acids with a larger content of carbon, a smaller proportion of H/C and a bigger proportion of C/N. The values E_4:E_6 are inversely proportional to the carbon content in humic acids and the value of the C/N ratio. Humic acids obtained by the oxidation of lignite have lower values of optical density than humic acids isolated from raw lignite.

II-12. A STUDY OF THE STATE OF POLLUTION OF SAVA RIVER MUD. THE NATURE OF *n*-ALKANE FRACTION

J. Čučković and P. A. Pfendt

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

Within a broader study of the chemical nature of the organic substance in water, the suspended material and mud of the Sava river, the chemical nature of the *n*-alkane fraction was also investigated. The nature of the organic substance in river muds is indicative for the state of river pollution. The sample was taken downstream of the isle Ada Međica, near the Ranney wells. After processing the sample a hydrocarbon fraction was isolated (total 18 mg, 4 mg per kg of dry mud), which contained mainly normal alkahes. By IR-spectroscopy and GC-analysis a homologous series of normal alkanes from C_{17} to C_{35} was identified. The odd number hydrocarbons predominate and among them the C_{29}, C_{31} and C_{27} alkanes. Among other indications, the low value of the CPI (1.67) suggests an anthropogenic influence on Sava river mud.

II-13. ACTIVATED CHARCOAL FROM CORN STALK

Ž. Živanov and M. Kukučka

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

Powdered and granular active charcoals were made from corn stalk. The adsorptional, physical and chemical properties of the obtained charcoals were investigated.

Digitized by Google

II-14. PARTIAL HYDROGENATION OF PORK FATS

Ž. Vrbaški and N. Toth

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad, and Institute of Technology and Agriculture, Zrenjanin

Partial hydrogenation of pork fat is connected to the saturation of poly--unsaturated fatty acids. In this way, conditions are created, which shall make possible a higher stability of the fats against the process of autooxidation. In the paper, the conditions of hydrogenation with various catalysts, and also the technique of preparation of edible pork fat for hydrogenation are given. The characteristics of partially hydrogenated fats are given. The changes in the stability of the prepared fats in relation to the starting pork fat, with selection of the most favorable conditions of hydrogenation for the production of fats with minimum oxidative changes were investigated.

II-15. HYDROGENATION OF STEARIN DEVELOPED BY THE REFINING OF SUNFLOWER OIL AND ITS APPLICATION IN EDIBLE FATS

Ž. Vrbaški, N. Toth and I. Mezei

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad, Institute of Technology and Agriculture, Zrenjanin, and Oil Industry, Zrenjanin

During the refining of sunflower oil, a part of the glyceride of saturated fatty acids, in the form of a sediment, so called stearin, which consists of a high percentage of oil separates from it by undercooling. This raw material, as a by-product of oil refining is interesting for further processing, first of all for hydrogenation. In this way, one gets a product which is applicable in the chemical industry, or in smaller quantities, for edible fats, also. In our paper we presented the composition and the characteristics of the starting raw material, the conditions of hydrogenation and the influence of the addition of hydrogenated stearin to edible fats, in view of the chemical composition and some rheological properties of edible fats.

II-16. HYDROGENATION OF RAPESEED OIL TO A LOW IODINE NUMBER VALUE

Ž. Vrbaški and N. Toth

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad, and Institute of Technology and Agriculture, Zrenjanin

Hydrogenation of rapeseed oil to a low iodine number value is interesting in the field of preparing fats for special usage and in the chemical industry. Because of the content of catalytical poisons, the hydrogenation of rapeseed oil is hindered, and needs a complex pre-arrangement, compared to sunflower and soybean oils. In the work the influence of pre-arrangement and the type of Ni-catalyst used on the rate and depth of hydrogenation has been examined.

Digitized by Google

II-17. PREPARING FATS FOR SPECIAL USAGE ON THE BASIS OF TECHNICAL MONOGLYCERIDES

N. Toth and Ž. Vrbaški

Institute of Technology and Agriculture, Zrenjanin, and Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

Fats, which in their composition besides triglycerides also contain monoglycerides and diglycerides of fatty acids, are important in certain industrial fields keeping in mind the importance of the ratio between them. In the paper the general composition and characteristics of fats for special usage are given. The conditions of hydrogenation of coconut oil to the complete saturation of unsaturated fatty acids, and the conditions of glycerolyses to technical monoglycerides are presented. The possibility of transformation of technical grade monoglyceride to a product with a changed ratio between di- and monoglycerides is presented. This new ratio allows the preparation of fats for special usage of the desired quality.

Digitized by Google

III. PHYSICAL CHEMISTRY

III-1. KRUSZEWSKI'S RULE AND ITS PROOF

I. Gutman

Faculty of Science, Kragujevac University, Kragujevac

Kruszewski recently (Pure Appl. Chem. **52**, 1525 (1980)) formulated the following rule. If a benzene ring is annelated to a conjugated system, then the greater is the bond order of the bond on which the annelation takes place, the larger is the stability of the newly formed molecule. If a cyclobutadiene ring is annelated to a conjugated system, then the greater is the bond order of the bond on which the annelation takes place, the smaller is the stability of the newly formed molecule. A topological analysis and proof of this rule will be given and the limits of its validity indicated.

III-2. INVESTIGATION OF THE TOPOLOGICAL FACTORS WHICH DETERMINE THE π-ELECTRON CHARGE DISTRIBUTION IN CONJUGATED HYDROCARBONS

I. Gutman and I. Juranić

Faculty of Science, Kragujevac University, Kragujevac, and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

It has been established earlier (I. Gutman, *Bull. Soc. Chim. Beograd* **44**, (1979) 627) that the main topological factors which determine the π-electron charge distribution are: the effect of odd-membered cycles and the effect of cycles of different parity. These effects are quantitatively evaluated for a series of non-alternant conjugated hydrocarbons and ceratin regularities have been observed.

III-3. PARTIAL MOLAR VOLUMES OF THE SYSTEMS $H_2O/D_2O-C_7H_8/C_7D_8$

N. Miljević and W. A. Van Hook

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, and University of Tennessee, Knoxville, Tenn., USA

Densities of toluene and its total deuterated isomer solutions in H_2O and D_2O have been measured at 25.000 ±0.001°C over a concentration range of 0.001 to 0.006 m. A Mettler/Paar vibrating tube densitometer has been used and enabled

Digitized by Google

a precision of 1×10^{-6} density units. A decrease of the density of the solution for the systems $H_2O-C_7H_8$, $D_2O-C_7H_8$, $D_2O-C_7D_8$, and increase for the system $H_2O-C_7D_8$ with increasing concentration, is observed, although the density of the solute is smaller than the density of the solvent in all cases. The apparent molar volume is a linear function of the concentration as follows; if H_2O is the solvent, the values of the apparent molar volume increase with increasing concentration and decrease in the case of D_2O as the solvent.

III-4. THE VAPOR PRESSURE ISOTOPE EFFECT OF ACETONITRILE

N. Miljević, V. Dokić, and J. Pupezin

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

High precision measurements of the vapor pressure differences between acetonitrile and acetonitrile-d_3 have been done over a temperature range of 203 to 290 K. The pressure measurements were made with a differental capacitance manometer, and the temperature was controlled to ± 0.002 K. The vapor pressure of CD_3CN is higher for 2.5 to 3.6% than the vapor pressure of CH_3CN over the whole examined temperature range. There is a break in the vapor pressure curve at the melting point and the transition point from a high-temperature β to a low-temperature α crystalline phase. The obtained results are discussed in the context of the characteristics of the liquid and solid states.

III-5. SOME ASPECTS OF THE VIBRATIONAL RELAXATION OF H_2S, D_2S AND H_2Se MOLECULES

Š. S. Miljanić

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The rates of vibrational self-relaxation (ν_2) of the above compounds have been studied regarding the frequencies of transition, moments of inertia and intermolecular potential. Those rates were measured by the method of laser-excited vibrational fluorescence and compared to the rates for other compounds of the same type. A higher efficiency of relaxation has been found for hydrogen selenide than those for either H_2S or D_2S. This is a somewhat paradoxical result. The results were discussed on that basis and a qualitative explanation has been given.

III-6. STUDY OF HYPOTHETICAL IONIZATION EFFICIENCY CURVES

D. Golobočanin, M. Miletić, O. Nešković, M. Veljković and K. Zmbov

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

Hypothetical ionization efficiency curves were examined and present numerical methods of investigation of the fine structure of ionization curves were carefully studied. Those structures were examined with and without taking noise into account. A new numerical method of resolution of the fine structure of ionization efficiency curves was developed to reduce uncertainties in explaining the experimental results.

Digitized by Google

III-7. BEHAVIOUR OF GASES UNDER HIGH PRESSURES

D. Stoiljković and S. Jovanović

Chemical Industry „Pančevo", Pančevo, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

It is shown in this paper that various supermolecular species are formed in compressed gases. The formation and the transformation of one kind of these species to another one have the features of the second order or higher order phase transition. Ethylene gas is chosen as an example to show what kind of supermolecular species can be expected. It is shown that the phase transition occurs when values of the volume and the entropy of ethylene are close to the critical ones.

III-8. INFRARED AND THERMOGRAVIMETRIC ANALYSES OF CERTAIN SALTS AND HYDROSOLS OF THORIUM

N. B. Milić and Ž. D. Bugarčić

Faculty of Science, Kragujevac University, Kragujevac

Infrared, thermogravimetric and differential thermogravimetric analyses of thorium nitrate, chloride, sulphate and spherically shaped powder particles of thorium hydrosols were made. IR spectra in the region of thermal transitions indicate the considerable differences in structure and stability of the studied compounds of thorium.

III-9. FORMATION OF SPHERICAL PARTICLES OF THORIUM HYDROSOLS

N. B. Milić and E. Matijević

Faculty of Science, Kragujevac University, Kragujevac, and Institute of Colloid and Surface Sciences, Clarkson College, Potsdam, U.S.A.

The formation of spherical particles of thorium hydrosols of narrow size distribution was studied at elevated temperatures. The obtained data show that the forced hydrolysis of thorium nitrate solution in the presence of sulfate ions resulted in the formation of spherical particles. The size and uniformity of the particles depend on experimental conditions (temperature, aging time, concentration of thorium).

III-10. THE ASYMMETRIC KINETICS OF PROCESSES IN PERTURBED SYSTEMS

S. Veljković

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The kinetics of the relaxation of radiation and heat perturbations in solids often asymmetric due to complex (non-Gaussian) distributions of the reactants.

Digitized by Google

The effects of the $\tau^{-(1+\alpha)}$ distribution (τ represent the half-lives of various groups of reactants) on the redistribution of radionuclides is analysed for selected hot atom processes. The tailing of the rate curves for the recovery processes is best observed in the course of the diffusion-controlled recombination of the radionuclide with the surroundings.

III-11. A STUDY OF ION – MOLECULE REACTION MECHANISMS IN ACETONITRILE

O. Nešković, M. Miletić, M. Veljković, D. Golobočanin and K. Zmbov

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The ion – molecule reactions of acetonitrile have been studied by mass spectrometry. Several such reactions are observed and identified through the examination of mass spectra as a function of pressure. Direct information of some of the mentioned reactions is obtained regarding the mechanisms of deuterated compounds. The appearance potentials of secondary ions were determined using the extrapolated difference method. The reproducibility of the data so obtained was 0.1–0.2 eV.

III-12. THE EFFECTS OF MONOHYDROXY ALCOHOLS, MINERAL ACIDS, EDTA AND STRONTIUM CHLORIDE UPON THE TEMPERATURE OF THE AIR-ACETYLENE FLAME

N. Ž. Rakićević

Faculty of Science, Priština University, Priština

For the measurement of the temperatures of the air-acetylene flame the Ornstein two-line method was chosen, which involves the measurement of the line intensity e. g. two copper lines, Cu 324.7 nm and 327.4 nm, respectively nickel lines, Ni 232.0 nm and Ni 252.5 nm. The flame temperature is the main parameter in the decomposition process. In the presence of monohydroxy alcohols in water solution, the salts of copper, nickel and magnesium increase the absorbance of the elements, the sensitivity of determinations and the temperatures of the flame too. The reduction atmosphere of the alcohols supports the atomization process. Interferences, which originated from mineral acids, may be attributed to the decrease of the flame temperatures. EDTA and strontium chloride act as releasing agents and temperature buffers. Magnesium was chosen because its oxide is a relatively refractory molecule.

III-13. TWO-PHASE BUFFER SYSTEMS: FUNCTIONAL DEPENDENCE OF THE BUFFER CAPACITY ON pH – THE GENERAL CASE

T. J. Janjić and E. B. Milosavljević

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Functional dependences of the buffer capacity (β) on pH for two-phase buffer systems containing acid-base pairs of monoprotic acids are investigated. The

Digitized by Google

equations derived on the basis of mathematical considerations successfully explain changes in the functional dependences $\beta = f(pH)$ for single component two-phase buffers in which partition of the molecular component of the acid-base pair are accompanied by secondary equilibria. Finally, theoretical considerations explain deviations from the rule of additivity of buffer capacities for multicomponent two-phase buffers in which interactions among the components of the combined acid-base pairs occur.

III-14. POLYMER COATING OF GLASS FIBERS

R. Aleksić, V. Plavšić and M. Jančić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Glass fibers of 150 μm diameter were coated with the copolymer ethylene — vinyl acetate (EVA) using a cylindrical bore die of 1mm diameter. The dependence of the coating thickness on the concentration and the temperature of the EVA toluene solution and of the glass fiber coating rate were determined.

III-15. A STUDY OF THE SORPTION AND FILTRATION OF RADIOSTRONTIUM DURING THE FILTRATION OF LIQUID WASTES THROUGH THE GROUND

Lj. Knežević, O. Janković and M. Mandić

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The motion of liquid wastes through sandy clay soil at the disposing site of radioactive waste was investigated. From the experimental data and proposed equation, the filtration and sorption parameters for radiostrontium are evaluated.

III-16. THE TEXTURE QUALITIES OF POROUS GLASS

B. Adnađević and D. Vučelić

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

On the basis of sorption measurements (sorption and desorption isotherms of nitrogen and water on porous glass) the following textural qualities of porous glass were determined: specific volume and area, total porousness, pore distribution by proportions and their dominant shape. A correlations was found between the textural parameters of porous glass and the way by which the latter is obtained.

Digitized by Google

III-17. THE STATE OF WATER SORBED ON POROUS GLASS

B. Adnađević, Lj. Đorđević, R. Srejić and D. Vučelić

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

Spin lattice (T_1) and spin-spin (T_2) relaxation times were determined by pulse NMR spectroscopy for water sorbed on porous glass with different pore diameters at the highest degree of coverage. On the basis of the temperature dependence of T_1 and T_2 and low temperature spectra for a given porous glass, the state of sorbed water was discussed as well as its dependence on the magnitude of the pore diameter. The existence of a multiphase sorption system was assumed and its basic energetic parameters were determined.

III-18. SYNTHESIS OF X TYPE ZEOLITES

B. Adnađević and D. Vučelić

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

The synthesis of NaX zeolites by using the low temperature hydrothermal and conversion methods, has been performed. Through the utilization of different initial raw materials, optimum parameters and technologies for NaX zeolite synthesis by application of the above methods, were determined. The quality of the obtained NaX zeolite was analysed in the following ways: by sorption measurings, X-ray and chemical analysis, and DSC-measurings. Its quality was found comparable to that of NaX zeolites produced by the best-known world manufacturers.

III-19. LIMESTONE AMMONIUM NITRATE POROUS STRUCTURE DETERMINATION BY THE MERCURY INTRUSION METHOD

G. Rasulić, A. Badrljica and Z. Marjanović

Chemical Industry „Pančevo", Pančevo

The mercury intrusion method for limestone ammonium nitrate porous structure determination has been applied. Determination conditions regarding sample size and vacuuming time have been defined. The limestone ammonium nitrate porous structure change in function of granule diameter size, of its chemical structure and of moisture contents has been investigated. The porous structure change tendency of actual fertilizer samples from the production process with the time of „aging" has been defined. The porous structure change investigations in function of the crystal transformation number of ammonium nitrate in limestone ammonium nitrate have been performed.

Digitized by Google

III-20. THE MECHANISM OF BENZENE SELF-DIFFUSION INSIDE THE BENZENE – SILICA GEL SYSTEM

B. Adnađević and S. Macura

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

With the help of the magnetic field pulse gradient, the self-diffusion coefficient of sorbed benzene on silica gel, has been determined. On the basis of knowing the silica gel textural qualities and the established temperature dependence of the sorbed benzene self-diffusion coefficient upon the quantity of sorbed benzene, a mechanism for the self-diffusion of sorbed benzene on silica gel is proposed.

III-21. A NEW METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE SPECIFIC AREA OF MICROPOROUS SORBENTS

B. Adnađević and R. Dimitrijević

Faculty of Science and Faculty of Mining and Geology, Belgrade University, Belgrade

On the basis of an experimentally proven model dealing with volume filling of the microporous sorbent and taking into assumption the sorbed matter state, a method has been developed for determining the specific area of microporous sorbents. The above method was tested on a large number of sorption systems and its advantages in relation to already existing methods have been noted.

III-22. POROUS POLYMERS – BIG CAPACITY SORBENTS

M. Vučić and D. Vučelić

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

Porous polymers have a fairly active surface area of the order of 600 m^2/g. As such they are very suitable as sorbents for a number of organic substances. By using the method of gas chromatography, the retention parameters of the following compounds: C_1-C_4 paraffins, C_2-C_3 olefins, acetylene, C_1-C_4 alcohols cyclohexane, benzene and diethyl ether, which served to determine the isostere sorption heat of these compounds. The given sorption heat values show that heavy alcohol, cyclohexane, benzene and diethyl ether are sorbed very well and that the sorption is even greater at lower temperatures e.g. at a temperature of app. 20°C. Through heating at higher temperatures, sample desorption occurs which permits a sorbent regeneration. Homologous chain samples of methane, olefins, and acetylene are easily desorbed by Porapak Q, which is reflected in their lower sorption heats so that, under certain conditions, Porapak Q may serve for the separation of samples which contain light as well as heavier organic components.

Digitized by Google

III-23. INVESTIGATION OF THE CHANGES OF THE CATALYST BASED ON ZnO-CuO-Cr_2O_3 DURING ITS EXPLOITATION IN AN INDUSTRIAL REACTOR USING THERMAL ANALYSIS

Lj. Milanović, S. Jovanović and G. Rasulić

Chemical Industry Pančevo, Pančevo

The subject of this work was an investigation of the changes of the catalyst based on ZnO-CuO-Cr_2O_3 during its exploitation in an industrial reactor for the low temperature conversion of carbon monoxide in the ammonia production process. Sample characterization was done by differential thermal and thermogravimetric methods in the athmosphere of air, helium and hydrogen. Catalyst changes in function of the time of its exploitation in an industrial reactor was followed. The samples were taken out of the reactor after 9, 16 and 23 months of work and compared to new, not used catalysts. The investigated samples were taken from different points in the industrial reactor so that the influence of the position in the reactor on catalyst changes could be observed for the same time of exploitation. Special attention was paid to the active component change in the utilization time function, position in the reactor as well as to the changes caused by catalyst poisoning. Attempts to quantitatively express the process of catalyst „aging" by methods of thermal analysis were made.

III-24. ACTIVITY TESTING OF CATALYSTS FOR STEAM METHANE REFORMING AT ELEVATED PRESSURES

P. Aranđelović and G. Heraković

Chemical Industry Pančevo, Pančevo

The activity of two types of steam methane reforming catalysts, one made by coprecipitation and the other by impregnation, was investigated. Investigations were carried out in a bench scale tubular flow reactor, in the pressure range 1—30 atm, at a temperature of 560 ± 5°C and at a gas mixture space velocity of 8500—9000 h^{-1}. Molar ratios of components at the reactor inlet were: $H_2O/C = 3.2 \pm 0.5$ mol/atom and $H_2O/H_2 = 10 \pm 3$ mol/mol. Under the investigation conditions it was found that at pressures up to cca. 8 atm the reaction rate constant is inversely proportional to the square root of the total pressure, which indicates pore diffusion resistance. At pressures from 8 to 30 atm the correlation between activity and total pressure becomes more complex and it cannot be presented in a simple form.

III-25. DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHY OF THIOGLYCOLIC ACID

N. Dramićanin, M. Erceg and D. Sužnjević

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

For a wide range of thioglycolic acid (HTSH) concentrations in the presence of the universal Britton-Robinson buffer (pH 1.98—11.5) the differential pulse polarograms were recorded by using a dropping Hg-electrode as the working one.

Digitized by Google

From the current peak analysis of the obtained polarograms it was noticed that more than one process, depending on the experimental conditions (pH and HTSH conc.) existed. To pH=4, in regard to the first dissociation constant of the acid ($pk_1=4.1$), particularly great influence on the electrode process has the adsorption of the neutral form of HTSH. In the presence of adsorption the electrode process is complicated by the surface chemical reactions of acid with anodically dissolved Hg-ions, which produce slightly soluble compounds and electrode blocking (filming) effects. A scheme of the electrode process was proposed and also some practical considerations in regard to the analytical applications were done.

III-26. INVESTIGATION OF METHYLENE BLUE ADSORPTION AT THE STATIONARY MERCURY ELECTRODE BY CYCLIC VOLTAMMETRY

Lj. Rančić and D. Sužnjević

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Cyclic voltammetry with a stationary Hg-electrode as the working one was applied on a methylene blue (MB) system with adsorption of the redox component on the electrode surface. The experiments were performed with MB in the presence of the universal Britton-Robinson buffer solution. Depending on experimental conditions (conc. MB and pH) as well as on the sweep rates, the appearance of an asymmetric pair (anodic and cathodic) of current peaks was noticed. Under some experimental conditions the anodic peak separated into two. From the peak characteristics in function of the polarization rates the obtained electrode kinetic parameters were discussed.

III-27. INVESTIGATION OF ETHYLENEDITHIOLDIACETIC ACID ADSORPTION AT THE MERCURY ELECTRODE BY CURRENT REVERSAL CHRONOPOTENTIOMETRY

D. Sužnjević

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Current reversal chronopotentiometry was applied on a redox system with ethylenedithioldiacetic acid (H_2Z) using a stationary Hg-electrode as the working one. The current density in both of the polarization directions was the same. The E−t curves obtained show the adsorption effects in the redox system studied. From the characteristics of the E−t curves recorded at different pH of the medium it was concluded that the neutral form of the acid adsorbs prior to the charge transfer reaction. From the analysis of the data obtained the adsorption and electrode kinetics parameters were determined.

Digitized by Google

III-28. OXYGEN REDUCTION ON GOLD AND PLATINUM ELECTRODES MODIFIED BY THALLIUM ADATOMS

N. M. Marković, A. V. Tripković and R. R. Adžić

Institute of Electrochemistry, ICTM, Belgrade

Oxygen reduction on Au and Pt modified by Tl adatoms has been investigated in alkaline and acid solutions using the rotating ring-disc electrode. In alkaline electrolyte the thallium adatoms change the O_2 reduction on Au from a two-electron process, leading to the formation of HO_2^-, to a four-electron process, leading to the formation of OH^-. In the presence of Tl adatoms the diffusion limiting current density is doubled, and a generation of HO_2^- almost completely suppressed. In acid electrolytes the catalytic effect occurs at potentials which are not of interest for electrochemical energy conversion. Small inhibitory effects have been found in O_2 reduction on Pt modified by Tl adatoms. No effects have been observed in alkaline solutions. It is interesting, however, that Tl adatoms prevent the inhibitory effects of other species.

III-29. X-RAY ANALYSIS OF THE ELECTROCATALYTIC RuOx — TiOx COATING

N. Krstajić, M. Spasojević, R. Atanasoski and M. Šljukić

Institute of Electrochemistry, ICTM, Belgrade, and Faculty of Metallurgy, Titograd University, Titograd

X-ray analysis of the phase structure of the ruthenium oxide — titanium oxide coating on titanium has been done. The effects of the chemical composition and the temperature of formation have been examined. The analysis reveals that RuO_2 and TiO_2 form a solid solution of the anatase rutile type. Above 600°C the presence of the anatase type structure of TiO_2 has been detected. Electrochemical examination has shown a better catalytic activity in the presence of the rutile type structure.

III-30. OXIDATION OF FORMIC ACID ON Pt—Ru ALLOY ELECTRODES

M. Spasojević, Z. Kićanović, R. Adžić and A. Despić

Institute of Electrochemistry, ICTM, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The electrocatalytic activity of Pt—Ru alloys for the oxidation of formic acid has been investigated. It has been found that an increase of the molar ratio of Ru, from 0 to 0.5 causes an increase of the catalytic activity. Further increase of the Ru content has an adverse effect. A larger activity of the alloys with a certain ratio of Ru in comparison with Pt is caused by the reaction between the strongly bound intermediates, the catalytic poisons, COH species and Ru—O or Ru—OH species. The ratio of the surface sites of Pt and Ru is important for the activity

Digitized by Google

of these electrodes, because this represents the example of a bi-functional catalyst. The oxidation of HCOOH in the main reaction pathway to CO_2 occurs on Pt, while the oxidation of the strongly bound intermediates involves the reaction with the Ru—O or Ru—OH species.

Digitized by Google

IV. ANALYTICAL CHEMISTRY

IV-1. KINETIC DETERMINATION OF ULTRAMICRO QUANTITIES OF Cd^{2+} IONS IN SOLUTIONS

R. Igov, T. Pecev and G. Miletić

Faculty of Science, Priština University, Priština, and Faculty of Philosophy, Niš University, Niš

The inhibitory effect of Cd^{2+} ions on the oxidation of alizarine with hydrogen peroxide, catalysed by Co^{2+} ions in solution, was used for Cd^{2+} ion determination in ultramicro quantities. Optimal reaction conditions were determined and by using the photocolorimetric method the reaction rate, quantities of the ion ranging from 2.5×10^{-8} to 5×10^{-7} g/cm^3 of Cd^{2+} ions could be determined. The relative error was 2 to 20%. For the kinetic data work up, the integral variant of the tangent method was used. Kinetic equations for both catalytic and inhibitory reactions were derived. The selectivity of the proposed method was tested and it turned out that a great number of the tested ions did not interfere with the Cd^{2+} ion determination.

IV-2. A KINETIC METHOD OF ANALYSIS IN WATER-ORGANIC SOLVENT MIXTURES

Lj. Trifković, G. A. Milovanović and T. J. Janjić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The effect of a certain number of organic solvents on the oxidation of pyrocatechol violet by hydrogen peroxide catalyzed by copper(II)-ions and the oxidation of azorubin S by hydrogen peroxide in the presence of manganese(II)-ions, was studied. It was established that in the presence of 30 volume per cent of acetonitrile the sencitivity of the oxidation of pyrocatechol violet by hydrogen peroxide with respect to copper(II)-ions is 50 times increased which enables the determination of copper in the concentration range $1.8\times10^{-9}-5\times10^{-8}$M. The sensitivity of the oxidation of azorubin S with respect to manganese(II)-ions is ten times increased in the presence of 30 volume per cent of acetone. Under these conditions manganese can be determined at concentrations ranging from 8×10^{-9}M to 5×10^{-8}M This study also showed that certain solvents increase the selectivity of the reactions investigated.

Digitized by Google

IV-3. POTENTIOMETRIC TITRATIONS OF REDUCING SUBSTANCES BY BROMINE IN ACETIC ACID USING GRAPHITE ELECTRODES

T. Pastor, V. Vajgand, M. Nikolić, Z. Stojković and M. Macić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Graphite electrodes can be successfully used for potentiometric titrations of acids and bases in non-aqueous solutions. Laboratory-prepared silicione rubber--based graphite electrodes yielded satisfactory results in determinations of reducing substances by lead(IV) acetate in acetic acid. In this paper, investigations were made into the possibility of titrations of arsenic(III), antimony(III), dihydroxybenzenes, ascorbic acid, etc. by a standard solution of bromine in acetic acid using a platinum electrode, a silicone rubber-based graphite electrode and a Radelkis graphite electrode (OP-C 7111D) for end-point detection. The conditions for determining most of the substances investigated improved when a supporting electrolyte was added. Small amounts of iodine do not have any positive effect in the arsenic(III) titration.

IV-4. THE POTENTIOMETRIC PRECIPITATION TITRATION OF METAL IONS BY MEANS OF A GLASS ELECTRODE. COPPER DETECTION IN ALLOYS OF THE Cu–Sn TYPE. TITRATIONS WITH A SODIUM OXALATE SOLUTION

D. Dobčnik

Technical High School, University of Maribor, Maribor

The copper content in alloys of the Cu–Sn type is determined by means of potentiometric precipitating titration with sodium oxalate solution as the titrating agent and the use of a glass electrode as the indication electrode analysed. This method was already used for the detection of calcium in drinking water. The preliminary alloy sample preparation equals the one used in standard electrolytic detection. The magnitude of the solubility product of copper oxalate and the dissociation constant value of oxalic acid necessitate the choice of the pH value of the titrated solution. The addition of methanol causes the optimum run of the titration curve. The titrations are carried out in the pH intervals 3.90 to 3.95 in a 55% methanol solution of the sample.

IV-5. POTENTIOMETRIC AND PHOTOMETRIC DETERMINATIONS OF MANGANESE(II), (III) AND (IV)

T. Pastor, M. Dobričić and M. Antonijević

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Potentiometric tritrations of manganese(II) were carried out using permanganate and potassium hexacyanoferrate(III) in the presence of various complexing [illegible]ions of manganese(III) and manganese(IV) were determined [illegible]te, hydroquinone and ascorbic acid. A platinum electrode, a [illegible] electrode (OP-C 7111D) and a laboratory-prepared silicone

Digitized by Google

rubber-based graphite electrode were used for end-point detection. The greatest change in potential during the titrations was observed using the latter of these electrodes. Photometric titrations with iron(II) sulphate can be used successfully in determining components in manganese(III) and manganese(IV) mixtures. Special attention was paid to the investigation of the stability of standard solutions of manganese(IV).

IV-6. POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF BARIUM AND DICHROMATE IONS WITH DROPPING Pb-AMALGAM INDIACTOR ELECTRODE

O. S. Vitorović and D. D. Poleti

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

We have demonstrated in our previous work that the Pb(Hg)-electrode can be used as an indicator electrode for the determination of the Pb^{2+}, IO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$, and CO_3^{2-} ions. This work reports the investigation of the possibility of determining those cations that are incapable of corroding the Pb(Hg)-electrode. It has been found that the titrating agent must be able to form a sparingly suluble compound with the given cation and must have oxidative properties. A method for determination of Ba^{2+} ions by means of $Cr_2O_7^{2-}$ ions, as well as a method for determination of $Cr_2O_7^{2-}$ ions by means of Ba^{2+} ions, has been developed. The end point should be evaluated from the break in the titration curve. The mean relative errors range from −0.07 to 1.03%, for the determination of barium, and −0.37 to +0.09%, for the determination of dichromate.

IV-7. APPLICATION OF THE H_2/Pd — ELECTRODE AS A GENERATOR FOR COULOMETRIC-POTENTIOMETRIC DETERMINATIONS OF MIXTURES OF BASES IN KETONES

V. Vajgand, R. Mihajlović and Lj. Jakšić

Faculty of Science, Belgrade, Faculty of Science, Kragujevac, and Faculty of Science, Priština

In this work we have examined the possibility of applying the H_2/Pd-electrode as a generator for determining binary mixtures of organic bases in acetone, methylethyl ketone and methylisobutyl ketone. H^+ ions were generated in nonaqueous solutions of 0.4 M $NaClO_4$ and the end point of titration was determined potentiometrically using a glass — modified calomel electrode system. Errors of determinations were less than 2.5% in regard to the results of the individual determination of bases.

Digitized by Google

IV-8. MANUFACTURING OF A MULTI-PURPOSE RUŽIČKA TYPE ION-SELECTIVE ELECTRODE

M. S. Jovanović, B. D. Vučurović and Ž. Avramović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Ružička and coworkers have developed during the past few years a multi-purpose type of ion-selective electrode consisting of hydrophobised graphite as the body and applying a solid inner contact. We succeeded during our research to manufacture such a type of ion-selective electrode finding out the optimal relation between graphite and Teflon in order to obtain an electrode body expressing good mechanical strengh and low ohmic resistance. Besides, in order to avoid possible corrosion of the conductor by the presence of „solid solution", we introduced carbon instead of stainless steel for the terminal. Comparing the behaviour of our electrodes with the one of the Radiometer production, we showed it to be of similar characteristics.

IV-9. INVESTIGATIONS OF THE BEHAVIOUR OF A MULTI-PURPOSE ION-SELECTIVE ELECTRODE WITH DIFFERENT SENSORS

M. S. Jovanović, B. D. Vučurović, M. Đurić, Ž. Avramović and S. Stanojlović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

A self-made multi-purpose Ružička type ion-selective electrode with inner graphite contact, was activated with different sensors. If these are inorganic salts with a very low solubility product, the electrode becomes selective not only to the corresponding cation, but also to the corresponding anion because of the limited number of interfering ions. Here, sensors being admixtures of either PbS/Ag_2S,S or Ag_3PO_4/Ag_2S,S were applied giving a Pb^{2+} resp. S^{2-} selective electrode in the first case and a PO_4^{3-} selective one in the second case. The behaviour of the self-made electrode of the first type, was very similar to that of a commercial one, while the second one was the first all-solid -state PO_4^{3-} electrode produced showing analytical applicability but also the necessity of further improvement.

IV-10. COMPLEXOMETRIC DETERMINATION OF COPPER IN THE PRESENCE OF THE ELECTRODE SYSTEM COPPER ION SELECTIVE ELECTRODE — GLASS ELECTRODE

E. Stanišić and M. Manetović

Faculty of Science, Priština University, Priština

The application of copper ion selective electrode — glass electrode system for complexometric determination of copper ions in acetic (pH 5.1) and ammoniacal (pH 9.7) buffer solutions was investigated. The rate of attainment of the electric potential during titration as well the potential jump at the end-point of titration was followed. Results were compared with those obtained by the use of the electrode system copper ion selective electrode — saturated calomel electrode.

Digitized by Google

IV-11. COMPARISON OF METHODS FOR THE ATOMIC ABSORPTION ANALYSIS OF COAL

N. Ž. Rakićević

Faculty of Science, Priština University, Priština

In order to determine the content of metals in coal, it is necessary to destroy the organic substance of coal. In the sense, the samples of coal were treated by two methods: (1) dry ashing which consists of heating samples to 450°C, for volatile elements, and to 900°C, and (2) wet ashing which consists of digestion with HNO_3, $HNO_3 + HClO_4$, aqua regia, and $H_2SO_4 + H_2O_2$ at about 120°C. The method of dry ashing is better and faster, more accurate and more precise than wet ashing. Of the wet processes the mixture $HNO_3 + HClO_4$ was the best system for treating samples of coal. Potassium and sodium were determined by the emission method, calcium, iron, selenium by the absorption method, and cadimum, cobalt, copper, manganese and lead by the standard addition method.

IV-12. DETERMINATION OF INDIUM IN ZINC-CONCENTRATES AND METALLURGICAL PRODUCTS OF ZINC AND CADMIUM AT REMHK „TREPČA"

B. Kamberi, A. Ibar, O. Ibar and I. Ibriahimi

Faculty of Science, Prishtina University, Prishtina

Indium was determined in zinc-concentrates and other metallurgical products which are obtained during the production of zinc and cadmium. Combined methods, solvent extraction, spectrophotometry and atomic absorption spectrophotometry were used for the determination of indium. Solid representative samples were decomposed by treatment with hydrochloric acid, and then attacked by nitric acid. Indium was then turned into an iodide complex and then extracted by organic reagents, ether, dithizone and 8-hydroxyquinoline (oxine). In this way many interfering ions are separated from the solution. The obtained solvents were used for the determination of indium by spectrophotometrcy and atomic absorption spectrophotometry. The results obtained by both methods are comparable.

IV-13. COMBINED CHROMATOGRAPHIC-SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF MICROQUANTITIES OF MOLYBDENUM(VI)

M. M. Krunz, L. B. Pfendt and T. J. Janjić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

In this work the equilibria in water-methanol solution (50% v/v) of molybdenum(VI) and rutin have been investigated. On the basis of the results obtained, a new spectrophotometric method for the determination of microquantities of molybdenum(VI) and rutin has been described. In order to take all the advantages of this very sensitive method, the effect of some foreign ions on the determination

Digitized by Google

of molybdenum(VI) has been studied, and a combined chromatographic-spectrophotometric procedure for the separation and determination of this element, in the presence of a large number of interfering ions, has been developed.

IV-14. POLAROGRAPHIC BEHAVIOR OF UNSATURATED ACIDS IN PHOSPHATE BUFFER

I. Spirevska and V. Rekalić

Chemical Faculty, University of Skopje, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The polarographic behavior of maleic, fumaric, citraconic and mesaconic acids has been studied in phosphate buffer in the region of pH values from about 2 to 7. It has been found within which pH value limits the height of the wave remains unchanged, with which pH values the waves are doubled and when the first, respectively the second wave disappears. We tried to explain the processes taking place on the electrode and to determine the *cis* and *trans* isomers in the mixture.

Digitized by Google

V. METALLURGY

V-1. A STUDY OF DENDRITIC STRUCTURE IN STEELS

Z. Đorđević and Lj. Nedeljković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The dendritic structure is revealed by a modified Rosenhain reagent on samples taken from a conventionally cast 2t ingot of a low alloy case-hardening Č.4721 steel, from continuos cast slab 1000 × 200 mm of a structural Č.9562 steel, from an ESR ingot ø 165 mm of medium-carbon Cr–Mo alloyed steel, and from a weld metal of MAW and SAW weldments of low-carbon Mn-Ni-Mo low-alloy high strength steel. The dendritic structure varies from a mixed, columnar-equiaxed with well developed secondary axes in the conventionally cast ingot and continuous cast slab, to a mostly columnar, with or without secondary axes, in the sand cast and ESR steels. The dendrites in the weld metals could not be observed directly, but the shape of the secondary grains suggests that they were columnar. Globular dendrites were not observed. The relation between the dendrites and the secondary grains is also made obvious on some samples. Some assumptions on flow patterns in the liquid at the solidification front can be derived from the observed dendrite morphology.

V-2. DILATOMETRIC BEHAVIOUR OF MARAGING STEEL OF THE Fe-Ni-Co-Mo-Ti TYPE AT A SLOW HEATING RATE

B. Anđelić, N. Vidojević and N. Novović-Simović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

After quenching from 820°/30 min in air atmosphere dilatometric specimens of maraging steel of a chosen composition were heated in a dilatometric furnace up to various temperatures in the range from 500 to 900°C and cooled to room temperature; the heating rate was 4°C/min, and the cooling rate corresponded to the cooling rate of the furnace. The analysis of recorded differential dilatometric curves showed that the phase changes during the heating of the steel were expressed in the form of three clearly distinguished contractions: contraction I in the temperature interval from 508 to 577°C, contraction II in the interval from 577 to 673°C and contraction III between 673 and 778°C. After heating up to 700°C and higher temperatures, at differential dilatometric curves of the cooling process dilatation connected with austenite – martensite transformation can be observed. Because of the easier obtaining of the equilibrium content, the nickel content in austenite

Digitized by Google

decreases with the rise of heating temperature up to 780°; this was expressed in the increase of the corresponding M_s — point during its transformation during cooling in martensite and increasing of the volume effect of this transfromation. In the case of higher heating temperatures the M_s — point first decreases, and then stagnates, while the dilatometric effect of martensite transformation shows further small increase. In connection with phase changes that take place in the investigated steel during heating, i.e. cooling, there are also its total volume changes.

V-3. KINETICS OF THE AGEING PROCESS OF MARAGING STEEL OF THE Fe-Ni-Co-Mo-Ti TYPE

B. Anđelić, N. Novović-Simović and N. Vidojević

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The kinetics of the ageing process of maraging steel of a chosen composition was followed in the temperature interval from 450 to 700°C, using the dilatometric method and measuring hardness. From the obtained results dilatometric specimens contraction at all treatment temperatures can be observed, as a consequence of the ageing process in martensite, i.e. the ageing process in martensite and reverse α-γ-transformation, when the higher treatment temperatures are concerned. The observed contraction increase with the treatment time depends on temperature, and it was the highest in the first moments of treatment. For the total volume changes of dilatometric specimens that were recorded after cooling to room temperature, besides the mentioned processes, starting from 625°, austenite — martensite transformation is also responsible. In accordance with the processes that take place at a certain treatment temperature, the course of change of the investigated steel hardness with treatment time in the temperature range from 450°C to 600°C was represented by curves with a maximum, while at the higher treatment temperatures the change of hardness had a falling course. The determined values of the activation energy of the investigated steel ageing process showed dependence on the level of the obtained hardness and volume changes.

V-4. THE INFLUENCE OF DEFORMATION ON THE STRENGTHENING OF AlCuMgSi ALLOY

V. Šijački-Žeravčić, M. Rogulić and V. Milenković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The influence of different degrees of deformation which were performed before and after the ageing treatment was investigated. One group of specimens was deformed 10, 30, 40 and 70% immediately after quenching and the other after precipitation treatment. The deformation effects were followed by hardness measurements and by the bending method. The obtained results suggest that the change in properties is the result of different strengthening mechanisms which are dominant in a particular treatment state. The higher level of strengthening is obtained after precipitation treatment.

Digitized by Google

V-6. COLOR METALLOGRAPHY OF ALUMINUM ALLOYS

D. Mihajlović and Z. Cvijović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The micrographs obtained in an optical microscope result from light-shade contrast. Quite often it is difficult to identify phases present because of lack of contrast. The use of color metallography instead of classical etching methods improves detection of the phases, contributes to a higher accuracy in their identification and so greatly increases the amount of information available from the specimen. One of the methods used in color metallography is chemical or electrochemical color etching. The basic principle for obtaining tints in color etching either involves selective tinting of different phases or involves optical phenomena connected with light interference. In this paper the results of the use of color etching for determining phases in the microstructure of complex aluminum alloys are given. The development of chemical inhomogeneity and crystallographic orientation are also presented. The data on the examined alloy and of the etching process necessary in obtaining proper results of the metallographic analysis are given.

Digitized by Google

VI. CHEMICAL ENGINEERING

VI-1. MURPHREE, HAUSEN AND VAPORIZATION EFFICIENCIES IN THE DISTILLATION OF SYSTEMS WITH ASSOCIATION OF ONE OF THE COMPONENTS IN BOTH PHASES

J. Savković-Stevanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

A comparative study of the efficiency models of a plate distillation column is considered for binary systems with the association of one component in both phases. A model of the associated systems is used taking into account the concentration dependent liquid phase association constant. The experiments were carried out in a laboratory column with glass bell-plates with systems of benzene--acetic acid and toluene-acetic acid. The Murphree, Hausen, modified Murphree efficiencies and the vaporization efficiency were determined from the experimentally measured overall efficiency. From the obtained results the real plate composition was determined.

VI-2. HEIGHT OF THE TRANSFER UNIT IN A PACKED DISTILLATION 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 (West)

In this paper mass transfer between the liquid and vapour phases in packed distillation columns according to the model of the two film theory was investigated, with a binary mixture of benzene-toluene. Investigations were performed both in a laboratory and pilot-plant column. The columns were packed with glass Raschig rings. Distillations were carried out at different reflux ratios and vapour velocities through the columns. Previously, hydrodynamic conditions and optimal vapour velocity through the columns were investigated. The obtained experimental results were correlated by correlation models for the determination of the height of the transfer unit such as Chilton-Colburn, Sherwood-Holloway, Cornell et al. and Zuiderweg. Comparison of the experimentally determined and calculated values of the H.T.U. gives good agreement of the experimental and calculated results.

Digitized by Google

VI-3. STOCHASTIC MODELING OF THE MASS TRANSFER PROCESS IN A PACKED DISTILLATION COLUMN

J. Savković-Stevanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

In this paper a synthesis of stochastical, matehematical and physical modeling on mass transfer in a distillation packed column is applied. Experimental results in a laboratory and pilot-plant packed column were obtained with a binary mixture of benzene-toluene. The experiments were performed according to an optimal design matrix in different columns for different reflux ratios and vapour velocities. According to this experimental design dimensionless groups were modeled in well known empirical correlation models for the determination of the height of the transfer unit (H.T.U.). The estimation of the model parameters was derived on the basis of the maximum likelihood object functions, dispersion and regression analysis of the active experiment. The obtained results were compared with classical mathematical processing of experimental data by correlation models for the determination of the H.T.U.-values.

VI-4. OPTIMIZATION OF MULTISTAGE MASS TRANSFER PROCESSES

J. Savković-Stevanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Optimization of separation processes such as mass transfer in packed distillation columns combined with the association reaction is very complex. With such complex systems one has to resort to the synthesis of more objective functions combined with several optimization methods. In this paper, finding out the most optimal conditions of separation in the several characteristic investigated systems, was completed by application of the Hooke-Jeeves search method to state the object functions for the height of the equivalent theoretical plate (HDETP) and the height of the transfer unit (HTU) as well as Box's complex search method for the degree of separation and number of transfer units (NTU) as object functions. The analysis of the obtained results has shown that Box's complex method is more effective than the Hooke-Jeeves method. By the synthesis of more objective functions more full information about the mechanism of mass transfer in the investigated systems is obtained.

VI-5. AN ANALYSIS OF PARTICLE COLLECTION EFFICIENCY IN MOBILE BED SCRUBBERS

G. Vunjak-Novaković and D. V. Vuković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Prediction of particle collection efficiency in the mobile bed scrubbers require the knowledge of pressure drop data. In order to obtain the neccessary information, the relationship between the pressure drop and packing density, packing height,

Digitized by Google

supporting grid characterististics, liquid and gas fluxes was investigated, in one-stage pilot-plant unit, in a wide range of operating conditions. The obtained correlations were used to predict the particle collection efficiency in mobile bed scrubbers. The possibility for the improvement of particle collection efficiency in these units was also indicated.

VI-6. COMPUTER DESIGN OF THE SHELL-and-TUBE HEAT EXCHANGERS FOR THE PROCESS INDUSTRY

A. Tasić, B. Đorđević, M. Mihajlović, V. Valent and D. Grozdanić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The logic for computer design and specification of heat exchanger systems in serial and parallel arrangement has been developed. This procedure enables the selection of the arrangement and optimization of standard types of equipment.

VI-7. THE STUDY OF THE POLLUTANT DISPERSION ON THE CONICAL TREE MODELS BY THE ADSORPTION METHOD

S. Končar-Đurđević and O. M. Stojanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The application of the original dynamic adsorption method has been shown on the models of separate trees having conical crowns and their forestal protection zones. The mass transfer around the tree models and forestal protection zones models of different permeability has been studied. According to the obtained chromatograms, the places of boundary layers separation were determined and streaming fields around the models were reconstructed. In all the cases the accordance with contemporary knowledge was obtained and in some of them new knowledge was acquired.

VI-8. EXPERIMENTAL DETERMINATION OF LAMINAR BOUNDARY LAYERS SEPARATION BY THE ADSORPTION METHOD

S. Končar-Đurđević, M. Glišić and A. Tucović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, University Belgrade, and Energo-projekt, Belgrade

The adsorption method for study of mass transfer and flow of fluids is very useful for the determination of boundary layers separation because of its special characteristics. This made possible to determine experimentally more exactly the structure of separation of boundary layers; that suggested to the authors the use of the larger expression „zone of separation of boundary layers". In dependence of the flow regimes it was found that it can appear one or two zones of separations. The examples of these investigations are presented and discussed.

Digitized by Google

VI-9. COMPUTER DESIGN OF OPERATION OF A COUNTERCURRENT MULTIPLE EFFECT EVAPORATOR SYSTEM FOR THE CHEMICAL INDUSTRY

V. Valent, A. Tasić, M. Spasić, D. Grozdanić and B. Đorđević

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

A mathematical model for computer design of a countercurrent multiple effect evaporator system, commonly used in the chemical industry, is described. The model consists of four equations per evaporator: (1) enthalpy balance, (2) heat transfer rate, (3) the phase equilibrium relationship, and (4) the mass balance equation. An iterative FORTRAN program, developed on the basis of the model proposed above, is used. The program calculates the steam consumption, the heat transfer surface, and the distribution, composition, and mass flow rates, to give a desired exit composition of the solution.

VI-10. DIGITAL COMPUTER SIMULATION OF THE UNSTEADY HETEROGENEOUS CATALYTIC OXIDATION OF AMMONIA

G. Popović and S. Joksimović-Tjapkin

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The oxidation of ammonia on the surface of the Pt-Rh alloy under real conditions occurs in the diffusion controlled region. The initial unsteady period for this kind of reactions is very significant, because the rate of reaction is not yet diffusion limited. In order to determine the real kinetic parameters a mathematical model is developed describing this process as a whole, i.e. covering both the kinetic and diffusion controlled region. The approximate values of kinetic parameters, obtained by usual analysis of experimental results under steady conditions, are inserted in the present model. Numerical solutions of the model equation which represent the dependence of the surface reaction temperature on time, are obtained in tabular and graphical form by an adequate computer programme. The computed graphs are compared with those obtained experimentally. Best agreement between the graphs was the criterion for the choice of correct kinetic parameter values.

VI-11. PHOSPHORIC ACID EXTRACTION BY MEANS OF ALCOHOLS

A. Ruvarac, V. Šipka, D. Vasović and M. Šećerov

Chemical Industry Pančevo, Pančevo, and The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The physico-chemical investigations of phosphoric acid distribution in two-phase systems: water solution-alcohol was performed. The water phase is represented by the phosphoric and nitric acid blend in this investigation to which in some experiments, calcium nitrate has been added, forming a blend, which had an approximate solution structure, obtained after the raw phosphates decomposition by means of nitric acid. Iso-butanol, sec-butanol, tert-butanol, iso-amyl and

Digitized by Google

n-amyl alcohol have been used as the organic phases. Investigation results showed that phosphoric acid distribution in the investigated systems falls in the next series: tert-butanol, sec-butanol, iso-butanol, iso-amyl alcohol, n-amyl alcohol.The calcium content in the water phase considerably affects the phosphoric acid extraction process. The calcium effect is determined. On the basis of experimental data it has been ascertained that sec-and iso-butanol are the most convenient for phosphoric acid extraction. In order to choose the extragents for further investigation in the phosphoric acid extraction field, the loss of alcohol, for extraction in the system H_3PO_4-HNO_3-$Ca(NO_3)_2$ — extragent, has been tested. The results obtained in this paper shall be used for a chemical-technological process of phosphoric acid extraction from raw phosphates.

VI-12. PURIFICATION OF PHOSPHORIC ACID

V. Janković and D. Đokić

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

The possibility of the purification of phosphoric adid by means of various methods was investigated. Impurities in phosphoric acid were removed by precipitation with potassium chloride, sodium chloride, sodium carbonate, barium carbonate and by the combined precipitation method. Phosphoric acid was also purified by extraction with ispropyl alcohol. Results indicate that by precipitation and/or extraction higher grades of phosphoric acid can be obtained.

Digitized by Google

ФАБРИКА МАЗИВА КРУШЕВАЦ

Производи:

МАЗИВЕ МАСТИ

FOR, FOR EP, FOR MS	Литијумове мазиве масти
FOR LPD и FOR PD	Мазиве масти за дуготрајно подмазивање
FORLIT	Мазива маст за шинска возила
FORTERM	Мазива маст за високе температуре
FOR NT	Нискотемпературне мазиве масти
FOR HZ	Мазива маст за хомокинетичке зглобове

МАЗИВЕ МАСТИ ЗА ОТВОРЕНЕ ЗУПЧАСТЕ ПРЕНОСНИКЕ УЖАД И ЛАНЦЕ

FAMGEN 0, FAMGEN 4, FAMGEN EPL
FAMGEN KL 3, 23, 130 и 300.

ПАСТЕ И СУСПЕНЗИЈЕ

FAMOL PL, FAMOL PT, FAMOL HT
FAMOL PU, FAMOL SU

СРЕДСТВА ЗА ОБРАДУ МЕТАЛА РЕЗАЊЕМ

Несмулгирајућа уља (активна и инактивна)
Емулгирајућа уља, полусинтетичка и синтетичке течности

СРЕДСТВА ЗА ОБРАДУ МЕТАЛА ДЕФОРМИСАЊЕМ

Уља за дубоко извлачење
Уља за хладно ковање
Уља за извлачење жица и ваљање обојених метала

СРЕДСТВА ЗА АНТИКОРОЗИОНУ ЗАШТИТУ

ИНДУСРТИЈСКА МАЗИВА

Уља за компресоре
Уља за расхладне компресоре
Уља за затворене зупчасте преносника
Циркулациона уља
Хидраулична уља

МОТОРНА УЉА

Уља за четворотактне моторе
Уља за двотактне моторе
УЉА ЗА МЕЊАЧЕ И ДИФЕРЕНЦИЈАЛЕ
УЉА ЗА КИПЕРЕ
УЉЕ ЗА АУТОМАТСКЕ ПРЕНОСНИКЕ ATF
ТЕЧНОСТИ ЗА ХИДРАУЛИЧНЕ КОЧНИЦЕ U-2
СРЕДСТВО ЗА ЧИШЋЕЊЕ И ДЕЗИНФЕКЦИЈУ FAMIN
УЉЕ ЗА ИСПИРАЊЕ МОТОРА MIS

Телефони: 23-227, 23-862 и 22-078
Телекс: 17415-YU FAM

Digitized by Google

ФАБРИКА МАЗИ КРУШЕВАЦ
ЮГОСЛАВИЯ

производит:

СМАЗОЧНЫЕ МАЗИ

ФОР, ФОР ЕП, ФОР МС	Литиевые смазочные мази
ФОР ЛПД, ФОР ПД	Мази для долговременной смазки
ФОРЛИТ	Мазь для рельсовых единиц
ФОРТЕРМ	Мазь для высокой температуры
ФОР НТ	Мазь для низкой температуры
ФОР ХЗ	Мази для гомокинетических шарниров

САМЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СМАЗКИ ДЛЯ ОТКРЫТИХ ЗУБЧАТЫХ ПЕРЕДАЧ КАНАТОВ И ЦЕПЕЙ
ФАМГЕН 0, ФАМГЕН 4, ФАМГЕН ЕПЛ
ФАМГЕН КЛ 3, 23, 130 и 300

ПАСТЫ И СУСПЕНЗИИ
ФАМОЛ ПЛ, ФАМОЛ ПТ, ФАМОЛ ХТ
ФАСОЛ ПУ, ФАМОЛ СУ

СРЕДСТВА ДЛЯ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ РЕЗКОЙ

Неэульгирующие масла (активные и инактивные)
Эмульгирующие масла, полусинтетические и синтетичсекие жидкости

СРЕДСТВА ДЛЯ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ ДЕФОРМАЦИЕЙ
Масла для глубокой вытяжки
Масла для холодной ковки
Масла для вытяжки проволок и прокатки цветных металлов

СРЕДСТВА ДЛЯ АНТИКОРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

ПРОМЫШЛЕННЫЕ СМАЗКИ
Масла для компрессоров
Масла для закрытых зубчатых передач
Циркуляционные масла
Гидравлические масла

МОТОРНЫЕ МАСЛА

Масла для четырехцилиндровых двигателей
Масла для двухтактных двигателей
Масла для коробки передач и дифференциала
Масла для самосвалов
Масла для автоматических передач АТФ
Жидкости для гидравлических тормозов У-2
Средство для очистки и дезинфекции ФАМИН
Масло для промывки двигателей МИС

Телефоны: 23-227, 23-862 и 22-078
Telex: 17415-YU FAM

Digitized by Google

FABRIKA MAZIVA KRUŠEVAC
JUGOSLAWIEN

Produziert:

SCHMIERFETTE

FOR, FOR EP, FOR MS	Lithiumschmierfette
FOR LPD und FOR PD	Schmierfette für Langzeitschmierung
FORLIT	Schmierfett für Schienenfahrzeuge
FORTERM	Hochtemperaturfett
FOR NT	Tieftemperaturfette
FOR HZ	Schmierfett für homokinetische Gelenke

SCHMIERFETTE UND SCHMIERMITTEL FÜR OFFENE ZAHNTRIEBE, SEILE UND KETTEN
FAMGEN 0, FAMGEN 4, FAMGEN EPL
FAMGEN KL 3, 23, 130 und 300
PASTEN UND SUSPENSIONEN
FAMOL PL, FAMOL PT, FAMOL HT
FAMOL PU, FAMOL SU
KUHLSCHMIERMITTEL FUR SPANABHEBENDE METALLBEARBEITUNG
Unemulgierbare Öle (aktive und unaktive)
Emulgierbare Öle, halbsynthetische und synthetische Flüssigkeiten
KÜHLSCHMIERMITTEL FÜR VERFORMENDE METALLBEARBEITUNG
Tiefziehöle
Öle zum Kaltschmieden
Öle zum Drahtziehen und Walzen von Buntmetallen
KORROSIONSSCHÜTZMITTEL
INDUSTRIE-SCHMIERSTOFFE
Verdichteröle
Kompressorenöle für Kühlanlagen
Öle für geschlossene Zahnradtriebe
Umlauföle
Hydrauliköle
MOTORENÖLE
4-Takt-Motorenöle
2-Takt-Motorenöle
ÖLE FÜR GETRIEBE UND HINTERACHSANTRIEBE
KIPPERÖLE
AUTOMATIC TRANSMISSION FLUID ATF
BREMSFLÜSSIGKEITEN U-2
BREMSFLÜSSIGKEITEN U-2
REINIGUNGS- UND DESINFEKTIONSMITTEL FAMIN
MOTORSPÜLMITTEL MIS

Telefoni: 23-227, 23-862 i 22-078
Telex: 17415-YU FAM

Digitized by Google

Фабрика гумених производа
РЕКОРД
БЕОГРАД — РАКОВИЦА,
Патријарха Димитрија бр. 14
Телефон: 562-499
Телекс: 11985
ООУР „Рекорд-комерц":
562-124; 562-262; 562-135; 561-521



Познати југословенски произвођач гумених производа РЕКОРД је фабрика разноврсног производног програма са дугогодишњом традицијом и афирмацијом на домаћем и светском тржишту.

Фабрика РЕКОРД обухвата производњу следећих група производа:

ПНЕУМАТИКА

— Задња и предња пнеуматика за тракторе, различитих димензија и дезена.
— Пнеуматика за мотокултиваторе и пољопривредне машине.
— Пнеуматика за пољопривредне приколице до 10 тона носивости.
— Пнеуматика за грађевинске машине и унутрашњи транспорт.
— Обновљена пнеуматика за путничка и терента возила.

ГУМЕНА ЦРЕВА

— Глатка и спирална црева за воду
— Црева за компресоре
— Црева за нафту и нафтине деривате
— Црева за киселине и базе и прехрамбене флуиде
— Хидраулична црева високог притиска
— Разна црева специфичне намене за различите индустрије.

ГУМЕНО-ТЕХНИЧКА РОБА

— Пресована и сечена гумено-техничка роба за све индустрије
— Гумено техничка роба широке потрошње
— Гумене заптивно — дилатационе траке
— Различити гумени профили
— Гумене плоче и теписи за подове.

Искуством од 55 год. фабрика РЕКОРД гарантује квалитет, сигурност, функционалност и дуги век трајања својих производа.

Digitized by Google

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 lurs manuscrits à l'adresse suivante: Prof. Slobodan V. Ribnikar, Institutza fizičku hemiju, Priroedno-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 Хемијског 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, Југославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

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

Rédacteurs de ce numéro: D. DRAŽIĆ et M. TECILAZIĆ-STEVANOVIĆ

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

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

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠĆEPANOVIĆ, 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

Digitized by Google

YU-ISSN 0017—0941
Гласник Хем. друштва Београд
Bull. Soc. chim. Beograd, **46**, No. 1—2 (1981)

САДРЖАЈ

I Југословенски симпозијум о керамици 5
Пленарна предавања . . . 7
I. Сировине . . . 14
II. Ватростални материјали . . . 21
III. Фина, грађевинска керамика и стакло . . . 32
IV. Цемент и остала везива и агрегати . . . 40
V. Савремени керамички материјали . . . 48
Индекс аутора Симпозијума . . . 97

XXIII Саветовање хемичара СР Србије
I. Општа и неорганска хемија . . . 101
II. Органска хемија и биохемија . . . 108
III. Физичка хемија . . . 119
IV. Аналитичка хемија . . . 125
V. Металургија . . . 128
VI. Хемијско инжењерство . . . 133
Индекс аутора Саветовања . . . 137

CONTENTS

First Yugoslav Symposium on Ceramics 53
Plenary lectures . . . 55
I. Raw materials . . . 62
II. Refractory materials . . . 69
III. Fine and bulding ceramics and glass . . . 84
IV. Cement and other binders and aggregates . . . 87
V. Modern ceramic materials . . . 137

23rd Annual Meeting of the Serbian Chemical Society
I. General and inorganic chemistry . . . 141
II. Organic chemistry and biochemistry . . . 148
III. Physical chemistry . . . 159
IV. Analytical chemistry . . . 165
V. Metallurgy . . . 168
VI. Chemical engineering

Издавач: Српско хемијско друштво. Карнегијева 4, Београд
Штампа: ШИРО Србија, Мише Ковачевића 5, Београд

Digitized by Google

Fap. Sci.
QD
1
G77

GHDBAX 46 (3) 1—70 (1981)
YU ISSN 0017—094X

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА BULLETIN БЕОГРАД DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

КЊИГА 46 VOLUME СВЕСКА 3 NO

PHYSICAL SCIENCE
JUN 9 1981



БЕОГРАД
1981

Digitized by Google

Гласник Хемијског друштва Београд је ласило Српског хемијског друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део трошкова 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 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: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

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

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТВРТКО-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАП и В. ШЋЕПАНОВИЋ

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

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (3) 1–10 (1981)

547.421.51.262:543.51

GHDB-704

Original scientific paper

MASS SPECTRA OF CYCLIC ACETALS. II*. FRAGMENTATION OF DIASTEREOMERIC 2-ALKYL-5-HYDROXY-1,3-DIOXANS, THE CORRESPONDING ACETATES AND TRIMETHYLSILYL ETHERS UNDER ELECTRON IMPACT**

DRAGOSLAV JEREMIĆ, VLATKA VAJS, PREDRAG RAJKOVIĆ and SLOBODAN MILOSAVLJEVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

(Received 12 November 1980)

The behaviour under electron impact of diastereomeric 2-ethyl- and 2-*n*-propyl-5-OX-1,3-dioxans [X=H, CH_3CO and $Si(CH_3)_3$] is reported. As it was shown by deuterium labelling, the major fragmentation process observed for X=H was analogous to that of the previously studied 2,5-dialkyl-1,3-dioxans. The *cis*- and *trans*-isomers of the hydroxy-acetals exhibited identical mass spectra, which is due to the absence of any fragmentation initiated by the hydroxyl group. Acetylation of the hydroxyl group altered the general fragmentation pattern introducing fragment ions, such as $[M-CH_3COOH]^+$ and $CH_3C{\equiv}O^+$ (base peak), typical for the acetates. Conversion of the hydroxy-acetals to the corresponding trimethylsilyl ethers led to the number of ions, *e.g.* $[M-CH_3]^+$, $(CH_3)_2SiOH^+$ and $(CH_3)_3Si^+$, usually encountered in the mass spectra of trimethylsilyl ethers. Contrary to the hydroxy-acetals, mass spectra of their derivatives exhibited some stereochemical features. Thus, the elimination of acetic acid from the molecular ion of the *trans*-acetates was found to take place to a greater extent than in the *cis*-isomers. At the same time the $[M-CH_3]^+$ ion was shown to be more abundant in the *cis*-isomers of the trimethylsilyl ethers.

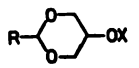
Hitherto there are quite a few examples of mass spectral studies concerning the *cis-trans* isomerism of various cyclohexanoic systems[1–8]. However, little is known about the correlation between mass spectral data and the stereochemistry of substituted 1,3-dioxan rings. The major obstacle in the application of mass spectrometry in the stereochemical studies of these compounds is a very strong tendency of the 1,3-dioxan ring (especially ones containing 2-alkyl substituents) toward the stereochemically destructive β-cleavage. Consequently, the mass spectra of 2-alkylsubstituted 1,3-dioxans are generally characterized by molecular ions of negligible abundance and the prominent β-cleavage ions. Most of the other fragment ions are obtained via subsequent fragmentation of the β-cleavage ions[10,11].

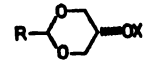
Hopefully, if a 1,3-dioxan ring contains another reaction-initiating site (*e.g.* OX substituent, X=H, R, RCO or TMS***) which could compete to some extent with the acetal moiety, and at the same time induce stereoselective and regioselective processes, one could possibly expect the fragmentation to be accompanied with some degree of stereoselectivity. In order to check this assumption, and at the

* For part I see ref. 11.
** Presented in part on Balkan Chemistry Days in Athens, 1980.
*** TMS = trimethylsilyl

Digitized by Google

same time obtain some new information regarding the fragmentation pathways of 1,3-dioxan derivatives, we synthesized *cis*- and *trans*-isomers of 2-alkyl-5-OX--1,3-dioxans (X=H, CH_3CO and TMS) (Scheme 1). At the same time, the specifically labelled analogues (*i.e.* 5—^{2}H, 4,4,6,6—$^2H_4$ and 5—O^{2}H) of these compounds were prepared. Deuterium contents of some significant ions in the spectra of labelled 2-*n*-propyl-acetals (*i.e.* compounds **2**, **4** and **6**) are summarized in the Table. It should be noted that no difference was observed in the deuterium content of corresponding ions between 2-ethyl- and 2-*n*-propyl-acetals. Similarly, the *cis*- and *trans*-isomers exhibited the same deuterium content of the corresponding fragments.





		R	X
1c	1t	Et	H
2c	2t	*n*-Pr	H
3c	3t	Et	Ac
4c	4t	*n*-Pr	Ac
5c	5t	Et	TMS
6c	6t	*n*-Pr	TMS

Scheme 1

2-Alkyl-5-hydroxy-1,3-dioxans (**1** and **2**)

Under electron impact (70 eV) the diastereomers of hydroxy-acetals **1** and **2** exhibited nearly identical mass spectra (Fig. 1).

The lack of any stereoselectivity could be rationalized in terms of an absence of any fragmentation initiated by the hydroxyl group, such as a loss of water from the molecular ion, which is known to occur mostly (*ca.* 75%) via a highly stereospecific 1,4-elimination[2,9]. In the case of hydroxy-acetals **1** and **2**, the very slow 1,4-elimination, which could occur only in a boat-like conformation of the *trans*-isomer, is preempted by the rapid β-cleavage, *i.e.* the loss of 2-alkyl (and also 2—H) group.

As it was shown by accurate mass measurement, metastables and deuterium labelling (Table), compounds **1** and **2** behave under electron impact rather similarly to the previously studied 2,5-dialkyl-analogues[10,11]. Thus they give rise to the the following abundant fragments: *a*.β-cleavage ions, *i.e.* $[M-R]^+$ and $[M-H]^+$, *b*, $[C_3H_5O]^+$, obtained from *a* by the loss of HCOOH (and RCOOH) and *c*. $RCH=OH^+$, formed via a specific hydrogen transfer (Scheme 2).

The deuterium content of *b* in the specifically labelled derivatives (Table) indicated that the hydrogen eliminated with the neutral fragment (HCOOH and RCOOH) from the β-clevage ions (*a*) originates from C—4 (and C—6) and C—5, as well as from the OH group. A similar situation was also encountered with 2-ethyl-5-methyl-1,3-dioxan[11], in which, apart from the same ring carbons, the 5-methyl group was partly a source of the hydrogen transferred in the analogous process. Similar non-specific hydrogen shifts are observed in the β-clevage ions of aliphatic ethers[12].

An additional common feature of the electron impact spectra of **1** and **2** to those concerning 2,5-dialkyl-analogues is the occurrence of a prominent ion

Digitized by Google

c (m/z 59 and 73 in **1** and **2** respectively), most probably exhibiting the structure of an oxonium ion such as $R-CH=OH^+$. The almost complete absence of deute-

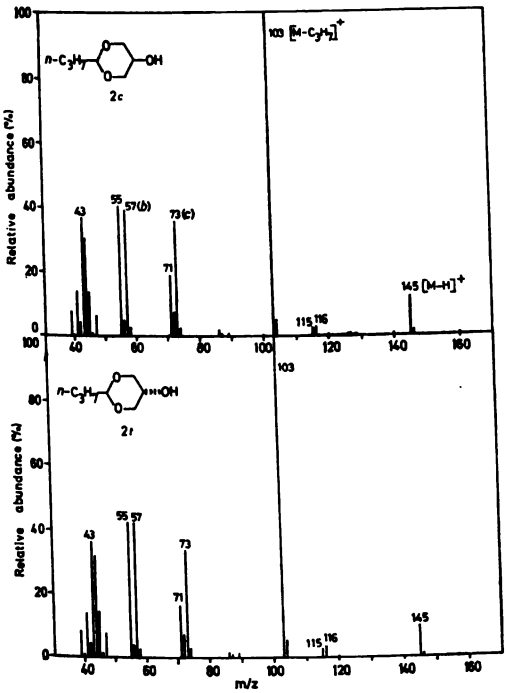
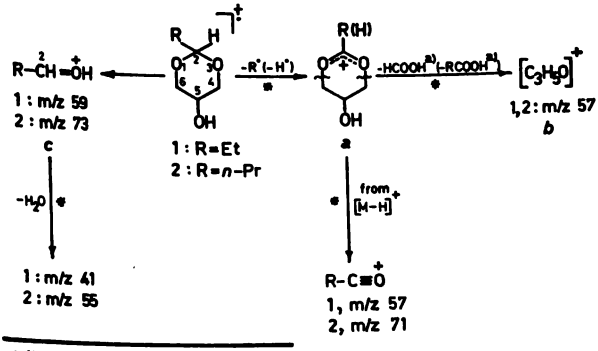


Fig. 1. Electron impact spectra of diastereomeric 2-*n*-propyl-5-hydroxy-1,3-dioxans



a) H originates from C-4(6), C-5 and OH

Scheme 2

Digitized by Google

rium in this ion was observed in 5-monodeuterio- and 4,4,6,6-tetradeuterio-derivatives of **1** and **2** (Table). This is quite analogous to the previous result regarding the labelled derivatives of 2-ethyl-5-methyl-1,3-dioxan[10,11]. At the same time, a nearly quantitative shift to $c+1$, after deuteration of the hydroxyl group was recorded (Table). These results indicated a highly specific hydrogen transfer from the 5—OH group to the ring oxygen. This is in accordance with the previous statement concerning the formation of *c* in 2,5-dialkyl-analogues, in which a mechanism involving a hydrogen shift from the 5-methyl group was proposed[11].

2-Alkyl-5-acetoxy-1,3-dioxans (**3** and **4**)

Acetylation of hydroxy-acetals **1** and **2**, after the preparative GLC separation of the diastereomers, introduced a powerful reaction initiating center, thus altering the fragmentation scheme. Consequently, the spectra of acetoxy-acetals **3** and **4** (Fig. 2) bear not much resemblance to those of their precursors. The „β-cleavage branch" (*i.e.* $M^+ \rightarrow a \rightarrow b$) is largely suppressed by the competitive α-cleavage of he acetoxy group, resulting in $CH_3C{\equiv}O^+$ (base peak).

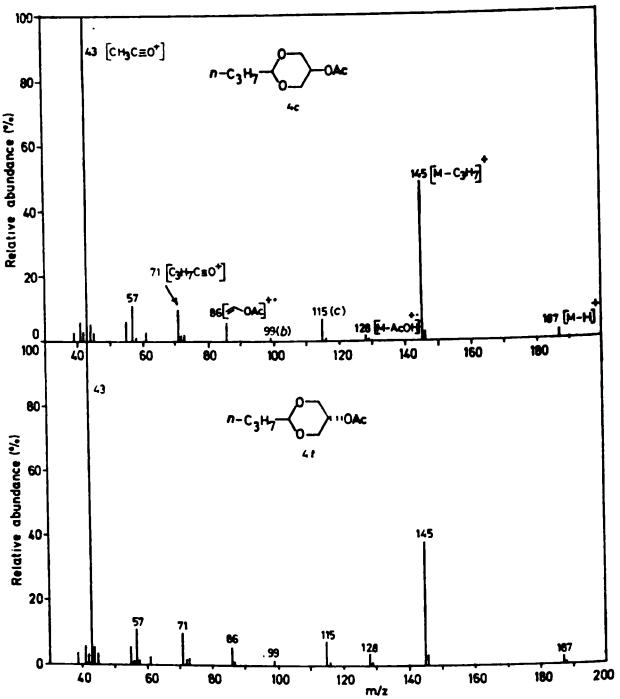


Fig. 2. Electron impact spectra of diastereomeric 2-*n*-propyl-5 -acetoxy-1,3-dioxans

The structure of fragments *m/z* 101 and 115 in **3** and **4** respectively, which exhibit a very low deuterium content (*ca.* 10%) in 5-monodeuterio- and no deuterium

Digitized by Google

at all in 4,4,6,6-tetradeuterio-derivatives (Table), could be regarded as an oxonium ion (*i.e.* R–CH=O⁺–Ac), obtained via migration of the acetyl moiety to the ring oxygen.

As it was expected, a molecule of acetic acid was eliminated from the molecular ion of **3** and **4**, giving rise to weak *m/z* 114 and 128 respectively. Deuterium labelling demonstrated that the hydrogen lost with acetic acid originated mainly from C–2 (and C–6) positions. The stereoselectivity observed in this process, *i.e.* $\%\Sigma_{40}$[M–AcOH]**trans*/$\%\Sigma_{40}$[M–AcOH]*cis*=3.0 and 2.2 in **3** and **4** respectively, could be explained by the elimination of acetic acid (via the McLafferty rearrangement) predominantly from the most stable chair conformations without a prior ring cleavage (Scheme 3). In the *cis*-isomer (conformation I) only *cis*-equatorial 2 (and 6) hydrogen is accessible to the axially oriented acetoxy group. However, in the *trans*-isomer both diastereotropic 2 (and 6) hydrogens, which are equidistant from the acetoxy group, are available for the McLafferty rearrangement (conformation II).



I II

Scheme 3

It should be also noted that, according to the previous results concerning conformationally rigid *trans*-4-*t*-butyl-cyclohexyl acetate[5], the *trans*-equatorial 2 (and 6) hydrogen is probably abstracted preferentially by the equatorial acetoxy group.

The stereoselectivity regarding elimination of acetic acid in **3** and **4** correlate very well to the numerous stereochemical observations concerning the substituted 1,3-dioxan ring[13,19]. As it was demonstrated in these papers, 2,5-disubstituted 1,3-dioxan rings exhibit in the ground state a high preference for the chair conformation with an equatorially positioned 2-substituent. This is due to the high conformational energy of groups attached to C–2 (*e.g.* $-\Delta G^0_{2-CH_3}=14.0$ kJ/mol) and relatively low values for those at C–5.

2-Alkyl-5-trimethylsilyloxy-1,3-dioxans (**5** and **6**)

Conversion of **1** and **2** to their TMS-derivatives led to the number of ions obtained via the fragmentation of the TMS moiety, *e.g.* $[M-CH_3]^+$, $(CH_3)_2SiOH^+$ and $(CH_3)_3Si^+$ (Figure 3 and Scheme 4). The main fragmentation pattern, as elucidated by deuterium labelling (Table), characteristic isotopic distribution of silicon, metastables and published data regarding some TMS-ethers[14–18], is summarized in Scheme 4.

Fragment ion *b*, obtained by the expulsion of HCOOH (and RCOOH) from the β-cleavage ions (*a*), exhibit in the spectra of **5** and **6** a moderate intensity.

*$\%\Sigma_{40}$[M–AcOH] = per cent of total ionization above *m/z* 40 regarding the M–AcOH] ion.

Digitized by Google

As it can be seen from its deuterium content in the labelled compounds (Table), a hydrogen lost with the neutral fragment originates mainly from C—4 (and C—6) and C—5.

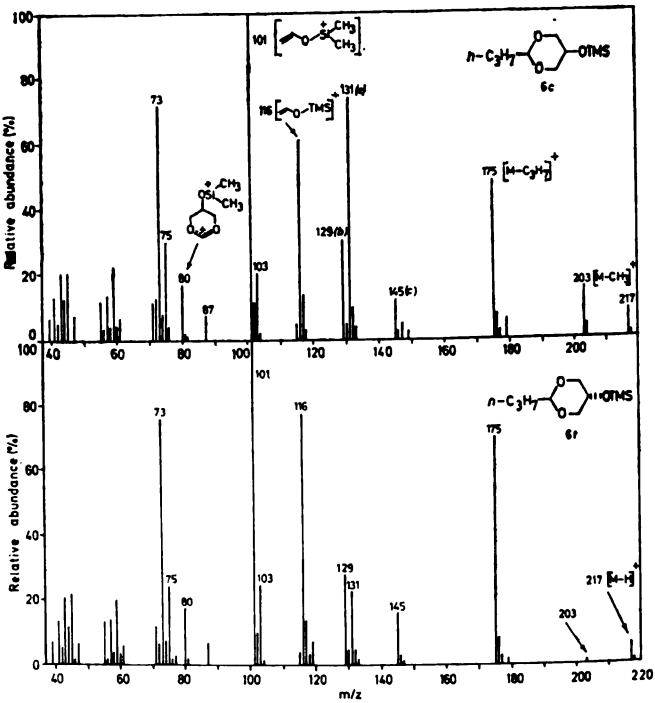
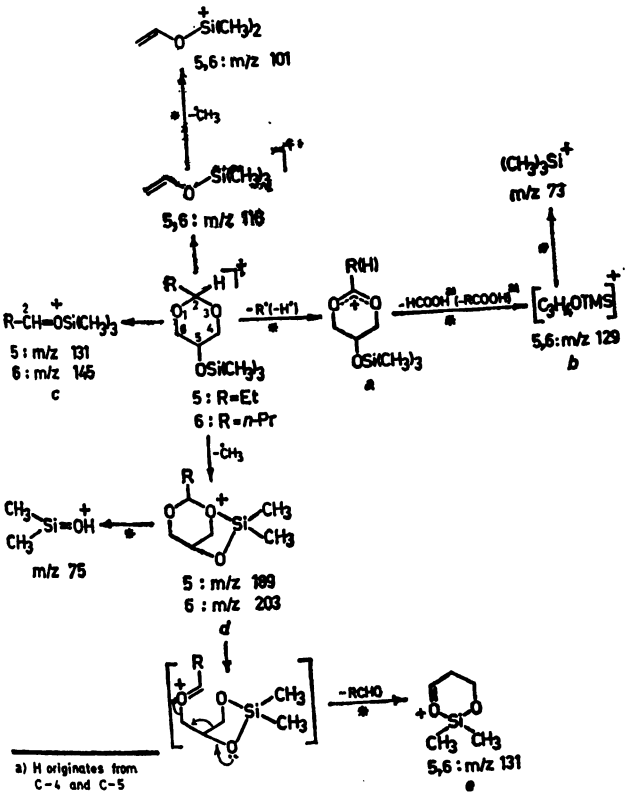


Fig. 3. Electron impact spectra of diasereomeric 2-*n*-propyl-5-trimethylsilyloxy-1,3-dioxans

The ion *m/z* 131 (overlapped with another fragment of the same mass) and 145 in **5** and **6** respectively, which contains no deuterium in the labelled compounds, obviously composed of RCHO and TMS moieties, could be assigned to the oxonium ion *c* (Scheme 4), formed via migration of the TMS group.

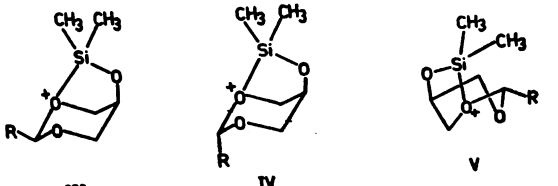
As far as the stereochemistry is concerned, the most interesting fragmentation processes are those triggered by the TMS group ($M^{+\cdot} \rightarrow d \rightarrow e$, Scheme 4). The preferential loss of a methyl group from the TMS moiety of the *cis*-isomers, *i.e.* $\%\Sigma_{40}[M-CH_3]cis/\%\Sigma_{40}[M-CH_3]trans = 6.1$ and 4.8 in **5** and **6** respectively, could be rationalized in terms of a stabilization of the resulting siliconium ion by interaction with the free electron pair of the ring oxygen, giving rise to a siloxonium ion[18]. This can occur very effectively in the chair conformation of the *cis*-isomer (III, Scheme 5). However, formation of the siloxonium ion in the *trans*-isomer would require a strongly destabilized diaxial chair (IV), or a boat conformation (V).

Digitized by Google



Scheme 4

Consequently, fragment *e* (*m*/*z* 131 in **5** and **6**), obtained from the siloxonium ion by expulsion of the corresponding aldehyde (Scheme 4), is more abundant in the spectra of the *cis*-isomers ($\%\Sigma_{40}$ *e cis*/$\%\Sigma_{40}$ *e trans* = 2.3 and 3.1 in **5** and **6** respectively).



III IV V

Scheme 5

Digitized by Google

TABLE. *Deuterium content* of some significant ions in the labelled derivatives of compounds* **2**, **4** *and* **6**

Compound	Ion	5-^{2}H	4,4,6,6,-$^2H_4$	5-O^{2}H
2	73 (*c*)	89% d_0 11% d_1	100% d_0	8% d_0 92% d_1
	57 (*b*)	32% d_0 68% d_1	35% d_3 65% d_4	32% d_0 68% d_1
	55	95% d_0 5% d_1	100% d_0	90% d_0 10% d_1
4	128 [M−AcOH]	100% d_1	100% d_3	
	115 (*c*)	90% d_0 10% d_1	100% d_0	
	86	100% d_1	100% d_2	
6	145 (*c*)	100% d_0	100% d_0	
	131 (*e*)	100% d_1	100% d_4	
	129 (*b*)	37% d_0 63% d_1	39% d_3 61% d_4	
	116	100% d_1	100% d_2	
	101	100% d_1	100% d_2	
	75	80% d_0 20% d_1	62% d_0 38% d_1	

* Calculated for 100% incorporation of deuterium (after correction for the presence of ^{13}C).

EXPERIMENTAL

Mass spectrometric measurements: A Varian-Atlas MAT CH-5 single focusing mass spectrometer. The samples were injected as liquids through a stainless steel inlet system at 150°. *Gas chromatography:* A Varian Aerograph instrument, Model 920 (thermistor detector) for preparative separation. *NMR spectra:* A Varian A-60A (60 MHz) NMR spectrometer.

2-Ethyl- (**1**) *and -2-n-propyl-5-hydroxy-1,3-dioxan* (**2**).-Hydroxy-acetals **1** and **2** were prepared by an acid-catalysed condensation of glycerol with propion- and butyraldehyde respectively, using the standard procedure[19]. *Cis-* and *trans*-isomers were separated by preparative GLC (glass column 200/0.6 cm containing 10% Carbowax 20M on 60/80 mesh Chromosorb W, at 140°). The *cis*-isomer exhibited a shorter retention time. Diastereomers were characterized according to the IR and NMR data.[19]

2-Ethyl- and *2-n-propyl-5-hydroxy-1,3-dioxan-5-^{2}H.-* 5-Monodeuterio analogues of **1** and **2** were synthesized by the previously described procedure[19]. Incorporation of deuterium was about 97%.

2-Ethyl- and *2-n-propyl-5-hydroxy-1,3-dioxan-4,4,6,6-$^2H_4$.-* Tetradeuterio derivatives of **1** and **2** were prepared starting with glycerol-1,1,3,3-$^2H_4$ (prepared by $LiAlD_4$ reduction of acetylmalonic acid diethylester in ether) using the standard procedure[19]. The product contained *ca.* 95% of tetradeuterio derivatives.

2-Ethyl- and *2-n-propyl-5-O^{2}H-1,3-dioxan.-* Deuteration of the hydroxyl group was carried out in the mass spectrometer by several injections of D_2O, followed by the injection of a mixture (*ca.* 1:1) of **1** (and **2**) and D_2O[20]. Incorporation of deuterium varied from 70 to 86%.

2-Ethyl- (**3**) and *2-n-propyl-5-acetoxy-1,3-dioxan* (**4**). — Acetylation of **1** and **2** (after the GLC separation of the diastereomers), as well as their 5-^{2}H- and 4,4,6,6-$^2H_4$-derivatives, using a standard procedure (hydroxy-compound + acetic acid anhydride/anhydrous pyridine), followed by GLC purification of the crude reaction mixture (same conditions as above), afforded acetoxy--acetals **3** and **4** and their specifically labelled derivatives.

Digitized by Google

2-Ethyl- (**5**) and *2-n-propyl-5-trimethylsilyloxy-1,3-dioxan* (**6**). — The separated *cis-* and *trans*-isomers of **1** and **2** (*ca.* 10 mg of each) were silylated using the mixture of anhydrous pyridine (1 ml), hexamethyldisilazane (0.2 ml) and trimethylchlorosilane (0.1 ml) at room temperature for *ca.* 1/2 h[21]. TMS-ethers **5** and **6** were purified by injecting the crude reaction mixture into the chromatographic column (same conditions as above).

The labelled derivatives of **5** and **6** were prepared using the same procedure, starting with the labelled hydroxy-acetals **1** and **2**.

Acknowledgement. The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support.

ИЗВОД

МАСЕНИ СПЕКТРИ ЦИКЛИЧНИХ АЦЕТАЛА II. О ФРАГМЕНТАЦИЈИ СТЕРЕОИЗОМЕРНИХ 2-АЛКИЛ-5-ХИДРОКСИ-1,3-ДИОКСАНА, ОДГОВАРАЈУЋИХ АЦЕТАТА И ТРИМЕТИЛСИЛИЛ ЕТАРА ИЗАЗВАНОЈ СУДАРОМ СА ЕЛЕКТРОНОМ

ДРАГОСЛАВ ЈЕРЕМИЋ, ВЛАТКА ВАЈС, ПРЕДРАГ РАЈКОВИЋ и СЛОБОДАН МИЛОСАВЉЕВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Испитивано је понашање стереоизомерних 2-етил- и 2-n-пропил-5-ОХ-1,3-диоксана (X=H, CH_3CO и $Si(CH_3)_3$) у масеном спектрометру под условима јонизације изазване сударом са електроном. На основу садржаја деутеријума у појединим фрагментима код специфично деутерисаних хидрокси-ацетала (X=H), нађено је да се ова једињења фрагментишу у масеном спектрометру на исти начин као и раније испитивани 2,5-диалкил-1,3-диоксани. Међусобна идентичност масених спектара *цис-* и *транс*-изомера ових једињења може се приписати одсуству фрагментација иницираних хидроксилном групом. Ацетиловање мења општу фрагментациону шему, доводећи до појаве јона карактеристичних за ацетате, као што су $(M—CH_3COOH)^+$ и $CH_3C{\equiv}O^+$ (основни јон). Силанизовање хидроксилне групе такође доводи до значајних промена у масеним спектрима. У спектрима триметилсилилокси-ацетала јављају се јони уобичајени за триметилсилил етре: $(M—CH_3)^+$, $(CH_3)_2SiOH^+$ и $(CH_3)_2Si^+$. Насупрот хидрокси-ацеталима, у масеним спектрима њихових деривата постоје одређене стереохемијске карактеристике. Тако, елиминација сирћетне киселине из молекулског јона ацетокси-ацетала одвија се у већој мери код *транс*-изомера, а у случају триметилсилилокси-ацетала јон $(M—CH_3)^+$ знатно је интензивнији у спектрима *цис*-изомера.

(Примљено 12. новембра 1980)

Digitized by Google

REFERENCES

1. S. Meyerson, A. W. Weitkamp, *Org. Mass Spectrom.*, **1**, 659 (1968), and references therein
2. M. M. Green in „*Topics in Stereochemistry*" edited by N. L. Allinger and E. L. Eliel, Vol. 9, pp. 45—110, Wiley-Interscience, New York 1976, and references therein
3. J. L. Courtney, *Tetrahedron Letters*, 13 (1963)
4. W. S. Briggs, C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, **33**, 1612 (1968)
5. G. Eadon, P. Gold, E Bacon, *J. Am Chem. Soc.*, **97**, 5184 (1975)
6. J. Sharvit, A. Mandelbaum, *Tetrahedron*, **33**, 1007 (1977)
7. M. Weissdorf, J. Sharvit, A. Mandelbaum, *Org. Mass Spectrom.*, **13**, 155 (1978)
8. J. Sharvit, A. Mandelbaum, *Ibid.*, **13**, 544 (1978)
9. W. Benz, K. Bieman, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2375 (1964)
10. M. Vandewalle, N. Schamp, K. Van Cauwenberghe, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **77**, 33 (1968)
11. D. Jeremić, V. Vajs, J. Bihelović, S. Milosavljević, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **44**, 405 (1979)
12. C. Djerassi, C. Fenselau, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5747 (1965)
13. *a*) E. L. Eliel M. C. Knoeber, *Ibid.*, **90**, 3444 (1968); *b*) R. J. Abraham, H. D. Banks, E. L. Eliel, M. K. Kaloustian, *Ibid.*, **94**, 1913 (1972); *c*) M. K. Kaloustian, N. Dennis, S. Mager, S. A. Evans, F. Acudia, E. L. Eliel, *Ibid.*, **98**, 956 (1976)
14. G. Dube, H. Kriegsmann, *Org. Mass Spectrom.*, **1**, 891 (1968)
15. W. P. Weber, R. A. Felix, A. K. Willard, *Tetrahedron Letters*, 907 (1970)
16. J. Diekman, J. B. Thomson, C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, **34**, 3147 (1969)
17. J. Diekman, J. B. Thomson, C. Djerassi, *Ibid.*, **33**, 2271 (1968)
18. M. A. *Quilliam*, K. K. Ogilvie, K. L. Sadana, J. B. Westmore, *Org. Mass Spectrom.*, **15**, 207 (1980)
19. D. Jeremić, I. Gutman, R. Petrović, S. Milosavljević, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 1 (1978)
20. A. G. Yurchenko, N. L. Dovgan, O. S. Chizov, N. F. Karpenko, A. Y. Podel'ko, *Org. Mass Spectrom.*, **12**, 98 (1977)
21. T. S. Ma and A. S. Ladas, „*Organic Functional Group Analysis by Gas Chromatography*", p. 68, Academic Press, New York 1976.

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (3) 11–15 (1981)

GHDB-705

547.639:66.094.3

Original scientific paper

OXIDATION OF THIOBENZANILIDE WITH PHENYLIODOSODIACETATE

BOJAN D. PODOLEŠOV and BOGDAN BOGDANOV

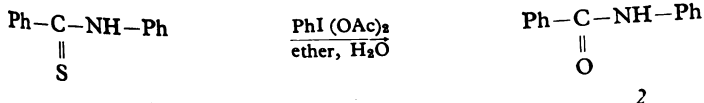
Faculty of Chemistry, The Cyril and Methodius University, YU-91000 *Skopje*

(Received 1 July 1980; revised 12 November 1980)

The oxidation of thiobenzanilide with phenyliodosodiacetate in ether was investigated. It was found that when the oxidation was carried out in the absence of water, depending on the molar ratio, bis(α-phenyliminobenzyl)-sulphide or bis(α-phenyliminobenzyl)disulphide was obtained as a the final product, and in the presence of water benzanilide was obtained.

Various oxidizing agents have been used so far to oxidize thioamides. It has been found that different oxidation products can be obtained depending on the employed agent, the reaction condition and the nature of the thioamide itself. A detailed review of the pertinent studies up to 1961 has been given by Hurd and DeLaMater[1]. The period up to 1971 has been reviewed by Petrov and Andreev[2] and a number of more recent papers[3–18] also deal with the oxidation of thioamides.

The aim of our present investigation was to study the oxidation of thiobenzanilide (1) in ether, both anhydrous (in the presence of acetic acid anhydride or anhydrous sodium carbonate) and containing water in various molar ratios. To the best of our knowledge, phenyliodosodiacetate which we used as an oxidizing agent, has not been employed as an oxidant for thioamides. When the reaction was carried out in the presence of water only benzanilide (2) was formed



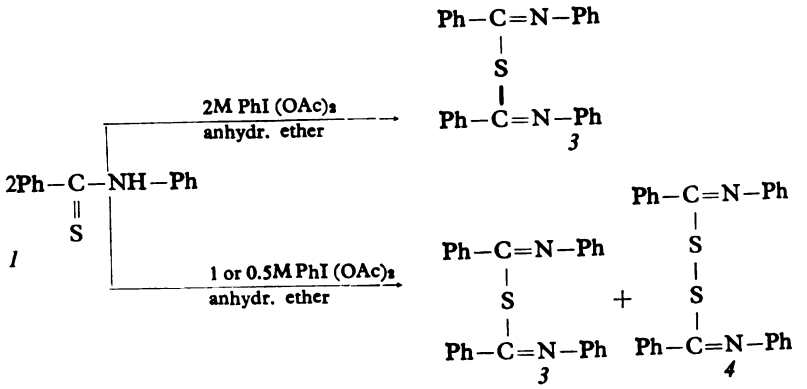
1 *2*

Whereas in the absence of water depending on the molar ratio bis(α-phenyliminobenzyl)sulphide (3) or a mixture of bis(α-phenyliminobenzyl)-sulphide (3) and bis(α-phenyliminobenzyl)disulphide (4) were obtained.

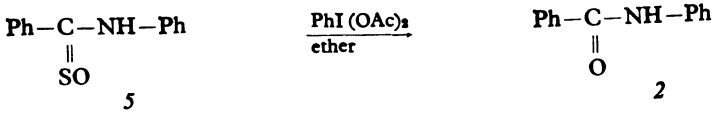
According to the views found in the literature, the formation of benzanilide (2) by the oxidation of thiobenzanilide may proceed either via thiobenzanilide-S--oxide[7] (5) or via bis(α-phenyliminobenzyl)disulphide[24] (4).

We have, therefore, studied the oxidation of these possible intermediates by phenyliodosodiacetate under the same reaction conditions as those employed

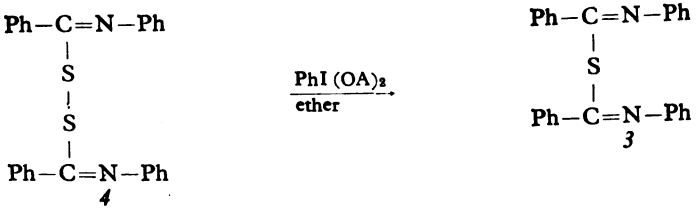
Digitized by Google



in the oxidation of thiobenzanilide (1) itself. It was found that thiobenzanilide-S--oxide (5) indeed gives benzanilide (2) when the reaction is carried out both in the presence and absence of water,



whereas bis(α-phenyliminobenzyl)disulphide (4) was oxidized by our agent only to bis(α-phenyliminobenzyl)sulphide (3) both in the presence and absence of water



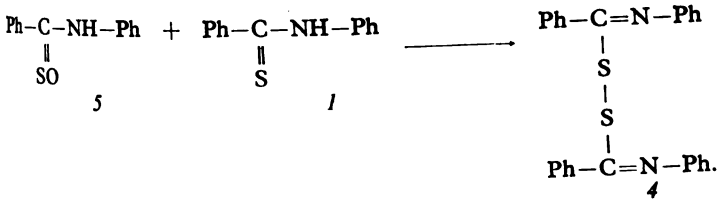
It could, thus, be concluded that bis(α-phenyliminobenzyl)disulphide (4) could be excluded as a possible intermediate in the formation of benzanilide (2) under our experimental conditions.

The given results show the possibility that thiobenzanilide-S-oxide (5) is an intermediary in the formation of benzanilide (2), although we were unable to isolate or identify it in any case.

Also we can accept thiobenzanilide-S-oxide (5) as an intermediary in the oxidation of thiobenzanilide (1) to bis(α-phenyliminobenzyl)disulphide (4) respectively bis (α-phenyliminobenzyl) sulphide (3). This can be concluded from the results in the reaction between thiobenzanilide-S-oxide (5) and thiobenzanilide (1). It was found out that the reaction takes place in the absence of water when bis(α-

Digitized by Google

phenyliminobenzyl)disulphide (4) is obtained, whereas in the presence of water no reaction takes place



EXPERIMENTAL

Oxidation of thiobenzanilide (1) with phenyliodosodiacetate in presence of water

In a solution of 2.13 g (0.01 M) of thiobenzanilide[19] (1) in 300 ml of ether saturated with water 3.22 g (0.01 M) of phenyliodosodiacetate[22] are added at once. The reaction mixture is stirred for one hour at room temperature. In order to remove the unreacted phenyliodosodiacetate 0.5 ml of ethylene glycol are added and the reaction mixture is evaporated to dryness in vacuo. The reaction product is easily and completely soluble in ethanol. From the ethanolic solution crystals of benzanilide (2) (1.59 g, 81%) were separated on cooling and were further purified by repeated recrystallization; m. p. 162–163°; Ref.[20] m. p. 162°. A sample mixed with authentic benzanilide (2) does not show depression of the m. p. and the i. r. spectrum of the product was identical with that of the authentic benzanilide (2).

The oxidation of thiobenzanilide (1) with phenyliodosodiacetate was carried out in an identical manner, but using molar ratios 2:1 and 4:1. In every case benzanilide (2) was isolated as the reaction product.

In the course of the oxidation, samples from the reaction mixture were removed and tested with iron(III) chloride[21] on the presence of thiobenzanilide-S-oxide (5) the presence of which was never registered.

Oxidation of thiobenzanilide (1) with phenyliodosodiacetate in the molar ratio 1:1 in absence of water

To 300 ml of ether to which 1 ml of acetic acid anhydride or 2 g of anhydrous sodium carbonate have been added, 1.63 g (0.0075 M) of thiobenzanilide (1) and 2.42 g (0.0075M) of phenyliodosodiacetate are added. The reaction mixture is stirred for 1 h and then, in order to remove the unreacted phenyliodosodiacetate, 0.5 ml of ethylene glycol are added. The reaction mixture is evaporated to dryness in vacuo. The product is only slightly soluble in ethanol and is recrystallized from benzene from which, on cooling, crystals of bis (α-phenyliminobenzyl)sulphide(3)(1.2 g, 81% were separated and were further recrystallized from benzene; m. p. 211–212°; Lit.[16] m. p. 211°.

$C_{26}H_{20}N_2S$	calcd. %C 79.56	%H 5.14
(392.52)	found %C 79.30	%H 5.25

Oxidation of thiobenzanilide (1) with phenyliodosodiacetate in the molar ratio 2:1 or 4:1 in the absence of water

To 300 ml of ether to which 1 ml of acetic acid anhydride or 2 g of anhydrous sodium carbonate have been added, 1.63 g (0.0075 M) of thiobenzanilide (1) and 1.21 g (0.0037 M) of phenyliodosodiacetate ave added. The reaction mixture is stirred for 1 h and then, in order to remove the unreaction mixture is stirred for 1 h and then, in order to remove the unreacted phenyliodosodiacetate, 0.5 ml of ethylene glycol ave added. The reaction mixture is evaporated to dryness in vacuo. The dry residue is treated with hot 96% ethanol which dissolves it partly. After the recrystallization of the undissolved part from benzene, 0.34 g (20%) of bis(α-phenyliminobenzyl)sulphide (3) (m.p. 211–212°) were obtained and identified as described above. From the hot alcoholic solution 0.4 g (25%) of the crystals separated on cooling. After recrystallization from ethanol yellow crystals of bis(α-phenyliminobenzyl)disulphide (4) were obtained having a m.p. of 103–104° (Lit.[23] m.p. 104–105°).

Digitized by Google

$C_{26}H_{20}N_2S_2$	cald. %C 73.59	%H 4.72
(424.59)	found %C 73.31	%H 5.03

The product was further identified by its infrared spectrum which was identical to that of an authentic sample.

The oxidation of thiobenzanilide (1) with phenyliodosodiacetate was also carried out, under identical conditions, using a molar ratio of 4:1. The oxidation of 1.6 g (0.0075 M) of thiobenzanilide (1) with 0.61 g (0.0018 M) of phenyliodosodiacetate resulted in the formation of 0.12 g (13.6%) of bis(α-phenyliminobenzyl)sul ph ide (3) and 0.8 g (50.3%) of bis(α-phenyliminobenzyl)disul ph ide (4).

Oxidation of thiobenzanilide-S-oxide (5) with phenyliodosodiacetate

Thiobenzanilide-S-oxide[23] (5) (1.14 g. 0.005 M) is dissolved in 100 ml of ether saturated with water. Phenyliodosodiacetate (1.65 g, 0.005 M) is added, the reaction mixture stirred for 1 h at room temperature and then, in order to remove the unreacted phenyliodosodiacetate, 0.5 ml of ethylene glycol ave added. The reaction mixture is evaporated to dryness in vacuo. The reaction product is recrystallized from ethanol. Benzanilide (2) (0.8 g, 85%) is obtained; m.p. 161–162°.

The oxidation of thiobenzanilide-S-oxide (5) was also carried out in anhydrous ether (in the presence of acetic acid anhydride or anhydrous sodium carbonate) and again benzanilide (2) was obtained as the reaction product.

Oxidation of bis(α-phenyliminobenzyl)disulphide (4) with phenyliodosodiacetate

Bis (α-phenyliminobenzyl disulphide (4) (1 g, 0.0025 M) is dissolved in 100 ml of ether saturated with water. Phenyliodosodiacetate (0.8 g, 0.0025 M) is then added and the reaction mixture is stirred one hour. After the addition of ethylene glycol the mixture is evaporated in vacuo to dryness. The reaction product is only slightly soluble in ethanol. It is recrystallized from benzene to obtain yellow crystals of bis(α-phenyliminobenzyl)sulphide (3) (8.3 g, 90%); m.p. 211–212°; Lit.[16] m.p. 211°.

The oxidation reaction was carried out in anhydrous ether as well and again bis(α-phenyliminobenzyl)sulphide (3) was the reaction product.

Using the same procedure the oxidation of bis(α-phenyliminobensyl)-eul ph ide (3) was also attempted but it was found that the compound remained unchanged.

Reaction between thiobenzanilide-S-oxide (5) and thiobenzanilide (1)

To a solution of 0.57 g (0.0025 M) of thiobenzanilide-S-oxide (5) in 100 ml of dry ether (in the presence of Na_2CO_3) 0.53 g (0.0025 M) of thiobenzanilide (1) are added. The reaction mixture is stirred for 1 hour at room temperature and then the ether is evaporated, the product was recrystallized from ethanol and bis(α-phenyliminobenzyl)disulphide (4) (0.8 g, 75%) was obtained; m.p. 103–105°; Lit.[25] m.p. 104–105°.

ИЗВОД

ОКСИДАЦИЈА НА ТИОБЕНЗАНИЛИД СО ФЕНИЛЈОДОЗОДИАЦЕТАТ

БОЈАН Д. ПОДОЛЕШОВ и БОГДАН БОГДАНОВ

Хемиски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“, 91000 *Скопје*

Испитувана е реакцијата на оксидација на тиобензанилид со фенилјодозодацетат во етер. Утврдено е дека кога оксидацијата се одвива во отсуство на вода, во зависност од моларниот однос, како краен производ се добива бис(α-фенилиминобензил)сулфид или бис(α-фенилиминобензил)дисулфид, а во присуство на вода како краен производ се добива бензанилид. Испитувана е и реакцијата на оксидација на тиобензанилид-S-оксид со фенилјодозодиацетат при истите услови и констатирано е дека како реакционен производ се добива бензанилид. Исто така испитувана е и реакцијата помеѓу тиобензанилид-S-оксид и тиобензанилид и утврдено е дека истата во отсуство на вода доведува до формирање на бис(α-фенилиминобензил)дисулфид, а при оксидација на така формираниот дисулфид се добива бис(α-фенилиминобензил)сулфид.

(Примљено 1. јула 1980; ревидирано 12. новембра 1980)

Digitized by Google

REFERENCES

1. R. N. Hurd, G. DeLaMater, *Chem. Rev.*, **61**, 45 (1961)
2. K. A. Petrov, L. P. Andreev, *Usp. Khim.*, **40**, 1014 (1971)
3. F. Hodosan, *Acad. Rep. Populare Romine, Studii Cercetari Chim.*, **8**, 335 (1957); *C. A.* **53**, (1959) 18855c
4. M. S. A. El-Meligy, S. A. Mohamed, *J. Prakt. Chem*, **316**, 154 (1974)
5. T. J. Jacob, C. G. Nair, *Talanta*, **13**, 154 (1966)
6. W. Walter, K. Wohlers, *Liebigs Ann. Chem.*, **752**, 115 (1971)
7. W. Walter, O. H. Bauer, *Ibid.*, 305 (1975)
8. T. Hisano, M. Ichikawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **24**, 1451 (1976)
9. R. H. Thomson, *U. S. Nat. Tech. Inform., Serv., A. D. Rep.* (1972) No 75364; *C. A.* **78** (1973) 147859f.
10. H. Kunzek, G. Branikow, *Z. Chem.*, **13**, 175 (1973)
11. J. Liebscher, H. Hartmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 1005 (1977)
12. J. Liebscher, H. Hartmann, *German (East) Patent* 1256306; *C. A.* **88** (1978) P 62393f.
13. I. Shibuya, *Nippon Kagaku Kaishi*, 389 (1979); C. A. **90** (1979) 186869b.
14. H. Kunzek, E. Nesener, J. Voigt, *Z. Chem.*, **18**, 172 (1978)
15. P. H. Deshpande, *J. Indian Chem. Soc.*, **46**, 1096 (1969)
16. K. Heyns, W. Babenburg, *Chem. Ber.*, **89**, 1303 (1956)
17. M. Jančevska, V. Prisaganec, *God. Zb. Prir. Mat. Fak. Univ. Skopje, Mat. Fiz. Hem.* **21**, 59 (1971); C. *A.* **76** (1972) 140627d.
18. D. H. R. Barton, N. J. Cussans, S. V. Ley, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **9**, 393 (1978)
19. A. Bernthsen, *Chem. Ber.*, **11**, 503 (1978)
20. A. I. Vogel, „*A Text Book of Practical Organic Chemistry*", 3rd edit., Longmans Green, London 1959, p. 559.
21. W. Walter, *Liebigs Ann. Chem.*, **633**, 35 (1960)
22. K. H. Pausaker, *J. Chem. Soc.*, 107 (1953)
23. W. Walter, J. Curts, H. Pawelzik, *Liebigs Ann. Chem.* **643**, 29 (1961)
24. H. Wojahn, E. Wenwoe, *Arch. Pharm.*, **285**, 375 (1952)
25. F. Hodosan, *Bull. Soc. Chim. France*, 633 (1957).

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (3) 17–22 (1981)

GHDB-706

539.194:547.53

Original scientific paper

THE *R*-POLYNOMIAL. A NEW COMBINATORIAL TECHNIQUE IN RESONANCE THEORY

IVAN GUTMAN

Faculty of Science, University of Kragujevac, P.O.Box 60, YU-34001 *Kragujevac*

(Received 6 November 1980)

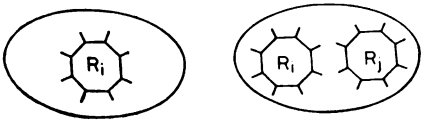
The basic notions of the Clar theory of benzenoid molecules are redefined so to apply to all alternant conjugated hydrocarbons. In analogy to the sextet polynomial of a benzenoid system we introduce the *R*-polynomial of an alternant system. Some combinatorial properties of this polynomial are formulated in Rules 1–3.

The sextet polynomial was discovered by Hosoya and Yamaguchi[1] and shown to provide a suitable algebraic framework for the unification of several resonance theories of benzenoid hydrocarbons. In fact, the sextet polynomial reflects the combinatorial background of Clar's concept of the aromatic sextet[2], and was used for the calculation of the resonance energy of benzenoid hydrocarbons[3]. Various mathematical properties of the sextet polynomial have been established[4–6].

In the present paper we shall propose an extension of the Hosoya – Yamaguchi formalism to the class of all alternant conjugated hydrocarbons. (As it is well known, a conjugated system is called alternant if it contains no odd-membered ring; an alternant system is said to be benzenoid if it is composed exclusively of six-membered rings.)

THE *R*-POLYNOMIAL

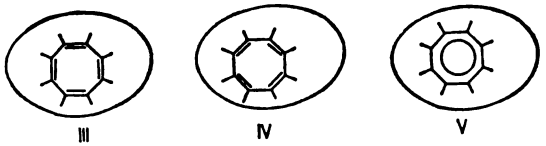
Let G be an arbitrary alternant hydrocarbon and $R_1, R_2, \ldots$ be its (even-membered) rings. Although these may have arbitrary size, in the following we present them as 8-membered rings (formulas I–X). Thus G will be presented as I or II.



I II

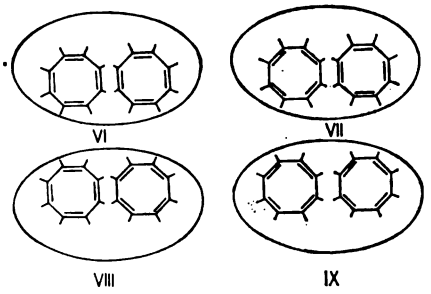
A ring R_i of G is said to be resonant if for the hydrocarbon G we can write two Kekulé structural formulas of the form III and IV.

Digitized by Google

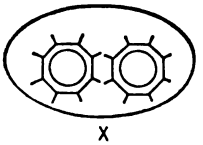


The fact that R_t is resonant will be symbolized by drawing a circle in it (fromula V).

Two rings R_t and R_j of G are said to be mutually resonant if for the hydrocarbon G we can write four Kekulé structural formulas of the form VI, VII, VIII and IX.



The fact that R_t and R_j are mutually resonant will be symbolized by drawing circles in them (formula X). By definition, adjacent rings are never mutually resonant.



Three rings R_t, R_j and R_k of G are said to be mutually resonant if all the three pairs of rings R_t, R_j and R_j, R_k and R_k, R_t are mutually resonant. In an analogous manner we define n-tuplets of mutually resonant rings of G for $n=4, 5, \ldots$.

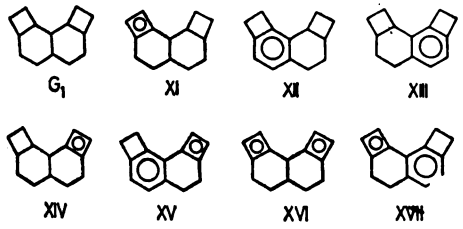
It is easily seen that the above definitions present a straightforward extension of Clar's concept of a resonant sextet. Consequently, V and X can be understood as generalized Clar formulas[1,2].

Let the maximal size of a ring in G be m. Then in analogy to the Hosoya-Yamaguchi method we determine the *resonant ring number* $r(G; k_4, k_6, \ldots, k_m)$ as the number of ways in which k_j mutually resonant j-membered rings can be chosen in G for $j=4, 6, \ldots, m$. By definition, $r(G; 0, 0, \ldots, 0)=1$ for all G.

For example, the generalized Clar formulas of the hydrocarbon G_1 are XI–XVII.

Digitized by Google

Hence $r(G_1; 0, 0)=1$, $r(G_1; 1, 0)=2$, $r(G_1; 0, 1)=2$, $r(G_1; 2, 0)=1$, $r(G_1; 1, 1)=2$, $r(G_1; 0, 2)=0$, etc. For instance, the equality $r(G_1; 1, 1)=2$ means that there are exactly two generalized Clar formulas with a pair of resonant 4- and 6-membered rings (formulas XV and XVII).



The *R*-polynomial $R(G; x_4, x_6, \ldots, x_m)$ is a polynomial in the variables x_4, $x_6, \ldots, x_m$ defined as

$$R(G)=R(G; x_4, x_6, \ldots, x_m)=\Sigma r(G; k_4, k_6, \ldots, k_m)\, x_4^{k_4} x_6^{k_6} \ldots x_m^{k_m} \qquad (1)$$

with the summation going over all non-zero resonant ring numbers of G.

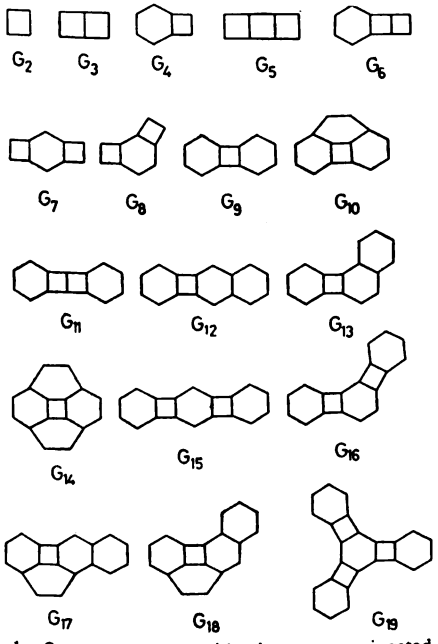


Fig. 1. Some non-benzenoid alternant conjugated systems composed of 4- and 6-membered rings

For example, $R(G_1; x_4, x_6)=1+2\,x_4+2\,x_6+x_4^2+2\,x_4\,x_6$. One should note

Digitized by Google

that for $x_4=x_6=1$, $R(G_1)=8$, whereas for $x_4=-1$ and $x_6=1$, $R(G_1)=0$. On the other hand for the hydrocarbon G_1 exactly eight Kekulé structures can be drawn ($K(G_1)=8$) and its algebraic structure count[7] is equal to zero ($ASC(G_1)=0$).

Further examples of R-polynomials can be found in Table I.

TABLE I. The R-polynomials - $R(G_i; x_4, x_6)$, the number of Kekulé structures - $K(G_i)$ and algebraic structure count - $ASC(G_i)$ of the non-benzenoid hydrocarbons G_i, $i = 2,3,\ldots,19$ (see Fig. 1)

i	$R(G_i; x_4, x_6)$	$K(G_i)$	$ASC(G_i)$
2	$1 + x_4$	2	0
3	$1 + 2x_4$	3	1
4	$1 + x_4 + x_6$	3	1
5	$1 + 3x_4 + x_4^2$	5	1
6	$1 + 2x_4 + x_6 + x_4x_6$	5	1
7	$1 + 2x_4 + x_6$	4	0
8	$1 + 2x_4 + x_6 + x_4^2$	5	1
9	$1 + x_4 + 2x_6 + x_6^2$	5	3
10	$1 + x_4 + 3x_6 + x_6^2$	6	4
11	$1 + 2x_4 + 2x_6 + 2x_4x_6 + x_6^2$	8	0
12	$1 + x_4 + 3x_6 + 2x_6^2$	7	5
13	$1 + x_4 + 3x_6 + x_4x_6 + 2x_6^2$	8	4
14	$1 + x_4 + 4x_6 + 2x_6^2$	9	1
15	$1 + 2x_4 + 3x_6 + 2x_4x_6 + 3x_6^2 + x_6^3$	12	4
16	$1 + 2x_4 + 3x_6 + x_4^2 + 2x_4x_6 + 3x_6^2 + x_6^3$	13	5
17	$1 + x_4 + 4x_6 + 3x_6^2$	9	7
18	$1 + x_4 + 4x_6 + x_4x_6 + 2x_6^2$	9	5
19	$1 + 3x_4 + 4x_6 + 3x_4^2 + 6x_4x_6 + 6x_6^2 + x_4^3 + 3x_4^2x_6 + 3x_4x_6^2 + 4x_6^3 + x_6^4$	35	9

It can be easily seen that in the case of benzenoid hydrocarbons the R-polynomial reduces to the sextet polynomial since it has only one variable, namely x_6.

In Fig. 1 some non-benzenoid alternant hydrocarbons containing 4- and 6-membered rings are presented. In Table I the R-polynomials, the number of Kekulé structures ($K(G)$) and the algebraic structure count ($ASC(G)$) of these hydrocarbons are given.

SOME PROPERTIES OF THE R-POLYNOMIAL

The R-polynomial as defined by eq. (1) has a number of interesting combinatorial properties. We can prove the following three statements.

Digitized by Google

RULE 1. If G is a cata-condensed alternant hydrocarbon, then for $x_4=x_6=\ldots$ $\ldots=x_m=1$, $R(G)$ is equal to the number of Kekulé structures,

$$R(G;\ 1,\ 1,\ldots,1)=K(G). \tag{2}$$

This is a straightforward generalization of the pertinent result for benzenoid hydrocarbons (eq. (2) in ref. 1; also see ref. 5).

Eq. (2) is also valid for the great majority of peri-condensed alternant hydrocarbons. The only molecule in Table I for which eq. (2) is not applicable is G_{14}, which can be considered as possessing a 12-membered „super ring". (The concept of super ring was introduced by Hosoya and Yamaguchi[1] and recently examined in more detail[4].) Thus the modified *R*-polynomial of G_{14} reads

$$R^*(G_{14})=1+x_4+4\,x_6+2\,x_6^2+x_{12}$$

and for $x_4=x_6=x_{12}=1$, $R^*(G_{14})=9$, which is the correct number of Kekulé structures of G_{14}.

In the case of benzenoid hydrocarbons the number of Kekulé structures coincides with the algebraic structure count. In non-benzenoid systems *K* and *ASC* may have different values. It was demonstrated that the stability of a conjugated molecule is proportional to its algebraic structure count[8].

The *ASC* value of certain alternant hydrocarbons can be evaluated from the *R*-polynomial.

RULE 2. If G is a cata-condensed alternant hydrocarbon possessing only 4- and 6-membered rings, then for $x_4=-1$ and $x_6=1$, the *R*-polynomial is equal to the algebraic structure count of G,

$$R(G;\ -1,\ 1)=ASC. \tag{3}$$

A result of the above type (which, however, is much more complicated than Rule 2) can be formulated also for alternant systems with 8-, 10- etc. -membered rings.

The third result which we can prove for the *R*-polynomial is a generalization of eq. (3) in ref. 1.

Let $x_4=x_6=\ldots=x_m=x$ and let $R'(G, x)$ denote the first derivative of $R(G)$ with respect to the variable x.

RULE 3. If G is a cata-condensed alternant hydrocarbon, then for $x=1$, $R'(G, x)$ is equal to the sum of the number of Kekulé structures of the subgraphs $G-R_i$,

$$R'(G,\ 1)=\sum_i K(G-R_i). \tag{4}$$

Note that the quantity on the right hand side of eq. (4) plays an important role in the resonance theory of Herndon and Ellzey[9].

From Rules 1 and 3 we see that the *R*-polynomial is a properly chosen extension of the sextet polynomial concept, since it maintained the basic combinatorial properties of the sextet polynomial. Rule 2 shows in addition that by means of the *R*-polynomial we can take into account the parity of the Kekulé structures[7], which is essential in all resonance theoretical approaches to non-benzenoid hydrocarbons.

If a name would be needed for $R(G)$, then we would propose to call it the *resonant ring polynomial*.

Digitized by Google

ИЗВОД

R-ПОЛИНОМ. ЈЕДНА НОВА КОМБИНАТОРНА ТЕХНИКА У ТЕОРИЈИ РЕЗОНАНЦИЈЕ

ИВАН ГУТМАН

Природно-математички факултет Универзитета у Крагујевцу

Редефинисани су основни појмови Clar-ове теорије бензеноидних молекула, тако да се могу применити на све алтернантне конјуговане угљоводонике. По аналогији са секстетним полиномом бензеноидних система, за алтернантне системе је уведен *R*-полином. Неке комбинаторне особине овог полинома формулисане су у Правилима 1—3.

(Примљено 6. новембра 1980)

REFERENCES

1. H. Hosoya, T. Yamaguchi, *Tetrahedron Letters*, 4659 (1975)
2. E. Clar, „*The Aromatic Sextet*", Wiley, London 1972
3. J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 2010 (1977)
4. I. Gutman, *Theoret. Chim. Acta*, **45**, 309 (1977)
5. I. Gutman, H. Hosoya, T. Yamaguchi, A. Motoyama, N. Kuboi, *Glasnik Hem. društva Beograd* **42**, 503 (1977)
6. N. Ohkami, A. Motoyama, T. Yamaguchi, H. Hosoya, I. Gutman, *Tetrahedron*, in press
7. For the definition of the parity of the Kekulé structures and the algebraic structure count and for further references see: A. Graovac, I. Gutman, N. Trinajstić, „*Topological Approach to the Chemistry of Conjugated Molecules*", Springer, Berlin 1977; I. Gutman, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **43**, 761 (1978)
8. I. Gutman, N. Trinajstić, C. F. Wilcox, *Tetrahedron*, **31**, 143 (1975)
9. W. C. Herndon, M. L. Ellzey, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6631 (1974).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (3) 23–29 (1981)

GHDB-707

536.722:547.216

Original scientific paper

CORRELATION OF EXCESS ENTHALPIES OF MIXING OF HEXANE, BENZENE, AND TETRACHLOROMETHANE WITH TRIALKYL PHOSPHATES AND DIALKYL KETONES

ZOJA E. ILIĆ and ZORAN B. MAKSIMOVIĆ

Chemical Dynamics Laboratory, The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O.Box 522, YU-11001 *Belgrade*

(Received 20 October 1980)

Partial molar excess enthalpies of mixing at infinite dilution at 298.15 K and atmospheric pressure are reported for mixtures of trialkyl phosphates (trimethyl phosphate, triethyl phosphate, tripropyl phosphate and tri-*n*-butyl phosphate), and dialkyl ketones (dimethyl ketone, diethyl ketone, dipropyl ketone, and dibutyl ketone) with hexane, benzene and tetrachloromethane. The experimental data are interpreted in terms of surface interchange enthalpies by using equations similar to those derived in the Guggenheim lattice theory of mixing of heterogeneous molecules in the zeroth approximation.

In principle the thermodynamic properties of a liquid mixture can be interpreted by treating the component molecules as an assembly of various types of segments with a set of parameters which characterize the molecular structure and the various segment interchange enthalpies. A segment may interact differently from molecule to molecule depending on steric, inductive, dielectric and dispersion effects. At present we cannot distinguish these effects, but we can obtain an average segment interchange enthalpy.

We measured the partial molar excess enthalpy at infinite dilution and used the zero-order lattice theory developed and applied by Kehiaian *et al.*[1,2] to obtain a series of segment interchange enthalpies and predict a trend of values for the excess enthalpy of aliphatic phosphates and aliphatic ketones with hydrocarbons.

EXPERIMENTAL

A calorimeter used for measurements of partial molar excess enthalpies at infinite dilution and the experimental procedure have been described elsewhere[3]. The calorimeter is capable of measuring positive and negative molar enthalpies at infinite dilution of liquid mixtures. The partial molar enthalpies at infinite dilution, $H_1^{E,\infty}$, for x_1 between 2×10^{-4} and 8×10^{-4}, for all systems were averaged, over eight determinations, and the standard deviations were calculated using the same form as that already explained.

The working of the calorimeter was checked by measuring the partial molar enthalpies of mixing of benzene + tetrachloromethane at 298.15 K. The enthalpy of mixing of these systems agreed within 5 per cent with the accepted literature values[4].

The phosphates used: trimethyl (TMP), triethyl (TEP), tripropyl (TPP) and tri-*n*-butyl (TBP) were obtained from Merck (reagent grade).

The ketones used: dimethyl (DMK), diethyl (DEK), dipropyl (DPK) and dibutyl (DBK) were obtained from Fluka (puriss.). All reagents were fractionally distilled under reduced pressure. The middle fractions were kept in a bottle over dried zeolite 4A.

Digitized by Google

The benzene, hexane and tetrachloromethane were obtained from Merck (reagent grade).

The purity of the components was checked by gas chromatography and density measurements. The purity was estimated to be 99.8 mole per cent or better.

The water content of the components was determined by Karl Fischer titration and it was found that the purified compounds contained less than 0.01 per cent of water. It is essential that the components are anhydrous in view of the fact[5] that even small concentrations of water in either of the components could have a significant effect on the relatively small heat effect recorded in this study.

RESULTS AND DISCUSSION

The partial molar enthalpy of mixing at infinite dilution for the systems: dialkyl phosphate and dialkyl ketone + hexane, + benzene, and + tetrachloromethane all at 298.15 K are summarized together with the reported literature values in Table I.

TABLE I. *Experimental partial molar enthalpy of mixing at infinite dilution*

Solute	$H_1^{E,\infty}$ J mol^{-1}		
	+ *n*-hexane	+ benzene	+ tetrachloromethane
TBP	18116±794	3430±209	4395±125
TEP	11506±85	− 460±10	795±85
TPP	8368±250	−1883±20	−1420±85
TBP	6695±670	−3305±125	−3720±250
TBP	7196±210[a]	−1800±40[a]	−3760[b]
TBP	−	−1500[e]	−
DMK	7530±630	1000±125	1670±125
DEK	5104±290	−125±10	880±85
DEK	5858[c]	−530[c]	1255[c]
DEK		−250[d]	
DPK	2515±210	−250±10	460±40
DBK	2385±125	−962±200	125±05

[a]calculated from eq. (1), Tsimering and Kertes[13]
[b]from calorimetric measurement, for $x_{TBP}=0.037$, Fomin[16]
[c]calculated from eq. (1), Kiyohara[8]
[d]calculated from eq. (2), Tamura[7]
[e]calculated from eq. (1), Markus[9]

Since our results are expressed as partial molar enthalpies at infinite dilution it was necessary to derive the partial derivative of the literature H^E data with respect to the mole fraction of solute x_1 at a constant mole fraction of solvent x_2 in the limit as $x_1 \to 0$. It is readily shown that

$$\lim_{x_1 \to 0} (\partial H^E / \partial x_1)_{x_2} = \Sigma_i C_i \tag{1}$$

If the solute-solvent subscript assignment is reversed, the expression

$$\lim_{x_2 \to 0} (\partial H^E / \partial x_2)_{x_1} = \Sigma_i (-1)^i C_i \tag{2}$$

Digitized by Google

should be used. C_i are the constants tabulated for each pair of liquids reported in literature for the H data which were correlated by the Redlich-Kister polynomal. Table I shows that there is a reasonable agreement between our results and the published data.

In all systems studied in this work it is remarked that $H_1^{E,\infty}$ decreases when the number of carbon atoms in an alkyl chain of the phosphates and ketones increases.

The experimental values of $H_1^{E,\infty}$ for TAP + hexane are positive: for TAP + benzene they are negative except for the system TMK + benzene; for TMP and TEP + tetrachloromethane partial molar enthalpies of mixing at infinite dilution are positive and for TPP and TBP + tetrachloromethane these values are negative.

There are three sources of nonideality in these systems: a size effect, a non-specific interaction effect and a chemical effect — mutual interaction between the components and self-association of the phosphate, of which there is good evidence[6].

Increase of the TAP dimerization constants with the length of the alkyl radical[6] and decrease of the positive or increase of negative values of $H_1^{E,\infty}$ are the indicatives of an important interaction between unlike molecules.

The experimental values of $H_1^{E,\infty}$ for dialkyl ketone + hexane + tetrachloromethane are positive; for dialkyl ketone + benzene they are negative except for the system dimethyl ketone + benzene. This is in agreement with the experimental effects obtained by Tamura[7] and Kiyohara[8]. The latter has found positive excess enthalpies in the ketone-poor range in the case of DEK + tetrachloromethane and an S-shape of the H^E curve against x for mixtures of several ketones with tetrachloromethane.

We have also measured the partial molar enthalpy, $H_1^{E,\infty}$, of tetrachloromethane at infinite dilution in dimethyl ketone which is negative (-0.84 ± 0.12 kJ mol^{-1}) at 298.15 K. This result shows that an S-shaped curve also exists in the system: DMK + tetrachloromethane.

We have attempted to interpret our results in terms of molecular surface interaction using the zeroth approximation of the theory formulated by Kehiaian *et al*[1].

The excess enthalpy of mixing per mole of mixture is defined as

$$H^E = q_1 q_2 \frac{x_1 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \bar{h}_{12} \tag{3}$$

where x is the mole fraction of the components 1 and 2, q the total surface area of the molecular species 1 and 2, and $\bar{h}_{12}$ is the molecular interaction parameter given as a function of the phosphatic or ketonic coverage α_{1c} by the parabolic equations:

$$\bar{h}_{12} = \alpha_{1c}^2 h_{ac} \tag{4}$$

or

$$\bar{h}_{12} = (1-\alpha_{1c}) h_{ab} - \alpha_{1c}(1-\alpha_{1c}) h_{ac} + \alpha_{1c} h_{bc} \tag{5}$$

In eqs (4) and (5) $h_{a,b,c}$ is the molar interchange enthalpy per conventional unit area for contacts between surfaces of the types considered. Three kinds of

Digitized by Google

surfaces will be considered for the molecules in binary mixtures studied in this work, namely, aliphatic (CH_3, CH_2)=a, aromatic or CCl_4 (C_6H_6, CCl_4)=b, and phosphatic or ketonic (P=O, C=O)=c.

Our direct calorimetric data are expressed as partial molar excess enthalpies at infinite dilution, $H_1^{E,\infty}$, and general formulas derived from eqs (3), (4) and (5) are:

$$H_1^{E,\infty} = q_1 \alpha_{1c}^2 h_{ac} \tag{6}$$

$$H_1^{E,\infty} = q_1 (1-\alpha_{1c}) h_{ab} - \alpha_{1c}(1-\alpha_{1c}) h_{ac} + \alpha_{1c} h_{bc}. \tag{7}$$

Note that the sum of all molecular coverages for any given molecule is equal to unity: $\alpha_a+\alpha_b+\alpha_c=1$.

The total contact area q and the fraction of the phosphate or ketone coverage, α_{1c}, are estimated using the lattice coordination number $z=8$, according to the convention adopted by several authors[1,2,10,11]. The benzene-ring and CCl_4 contact surface areas are arbitrarily assigned values based on an agreement between the calculated and the observed excess enthalpies for aliphatic/aromatic hydrocarbon and aliphatic hydrocarbon/CCl_4 mixtures[1,2].

The values of molecular parameters are summarized in Table II.

TABLE II. *Molecular parameters of the compounds studied*

Molecule	q_1	α_{1C}	Molecule	q_2
TMP	3.25	0.1923	*n*-hexane	4.75
TEP	5.50	0.1136	benzene	3.80
TPP	7.75	0.0806	tetrachloromethane	3.60
TBP	10.00	0.0625		
DMK	2.50	0.3000		
DEK	4.00	0.1875		
DPK	5.50	0.1364		
DBK	7.00	0.1071		

The value adopted for aliphatic/aromatic and aliphatic/CCl_4 interchange enthalpies ($h_{ab}=803\pm8$ and 318 J mol^{-1}) has been deduced by Kehiaian[1,2], respectively. The unknown quantities of interchange enthalpies were calculated from eqs (6) and (7) using consistently the molecular parameters listed in Table II and the partial molar excess enthalpies at infinite dilution listed in Table I.

A series of interchange enthalpies obtained by a simple treatment is given in Table III.

TABLE III. *Average interchange enthalpies at* 298.15 K

	h_{ac}/J mol^{-1}	h_{bc}/J mol^{-1}	h_{bc}/J mol^{-1}
	n-hexane	benzene	tetrachloromethane
trialkyl phosphate	162 630±8870 130 600±6400[a] (303.15 K)	136 980±4100	141 330±2970
dialkyl ketone	34 930±1400	32 700±1150	36 480±2200

[a] Tsimering[12]

Digitized by Google

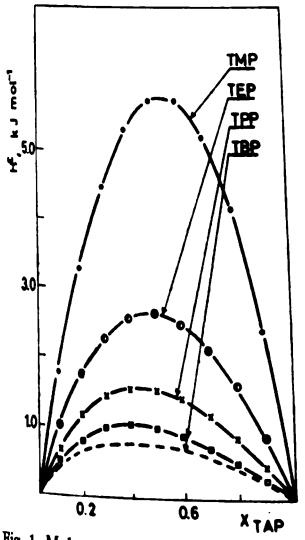


Fig. 1. Molar excess enthalpies of trialkyl phosphate + hexane as a function of the mole fraction of trialkyl phosphate at 298.15 K. The curves were calculated from eq. (3). Tsimering[13].

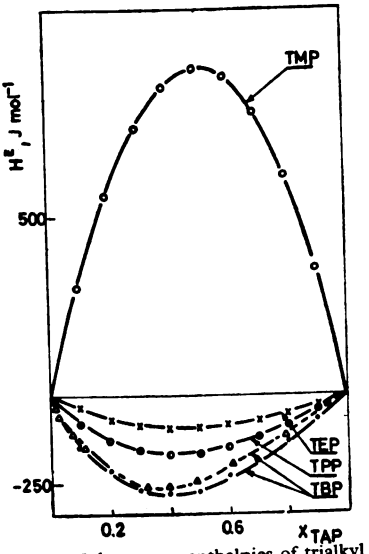


Fig. 2. Molar excess enthalpies of trialkyl phosphate + benzene as a function of the mole fraction of trialkyl phosphate at 298.15 K. The curves were calculated from eq. (3). Tsimering[13].

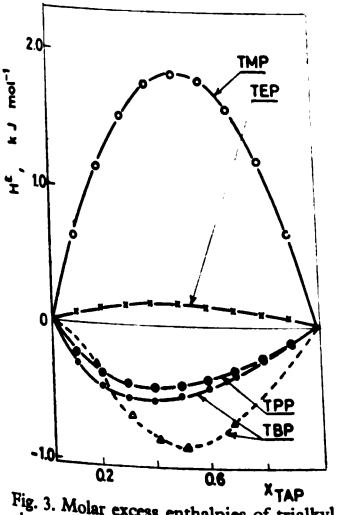


Fig. 3. Molar excess enthalpies of trialkyl phosphate + tetrachloromethane as a function of the mole fraction of trialkyl phosphate at 298.15 K. The curves were calculated from eq. (3). Afanasev[14].

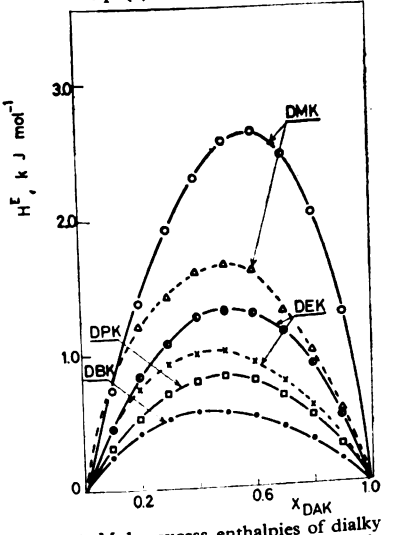


Fig. 4. Molar excess enthalpies of dialky ketone + hexane as a function of the mole fraction of dialkyl ketone at 298.15 K. The curves were calculated from eq. (3). Kiyohara[8], Murakami[15].

Digitized by Google

We have also calculated the excess enthalpies of mixing of trialkyl phosphates with hexane, benzene and tetrachloromethane, and dialkyl ketones with hexane and benzene, using the interchange enthalpy values derived here.

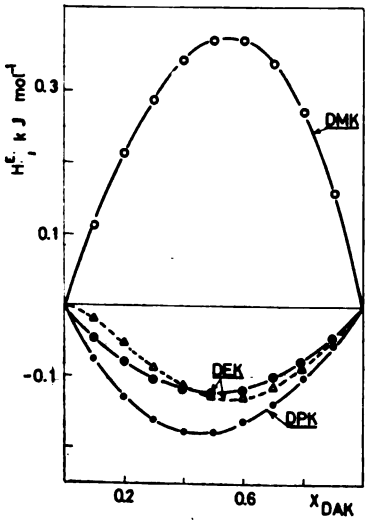


Fig. 5. Molar excess enthalpies of dialkyl ketone + benzene as a function of the mole fraction of dialkyl ketone at 298.15 K. The curves were calculated from eq.(3) Kiyohara[8].

A study[8] of aliphatic ketone + tetrachloromethane mixture and our measurement point to the S-shape of the H^E curve which does not allow the application of eq. (3).

The results are shown in Figs 1—5 as a plot of excess enthalpy per mole of mixtures, H^E against x, the mole fraction of solvates at 0.1 mole fraction interval.

It can be seen from Figs 1—5 that, except for the values of DMK + hexane + benzene, the calculated values do reproduce the signs and the relative trends of the experimental results. However, this calculation is not expected to be more than an approximate guide to the real behaviour of these mixtures and it is useful in predicting the trends of the H^E values for other phosphate — hydrocarbon and ketone-hydrocarbon systems for which there are no data.

Digitized by Google

ИЗВОД

КОРЕЛАЦИЈА ВИШКОВА ЕНТАЛПИЈА МЕШАЊА ХЕКСАНА, БЕНЗОЛА И ТРИХЛОРМЕТАНА СА ТРИАЛКИЛ-ФОСФАТИМА И ДИАЛКИЛ-КЕТОНИМА

ЗОЈА Е. ИЛИЋ и ЗОРАН Б. МАКСИМОВИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", п. пр. 522, 11001 *Београд*

Приказани су вишкови парцијалних моларних енталпија мешања на бесконачном разблажењу за смеше триалкилфосфата (триметил-фосфат, триетил-фосфат, трипропил-фосфат и три-n-бутил-фосфат) и диалкил-кетона (диметил-кетон, диетил-кетон, дипропил-кетон и дибутил-кетон) са хексаном, бензолом и трихлорметаном. — Експериментални подаци су анализирани применом интеракција молекулских површина, користећи једначине изведене из Guggenheim-ове теорије смеша хетерогених молекула.

(Примљено 20. октобра 1980)

REFERENCES

1. H. V. Kehiaian, K. Sosnkowska-Kehiaian, R. Hryniewicz, *J. Chim. Phys.*, **68**, 922 (1971)
2. H. V. Kehiaian, J-P. E. Grolier, G. C. Benson, *Ibid.*, **75**, 44 (1978)
3. S. K. Milonich, M. M. Kopechni, R. A. Dzherki, *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim i Khim. Tekhnol.*, **21**, 114 (1978)
4. T. J. V. Findlay, P. J. Kavanach, *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 361 (1974)
5. P. R. Garrett, J. M. Polock, K. W. Markom, *Ibid.*, **3**, 135 (1971)
6. Đ. M. Petković, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 603 (1968)
7. K. Tamura, S. Murakami, R. Fujishiro, *J. Chem. Thermodyn.*, **7**, 1089 (1975)
8. O. Kiyohara, G. Benson, J-P. Grolier, *Ibid.*, **9**, 315 (1977)
9. Y. Markus, Z. Kolavik, *J. Sol. Chem.*, **6**, 39 (1977)
10. A. S. Kertes, F. Grauer, *J. Phys. Chem.*, **77**, 3107 (1973)
11. K-Y. Hsu, H. L. Clever, *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 268 (1975)
12. L. Tsimering, A. S. Kertes, *Thermochim. Acta*, **12**, 206 (1975)
13. L. Tsimering, A. S. Kertes, *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 411 (1974)
14. Yu. Afanasev, A. V. Nikolaev, T. I. Kovaleva, *Radiokhimiya*, **8**, 696 (1966)
15. S. Murakami, K. Amaya, R. Fujishiri, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1776 (1964)
16. V. V. Fomin, T. I. Rudenko, *Radiokhimiya*, **7**, 33 (1965)

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (3) 31–34 (1981)

GHDB-708

541.572:547.295.72

Original scientific paper

DIPOLE MOMENT OF TRILAURYLAMINE OXIDE. THE SOLVENT EFFECT

DJORDJE M. PETKOVIĆ and BOŠKO A. KEZELE

Chemical Dynamics Laboratory, The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O.Box 522, YU-11001 Belgrade

(Received 30 October 1980)

The dipole moment of trilaurylamine oxide (TLAO) was determined in *n*-hexane, cyclohexane, decaline, carbon tetrachloride, and benzene solutions. The values of this dipole moment were compared with the dipole moments of dibutyl ketone and dibutyl sulphoxide published previously. The use of the Dimroth E_T polarity scale to interpret the influence of the solvents on the TLAO dipole moment leads to a better linear correlation than the use of the Müller equation.

The extractive ability of amine oxides considerably exceeds the corresponding properties of the nonoxidized amines. According to Torgov *et al.*[1] tri-*n*-octylamine oxide extracts very effectively uranyl nitrate, uranyl chloride and uranyl sulphate from aqueous solutions, which is not the case with all other extractants. The outstanding selectivity of amine oxides for the extraction of actinides leads to an increase of interest in them in nuclear technology.

There are no data in literature[2] on the dipole moment values of amine oxides. Determination of their dipole moments can contribute to a better understanding of the extractive properties of the extractants. Therefore, the aim of this work was the determination of dipole moments of trilaurylamine oxide (TLAO) in different organic diluents.

EXPERIMENTAL

TLAO was prepared from trilaurylamine (Rhone Poulenc) according to the Davis[3] method modified in our Laboratory[4].

Dielectric constant measurements were carried out with a Dipolmeter DM 01, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim Oberbayern, F. R. Germany, with the measuring frequency of 2.0 MHz. Densities were determined by a Digital Precision Density Meter for liquids DMA 02 C, Anton Paar K. G., Graz, Austria. The refractive indices were measured by means of an Abbe refractometer, Carl Zeiss, Jena, German D. R., with a sodium light source. All experiments were performed at 20 ± 0.02°C, using a Lauda Ultrathermostat, type NB–S electronic, Tauber, F. R. Germany, equipped with a Lauda Temperature Regulator R 52 Electronic.

The solutions of TLAO in different diluents were prepared in such a way that the concentrations of TLAO ranged from zero to an upper limit of 5×10^{-3}, on a weight fraction scale, for dielectric constant and density measurements, and to an upper limit of 5×10^{-2} for refractive index measurements. TLAO and the diluents were dried on molecular sieves type 4A (BDH). Approximately eight to ten solutions of different TLAO concentrations were made for each set of measurements.

The values of the dielectric constant, ε, specific volume, v, and the square of the refractive index, n, of TLAO solutions were linear functions of TLAO weight fractions, w. The slopes

Digitized by Google

sof so obtained straight lines, that is a_w^ε, a_w^v, and a_w^n, respectively as well as the intercepts of the traight lines, ε_1, v_1 and n_1^2., respectively, were determined by the least-square regression analysis of the straight lines (given in the Table). The standard errors of the slopes and the intercepts

TABLE. Measured physical properties of TLAO-diluent systems

diluent	ε_1 (a_w^ε)	v_1 (a_w^v)	n_1^2 (a_w^n)	μ	E_T
n-hexane	1.8908±0.0007 (2.7221±0.2073)	1.5162±0.0003 (-0.4111±0.0183)	1.891±0.001 (-0.410±0.046)	4.93±0.22	30.9
cyclohexane	2.0221±0.0002 (3.7563±0.0204)	1.2852±0.0001 (-0.1282±0.0093)	2.035±0.001 (0.188±0.024)	4.69±0.10	31.2
decaline	2.1664±0.0002 (4.5220±0.0802)	1.1284±0.0001 (0.0167±0.0001)	2.181±0.001 (-0.170±0.031)	4.86±0.12	-
carbon tetrachloride	2.2367±0.0005 (9.4630±0.1825)	0.6276±0.0001 (0.5112±0.0080)	2.134±0.001 (0)	5.12±0.14	32.5
benzene	2.2809±0.0007 (5.9709±0.2118)	1.1392±0.0001 (0.0089±0.0001)	2.252±0.001 (-0.177±0.001)	5.46±0.20	34.5

were calculated according to the usual procedure but the Table gives the threefold values of the standard errors showing 99% confidence error limits. The small differences in the intercept values for the same diluent represent a statistical divergence, but they do not differ significantly from the precise values given in litearature[5].

RESULTS

The dipole moment, μ, of TLAO in different diluents was calculated by the Debye equation[6]

$$\mu = 0.01281 \times 10^{-18} \, (P_{2\infty} - R_{2\infty})^{1/2}, \tag{1}$$

originally derived for gaseous systems. It is successfully applied for the computation of the dipole moment of solute molecules from dielectric constant measurements on dilute solutions. The calculation of the molar polarization of TLAO at infinite dilution, $P_{2\infty}$, was done using the Halverstadt and Kumler procedure[6]. The molar refraction of TLAO at infinite dilution, $R_{2\infty}$, was calculated by the same method but taking that $\varepsilon = n^2$. No correction was made for atomic polarization assuming that its omission is partially compensated by the use of the sodium light source. In this case the measured refractive index values are somewhat higher than the extrapolated „zero-frequency" values. The calculation of the dipole moments, using the Debye equation, was performed for maximal and minimal values of the data presented in the Table. In such a way computed dipole moments are given showing their 99% confidence error limits.

DISCUSSION

The measurements of the dipole moment of a solute in different solvents, or when the solute is in the vapour state, give differing results. These differences

Digitized by Google

can be expected since all solvents are able to interact with the solute either by specific solvation or non-specifically. The real nature of various solute-solvent interaction mechanisms can be revealed by constructing physico-chemical models of a given process. For *n*-hexane, cyclohexane and decaline, considered as a homogeneous, isotropic continuum, the intensity of solvent-solute interactions seems to be determined by microscopic physical parameters of the solvent (e.g. dielectric constant and refractive index) and by the molecular characteristics of the solute. On the other hand, solute-solvent interactions can be chemical by nature and consist of the formation of solvate complexes through donor-acceptor bonds. It is noteworthy that numerous attempts to interpret solvent effects of all kinds on the basis of the dielectric approach have been published. Müller[6] reported that the apparent dipole moment of many substances desreased with the increase of the dielectric constant of the solvent. He has found that the apparent dipole moment in the solution, μ_s, to that of the gas, μ_0, can be related by an empirical equation

$$\mu_s = \mu_0 + \mu_0 C (\varepsilon_1 - 1)^2. \tag{2}$$

Here C is an empirical constant and ε_1 is the dielectric constant of the diluent used. Müller stressed that his equation holds approximately for a number of substances, but fails for others. A good correlation of the dipole moments on dibutyl ketone[7] and dibutyl sulphoxide[8] with the dielectric constants of the diluents was noticed (Fig. 1). In the case of TLAO, whose dipole moment value is higher, the functionality expected according to eq. (2) does not show linearity. It becomes

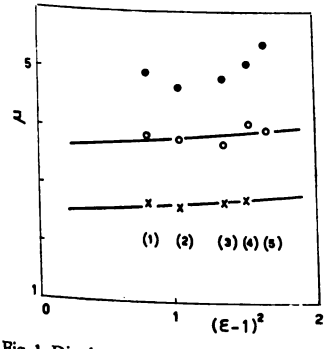


Fig. 1. Dipole moments of dibutyl ketone[7] (crosses), dibutyl sulphoxide[8] (circles) and TLAO (points) in *n*-hexane (1), cyclohexane (2), decaline (3), carbon tetrachloride (4), and benzene (5), according to eq. (2).

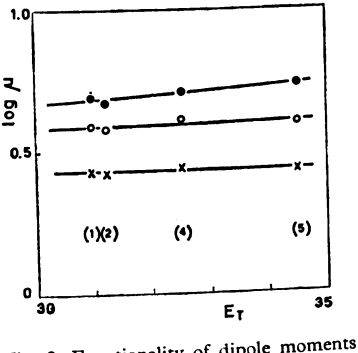


Fig. 2. Functionality of dipole moments and the solvent polarity factor[9,10]. Notations are the same as in Fig. 1.

obvious that eq. (2) can successfully be applied to the solutes with low dipole moment values, and that we must seek a more general single-parameter correlation to interpret the solvent effect. Our successful usage of the E_T polarity scale of Dimroth *et al.*[9,10] in solvent extraction systems[11,12] made us try to correlate dipole moments with E_T. This factor is defined as a solvent polarity parameter based on the solvent-dependent electronic $\pi \rightarrow \pi^*$ transition for N-phenolpyridinium be-

Digitized by Google

taines. Reichardt[10] showed the existence of a linearity between the logarithm of the reaction constants and the E_T values of the diluents which we applied in our previous works[11,12]. Since solvent effects on chemical reactivity and on various physical and physico-chemical phenomena are essentially similar in nature[13] we may try to extend the Reichardt relation to the dipole moments. It means to plot experimental data as

$$\log \mu = f(E_T) \tag{3}$$

which is shown in Fig. 2. As one can see the points show a good linear correlation, even in the case of TLAO, which supports the use of eq. (3) in interpreting the influence of diluents on the dipole moments of the solutes. The E_T values depend strongly on the electrophilic solvating power of the solvents and TLAO is a more pronounced electron donor than dibutyl sulphoxide and dibutyl ketone. That is why the straight line of TLAO in Fig. 2 has a greater slope in comparison with the remaining two. In other words, increase of the E_T value of the diluent causes a higher polarizability of the solute and leads to greater values of the solute dipole moment.

ИЗВОД

ДИПОЛНИ МОМЕНТ ТРИЛАУРИЛАМИН-ОКСИДА. УТИЦАЈ РАСТВАРАЧА

ЂОРЂЕ М. ПЕТКОВИЋ и БОШКО А. КЕЗЕЛЕ

Лабораторија за хемијску динамику и процесну технику, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", п. пр. 522, 11001 Београд

Одређен је диполни момент трилауриламин-оксида у n-хексану, циклохексану, декалину, угљен-тетрахлориду и бензолу. Вредности овог диполног момента су упоређене са диполним моментима дибутил-кетона и дибутил-сулфоксида публикованим раније. Бољу линеарну зависност показало је коришћење Димротове скале поларности, E_T, у интерпретацији утицаја растварача на диполни момент трилауриламин-оксида него употреба Милерове једначине.

(Примљено 30. октобра 1980)

REFERENCES

1. V. G. Torgov, V. A. Mikhailov, E. A. Startseva, A. V. Nikolaev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **168**, 836 (1966)
2. A. L. McClellan, „*The Tables of Experimental Dipole Moments*", vol. 1; Freeman, San Francisco 1953, vol. 2, Rahara Enterprices, El Cerrito, Cal., USA, 1974.
3. M. M. Davis, H. B. Hetzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4247 (1954)
4. Z. B. Maksimović, R. G. Puzić, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 103 1 (1972)
5. R. H. Stokes, *J. Chem. Thermodyn.*, **5**, 379 (1973)
6. C. P. Smyth, „*Dielectric Behaviour and Structure*", McGraw- Hill, New York 1955
7. Dj. M. Petković, M. S. Pavlović, A. V. Kobaš, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **43**, 31 (1978)
8. Dj. M. Petković M. S. Pavlović, *Z. Phys. Chem. Frankfurt*, **88**, 54 (1974)
9. K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Ann. Chem.*, **661**, 1 (1963)
10. C. Reichardt, „*Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie*", Verlag Chemie, Weinheim 1969
11. Dj. M. Petković, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **43**, 529 (1978)
12. Dj. M. Petković, *Ibid.*, **45**, 281 (1980)
13. J. A. Koppel and V. A. Pal'm, in „*Advances in Linear Free Energy Relationships*", edited by N. B. Chapman and J. Shorter, Plenum Press, London and New York 1972, p. 204.

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (3) 35–40 (1981)

GHDB-709

541.123.2:(547.211+547.213)

Original scientific paper

INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON THE PHASE EQUILIBRIUM PREDICTIONS OF SOME BINARY SYSTEMS*

SLOBODAN P. ŠERBANOVIĆ, BOJAN D. ĐORĐEVIĆ, DUŠAN K. GROZDANIĆ and ALEKSANDRA A. MITROVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 *Belgrade*

(Received 30 September 1980)

The prediction of vapour-liquid equilibrium data by the determination of fugacity coefficients of both phases, using equations of state, is especially considered at high pressures. The Redlich-Kwong equation of state is applied to the calculation of equilibrium vapour compositions and total pressures of some binary mixtures. The influence of the temperature-dependent parameters Ω_a and Ω_b of pure substances and of the interaction parameter C_{ij}, which appears in the binary mixing rule for the constant a, on computation of high-pressure equilibria, is studied. The parameter C_{ij} is determined by means of various objective functions. The obtained results are compared with other frequently used forms of the Redlich-Kwong equation.

The most frequently used procedure of representing vapour-liquid equilibrium data is to separate the deviations from ideality into deviations occurring in both phases particularly. It is now generally accepted that two different approaches are used:

(a) *Direct method.* This method is based entirely on a suitable equation of state applicable to a calculation of the fugacity coefficients of both phases.

At equilibrium the fugacity of each component i must be the same in both the vapour and liquid phases

$$\hat{f}_i^{\mathrm{V}} = \hat{f}_i^{\mathrm{L}} \tag{1}$$

where

$$\hat{f}_i^{\mathrm{V}} = \varphi_i^{\mathrm{V}} y_i P \tag{2}$$

$$\hat{f}_i^{\mathrm{L}} = \varphi_i^{\mathrm{L}} x_i P \tag{3}$$

The fugacity coefficients in the vapour phase φ_i^{V} and in the liquid phase φ_i^{L} can be expressed by means of an equation of state.

(b) *Combined method.* The combined method is based on the equilibrium equation

$$\varphi_i^{\mathrm{V}} y_i P = \gamma_i x_i f_i^{\mathrm{oL}}$$

which provides the mutual relation between pressure, temperature and composition. The fugacity coefficient φ_i^{V} is calculable from an equation of state. The activity

* Presented on the 2nd Yugoslav–Italian–Austrian Chemical Engineering Conference, Ljubljana, September 15–18, 1980

Digitized by Google

coefficient γ_i and the standard-state fugacity f_i^{oL} are related to each other. A review of the works done on the direct and combined methods is given by Wichterle[1].

In the current study the direct method has been applied to vapour-liquid equilibrium calculations.

It is a well known fact that the Benedict-Webb-Rubin (BWR) and the Redlich-Kwong equation (RK) are generally employed in separation processes for predicting vapour-liquid equilibria. It has been the subject of much effort for improving their predictive ability. The RK equation, while less accurate than the BWR equation, is attractive for mixtures because of the simple manner in which binary interaction parameters may be introduced into it. To demonstrate the applicability of the direct method, the RK equation was used to evaluate the vapour composition and the total equilibrium pressure of three binary mixtures.

Data Reduction

The direct method is based on eqs (1)—(3) where the fugacity coefficients of both phases are evaluated from the following relation

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,\, P,\, n_j \neq i} - \frac{RT}{P} \right] dP \tag{4}$$

The RK equation[2] is given by

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5} V (V+b)} \tag{5}$$

and the fugacity coefficient may be derived from eqs (4) and (5)

$$\ln \hat{\varphi}_i = \ln \frac{V}{V-b} + \frac{b_i}{V-b} - \frac{2 \sum_j y_i a_{ij}}{RT^{1,5} b} \ln \frac{V+b}{V} + \frac{a b_i}{RT^{1,5} b^2} \left(\ln \frac{V+b}{V} - \frac{b}{V+b} \right) - \ln \frac{PV}{RT}.$$

The expressions for the parameters which appear in the above equations are as follows

$$\begin{aligned} b &= \sum_i y_i b_i \\ a &= \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \\ a_{ij} &= (1 - C_{ij}) (a_{ii} a_{jj})^{0.5} \\ a_{ii} &= \Omega_{ai} \frac{R^2 T_{ci}^{2.5}}{P_{ci}} \\ b_i &= \Omega_{bi} \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \end{aligned} \tag{6}$$

Because there are no unique expressions available in literature which correlate the temperature-dependent parameters for the intention of predicting vapour-liquid equilibrium data, the dimensionless coefficients Ω_a and Ω_b are treated according to the methods of Zudkevitch and Joffe[3] and Kato, Chung and Lu[4].

Digitized by Google

The procedure employed in this work for obtaining the temperature dependent interaction parameter C_{ij} is based on that proposed by Hirata *et al.*[5]; for this purpose various objective functions are included in the consideration. The best values of C_{ij} are obtained by minimizing the sum of the absolute deviations between the experimental and calculated pressure for each one of the isotherms considered. The objective function has the form

$$OF=\sum_i | p_{exp}-p_{cal} |_i$$

Also, the cross-parameter a_{ij} (see eq. 6) is calculated by means of the Chueh-Prausnitz treatment[6], where a_{ij}'s are obtained with respect to the critical properties of pure substances and interaction constants.

For phase equilibrium calculations the fugacity coefficients of every component i must be determined in each phase. The calculational procedure for the vapour phase is indentical with that for the liquid phase. The volume of both phases is not known and can be found using eq.(5), which is cubic in volume.

RESULTS AND DISCUSSION

Vapour-liquid equilibrium calculations were performed for the following three systems: methane – propane, hydrogen sulphide-propane and ethylene – acetylene. All the physical properties of the pure substances employed in the prediction are listed in Table I. The sources of the isothermal binary vapour-liquid equilibrium data are reported in Table II.

TABLE I. *The physical properties of pure substances*

substance	T_c (K)	P_c (bar)	ω	μ (Debye)
Methane	190.6	46.0	0.008	0.0
Propane	369.8	42.4	0.152	0.0
Hydrogen sulphide	373.2	89.4	0.100	0.9
Ethylene	282.4	50.4	0.085	0.0
Acetylene	308.3	61.4	0.184	0.0

TABLE II. *Vapour-liquid equilibrium data of the investigated systems*

System	Temperature (K)	Number of data points	Range of pressure (bar)	References
Methane-Propane	344.27	13	27.6–69.0	7
Hydrogen sulphide--Propane	273.16	8	5.1–10.6	8
Ethylene-Acetylene	255.36	8	26.7–27.2	9

The discrete values of the dimensionless parameters obtained by the method of Zudkevitch and Joffe were smoothed in terms of reduced temperature by means of convenient analytical forms for all the pure substances investigated individually.

Digitized by Google

The fugacity coefficients φ_i^V and φ_i^L were calculated by means of the RK equation and corresponding mixing rules. All calculations performed assume that, the equilibrium temperature T and liquid composition x_i are known, and the total pressure P, and the equilibrium vapour composition y_i may be obtained by a trial-and-error procedure. These iterative calculations require a computer and are already described in literature[5].

TABLE III. *Vapour-liquid equilibrium calculations of the methane(1)-propane(2) system at* 344.27 K

	A	B	C	D	E	F
Δy_1[(a)]	0.0045	0.0071	0.0300	0.0280	0.0062	0.0149
$\Delta p\%$[(b)]	0.26	2.12	1.14	1.54	1.75	3.53

(a) $\Delta y_1 = \dfrac{\sum_i |y_{exp} - y_{cal}|_i}{n}$ (b) $\Delta p\% = \sum_i \left| \dfrac{p_{exp} - p_{cal}}{p_{exp}} \right|_i \times \dfrac{100}{n}$

A: Ω_i (Kato *et al.*), $C_{12}=0.04644$; B: Ω_i (Kato *et al.*), $C_{12}=0.0$; C: Ω_i (Joffe-Zudkevitch), $C_{12}=0.01290$; D: Ω_i (Joffe-Zudkevitch), $C_{12}=0,0$; E: Ω_i (Kato *et al.*), Chueh-Prausnitz treatment; F: Soave, $C_{12}=0.0$

Summaries of the predicted results are presented in Tables III to V. The temperature-dependent treatment of the dimensionless parameters and the interaction parameter C_{ij} is compared with the Chueh-Prausnitz approach for a_{ij} where

TABLE IV. *Vapour-liquid equilibrium calculations of the hydrogen sulphide(1)-propane(2) system at* 273.16 K

	A	B	C	D	E	G
Δy_1(*a*)	0.0276	0.0611	0.0197	0.0605	0.0236	0.0555
$\Delta p\%$(*b*)	2.12	19.32	1.82	16.64	4.60	4.78

A: Ω_i (Kato *et al.*), $C_{12}=0.11737$; B: Ω_i (Kato *et al.*), $C_{12}=0.0$; C: Ω_i (Joffe-Zudkevitch), $C_{12}=0.09459$; D: Ω_i (Joffe-Zudkevitch), $C_{12}=0.0$; E: Ω_i (Kato *et al.*), Chueh-Prausnitz treatment; G: Soave, $C_{12}=0.0831$ (from literature[10])

TABLE V. *Vapour-liquid equilibrium calculations of the ethylene(1)-acetylene(2) system at* 255.36 K

	A	B	C	D	E
Δy_1	0.0046	0.0124	0.0158	0.0125	0.0093
$\Delta p\%$	0.65	3.73	1.34	5.19	0.95

A: Ω_i (Kato *et al.*), $C_{12}=0.08923$; B: Ω_i (Kato *et al.*), $C_{12}=0.0$; C: Ω_i (Joffe-Zudkevitch), $C_{12}=0.12810$: D: Ω_i (Joffe-Zudkevitch), $C_{12}=0.0$; E: Ω_i (Kato *et al.*), Chueh-Prausnitz treatment

Ω_a and Ω_b are determined by means of the Kato *et al.* method. For the purpose of comparison, the Soave modification of the RK equation was also included in

Digitized by Google

Tables III and IV. All predictions indicate that the best results are obtained with temperature-dependent Ω_{ai}, Ω_{bi} and C_{ij}. The average absolute deviations for ΔP appear to be higher in those cases wherre $C_{ij}=0$, especially for the binary systems hydrogen sulphide – propane and ethylene – acetylene.

In order to illustrate the validity of the proposed predictions Δy and ΔP are shown graphically in Fig. 1.

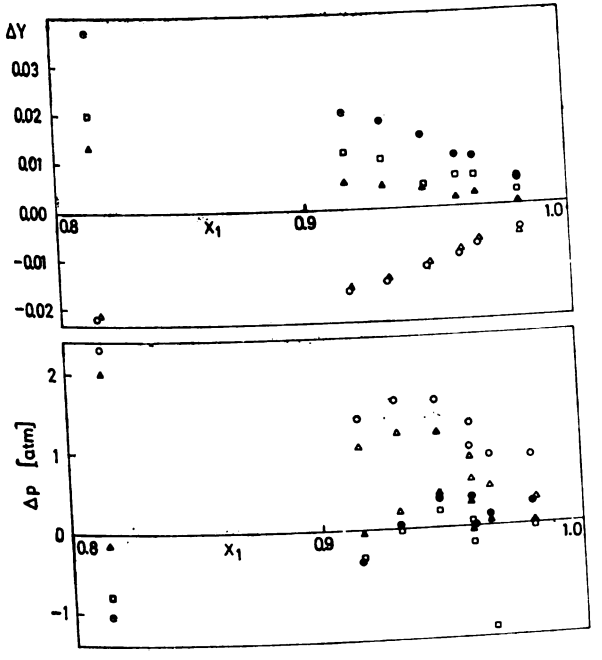


Fig. 1. The Δy and Δp relationships for the ethylene (1) – acetylene (2) system at 255.36 K. ○ – JZ(C_{12}=0), ● – JZ(C_{12}=0.1281), Δ – KCL(C_{12}=0), ▲ – KCL(C_{12}=0.0892), □ – KCL (CP). (JZ – Joffe-Zudkevitch, KCL – Kato – Chung – Lu)

Finally, it can be concluded that the satisfactory results obtained with temperature-dependent Ω_a, Ω_b and C_{ij} indicate the utility of these approaches in calculating phase equilibria by means of the RK equation of state.

This work was supported by a grant from the Scientific Research Fund of the SR of Serbia and the Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade.

Digitized by Google

ИЗВОД

УТИЦАЈ РАЗНИХ ФАКТОРА НА ПРЕДВИЂАЊЕ ФАЗНЕ РАВНОТЕЖЕ НЕКИХ БИНАРНИХ СИСТЕМА

СЛОБОДАН П. ШЕРБАНОВИЋ, БОЈАН Д. ЂОРЂЕВИЋ, ДУШАН К. ГРОЗДАНИЋ и АЛЕКСАНДРА А. МИТРОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, п. пр. 494, 11001 *Београд*

Разматрано је предсказивање равнотеже пара течност, посебно на високим притисцима, одређивањем коефицијената фугацитета обеју фаза коришћењем једначине стања. R—K једначина стања је примењена на израчунавање равнотежног састава парне фазе и укупног равнотежног притиска неких бинарних смеша. Проучаван је утицај температурно зависних параметара Ω_a и Ω_b чистих супстанци и интеракционе константе C_{ij}, која фигурише у бинарном правилу мешања за константу a, на прорачун равнотеже фаза на високом притиску. Параметар C_{ij} је одређиван оптимизацијом коришћењем различитих функција циља. Добијени резултати су упоређени са осталим, често коришћеним, облицима R—K једначине.

(Примљено 30 септембра 1980)

REFERENCES

1. I. Wichterle, *Fluid Phase Equil.*, **2**, 59 (1978); **2**, 143 (1978)
2. O. Redlich, J. N. S. Kwong, *Chem. Rev.*, **44**, 233 (1949)
3. D. Zudkevitch, J. Joffe, *AIChE J.*, **16**, 112 (1970)
4. M. Kato, W. K. Chung, B. C.-Y Lu, *Canad. J. Chem. Eng.*, **55**, 701 (1977)
5. M. Hirata, S. Ohe, K. Nagahama, „*Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equlibria*", Elsevier, Amsterdam 1975
6. P. Chueh, J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **6**, 492 (1967); *AIChE J.*, **13**, 1099 (1967)
7. H. Reamer, B. Sage, W. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 543 (1950)
8. F. Steckel, *Svensk Kem. Tidskr.*, **57**, 209 (1945)
9. R. J. Hogan, et al, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 2210 (1955)
10. M. Graboski, T. Daubert, *Ind. Eng. Chem. Process Design. Develop.*, **17**, 448 (1978).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (3) 41–47 (1981)

GHDB-710

547.466:661.873

Original scientific paper

INVESTIGATION OF THE REACTIONS OF THE HEXANITROCOBALTATE(III) ION WITH AMINO ACIDS. XII. REACTIONS WITH L-HISTIDINE*

BEDRI A. KAMBERI

Faculty of Science, University of Priština, YU-38000 *Priština*

MILENKO B. ĆELAP and TOMISLAV J. JANJIĆ

Faculty of Science, University of Belgrade, P.O.Box 550, YU-11001 *Belgrade, and Institute of General and Physical Chemistry, ICTM, Belgrade*

(Received 17 November 1980)

Reactions between the hexanitrocobaltate(III) ion and S-histidine in 1:1 and 1:2 molar ratios were studied. It was established that in the former case a new class of complex compounds of the (aminocarboxylato)trinitrocobaltate(III) type is being formed; contrary to it, in the latter case, two geometrical isomers of a new class of coordination compounds, i. e. of the bis(S-histidinato)nitrocobalt(III) complex are obtained. Structures of the compounds prepared were investigated by means of infrared spectroscopy.

In our previously published papers[1] substitution reactions of the hexanitrocobaltate(III) ion by some bidentate monoamino monocarboxylic acids were investigated. Continuing these investigations in this paper studies of the reaction with S-histidine are described, in view of the fact that the histidinato ion (Fig. 1

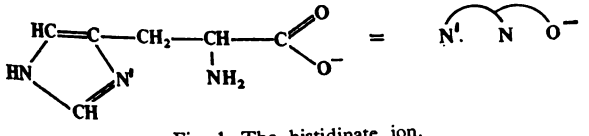


Fig. 1. The histidinate ion.

in reaction with the hexanitrocobaltate(III) ion might behave either as a bidentate or a tridentate ligand. Besides, in the course of the ring closure, theoretically there might appear as ligators either carboxylate oxygen and amino group nitrogen, or carboxylate oxygen and imidazole ring nitrogen, or, finally, amino group nitrogen and imidazole ring nitrogen.

EXPERIMENTAL

1. *Preparation of the Facial Isomer of Potassium (S-histidinato)trinitrocobaltate(III),* K[Co(S-his)$(NO_2)_3$]

To a solution of 2.1 g (0.010 mol) of S-histidine hydrochloride and 0.76 g (0.019 mol) of sodium hydroxide in 10 cm^3 of water, a sodium hexanitrocobaltate(III) solution, separately

* Part XI: see ref. 1.

Digitized by Google

prepared by dissolution of 4.04 g (0.010 mol) of the above mentioned salt in 8.0 cm³ of water were added. The reaction mixture was heated and stirred on a water-bath at about 55° in the course of 4 h. In the course of the reaction the reaction mixture changes its colour from brownred to intensively red. When the reaction was over, the warm solution was filtered through a warm funnel, and thereby 0.30 g (7.1% yield) of the sparingly soluble isomer I of bis(S-histidinato)--nitrocobalt(III) complex, described in the next item, were obtained. The filtrate contained sodium (S-histidinato)trinitrocobaltate(III). Since the sodium salt of this complex does not crystallize easily from an aqueous solution, it was converted into the potassium salt by passing the above-mentioned solution of the complex through a column with a strongly acidic ion exchanger (Merck I), in its potassium form. The solution was concentrated in vacuo on a rotatory evaporator at about 30° to a small volume, and then it was left overnight in a refrigerator whereby a red substance crystallized out in the form of small crystals. If the substance does not separate from aqueous solution, a small amount of ethanol should be added until turbidity appears and then the solution should be left in a refrigerator. The crystalline substance was filtered off, washed first with icy water and ethanol, then with ether, and finally dried in air.Thus, about 1.85 g (48% yield) of raw substance of the facial isomer of potassium(S-histidinato)-trinitrocobaltate(III) were obtained. It was recrystallized from water at 50°.

Analysis. – In all the cases the substance for analysis was dried at 105° for one hour. Cobalt was determined electrogravimetrically, potassium gravimetrically from the difference in sulphate mass, whereas nitrogen and hydrogen were determined by elemental microanalysis.

Calculated for $KCoC_6H_8N_6O_8$ (390.20):

K, 10.02; Co, 15.10; H, 2.07; N, 21.54.

Found: K, 10.30; Co, 15.01; H, 2.41; N, 21.67%.

2. *Synthesis of Geometrical Isomers of bis(S-histidinato)-nitrocobalt(III),* $[Co(S\text{-}his)_2NO_2]$

a) *Preparation of the orange isomer* (I)

To a solution of 4.2 g (0.020 mol) of S-histidine hydrochloride in 25 cm³ of water, 1.5 g (0.038 mol) of potassium hydroxide were added. This solution was mixed with a solution of 4.04 g (0.010 mol) of sodium hexanitrocobaltate(III) in 8.0 cm³ of water. The mixture of both solutions was left to stand in a covered Erlenmeyer flask at room temperature (without stirring). After a few hours the formation of reddish-orange crystals could be observed. Upon standing overnight the precipitated substance was separated by filtration and the crystals obtained were washed first with distilled water until the filtrate became colourless, then with ethanol and ether, and finally they were dried in air. Thus, about 1.9 g (45% yield) of isomer I of bis(S-histidinato)nitrocobalt(III) complex were obtained. The substance was purified by dissolution in 1 M nitirc acid and subsequent neutralization of the solution with 25% ammonia. The specific rotation of isomer (I) is $[\alpha]_D^{22} = -1.40$ rad ($-80°$).

Analysis. – Calculated for $CoC_{12}H_{16}N_7O_8 \cdot 1/2H_2O$ (422.25):

Co, 13.96; C, 34.13; H, 4.06; N. 23.22.

Found: Co, 13.91; C, 34.11; H, 3.80; N, 23.41.

b) *Preparation of the reddish isomer* (II)

After separation of the isomer I the filtrate of the reaction mixture was left to stand further in a covered Erlenmeyer flask at room temperature without stirring. Upon standing for three to four days there crystallized the isomer II of bis(S-histidinato)nitrocobalt(III) complex. A crystalline reddish precipitate was separated by filtration and washed analogously as the previous isomer. About 0.2 g (5% yield) of the isomer II were obtained; $[\alpha]_D^{22} = -1.05$ rad ($-60°$).

Analysis. – Calculated for $CoC_{12}H_{16}N_7O_8 \cdot 1/2H_2O$ (422.26):

C, 34.13; H, 4.06; N, 23.22

Found: C, 34.33; H, 4.05; N, 23.55.

Digitized by Google

c) *Preparation of the orange isomer (I) by direct synthesis*

To a solution of 4.2 g (0.020 mol) of S-histidine hydrochloride in 25 cm^3 of water, 1.5 g (0.038 mol) of sodium hydroxide were added. To this solution there was further added a sodium nitrite in 2.0 cm^3 of water. The mixture of these solutions was mixed with a solution of 2.91 g (0.010 mol) of cobalt nitrate hexahydrate in 3.0 cm^3 of water. After mixing the above-mentioned solutions in a 100 cm^3 Erlenmeyer flask, a strong air stream was passed through the reaction mixture during the course of 4 h. The separation of orange crystalline precipitate took place about half an hour upon the start of the air stream. When the reaction was over the crystalline precipitate was separated off by filtration and washed several times with distilled water until a colourless filtrate was obtained, then it was washed with ethanol and ether, and finally, it was dried in air. In this way about 1.9 g (45% yield) of the isomer I of bis(S-histidinato)nitrocobalt(III) complex were obtained; $[\alpha]_D^{23} = -1.40$ rad ($-80°$). The purification and analysis of this substance was carried out as in the case of the isomer obtained by indirect synthesis.

Analysis.– Calculated for $CoC_{12}H_{16}N_7O_6 \cdot 1/2H_2O$ (422.25):

Co, 13.96; C, 34.13; H, 4.06; N, 23.22

Found: Co, 14.15; C, 34.45; H, 4.19; N, 23.41.

3. *Chromatographic Data*

Paper chromatography was carried out in a 50×22 cm cylinder by the ascending method on Whatman No 1 paper strips (30×3 cm). The development of the chromatograms was performed at least with three different solvent mixtures at 20±2°. Solvent mixtures were placed into a cylinder one hour before the development. Substances were applied on paper strips id the form of 1.0% solution, 2.5 cm apart from the strip edge. The solvent front amounted to aboun 22 cm. The detection was performed by dipping the developed dried paper strips into an ammonium sulphide solution.

R_f-Values of the isolated isomers of the bis(S-histidinato)-nitrocobalt(III) complex are given in Table I.

TABLE I. *R_f-values of the obtained isomers of the bis(S-histidinato)nitrocobalt(III) complex*

Method of synthesis	Isomer	Solvent mixture*		
		A	B	C
Indirect	I	0,36	0,90	0,59
	II	0,12	0,73	0,30
Direct	I	0,35	0,90	0,59

* A. Isopropanol-water-conc. HNO_3 (75:20:5, v/v/v)
B. Phenol saturated with 2M HCl
C. Ethanol-water-conc. HNO_3 (75:20:5, v/v/v)
Time of development: A, 18 hours; B, 12 hours; C, 8 hours.

4. *Optical Rotation*

Optical rotations were measured on a Franz Schmidt and Heansch Polarimeter Model S, Berlin, in a 10 cm cell, at room temperature, with 0.2 M nitric acid solutions having concentrations in the range of 0.1–0.2 g in 100 cm^3.

5. *Electronic Absorption Spectra*

Electronic absoption spectra in the visible and ultraviolet regions were recorded on a Perkin-Elmer 137 UV Spectrophotometer. Visible spectra were taken with 5×10^{-3}M solutions in 0.2 M nitric acid, and spectra in the near u.v. were run with solutions having concentrations of 5×10^{-4} M and 5×10^{-5} M, respectively. Absorption maxima and log ε values of the isomers of the bis(S-histidinato)nitrocobalt(III) complex are given in Table II, and those of the (S-histi-

Digitized by Google

TABLE II. *Absorption maxima* (nm) *and* log ε *of the geometrical isomers of bis(S-histidinato)nitrocobalt*(III) *complex*

Method of synthesis	Isomer	λ_1	log ε_1	λ_2	log ε_2	λ_3	log ε_3
Indirect	I	474	2.15	333	3.36	254	3.84
	II	488	2.21	337	3.15	256	3.75
Direct	I	474	2.14	333	3.35	254	3.84

dinato)trinitrocobaltate(III) ion are as follows (nm): $\lambda_1 = 533$ ($\log\varepsilon_1 = 3{,}00$); $\lambda_2 = 334$ ($\log\varepsilon_2 = 4.32$); $\lambda_3 = 253$ ($\log\varepsilon_3 = 4.63$).

6. *Infrared Spectra*

Infrared spectra were recorded, using the potassium bromide pellet technique, on a Perkin-Elmer Model 137 Infracord Spectrophotometer in the 4000–670 cm^{-1} range, and on a Perkin-Elmer Model 337 Infracord Spectrophotometeter in the 4000–400 cm^{-1} region. Some characteristic vibration frequencies (cm^{-1}) of the isolated complex compounds are presented in Table III.

TABLE III. *Vibrational frequencies of the isomers of bis(S-histidinato)nitrocobalt*(III) *complex, and potassium (S-histidinato)trinitrocobaltate*(III)

Complex	Isomer	Type of vibration					
		NH str.	COO^- as. str.	NO_2 as. str.	COO^- sym. str.	NO_2 sym. str.	NO_2 bend.
$[Co(S\text{-}his)_2NO_2]$	I	3260 (m) 3180 (s)	1672 (vs) 1630 (s)	1405 (s)	1370 (w)	1320 (s)	820 (s)
	II	3300 (s) 3070 (w)	1650 (vs) 1612 (s)	1400 (s)	1370 (w)	1320 (s)	820 (s)
$K[Co(S\text{-}his)(NO_2)_3]$	Facial	3250 (s) 3120 (m)	1640 (vs)	1410 (s)	1340 (s)	1310 (s)	825 (s)

Band intensity: vs = very strong; s = strong; m = medium; w = weak.

RESULTS AND DISCUSSION

As seen from the Experimental, in the reaction between hexanitrocobaltate(III) ion and S-histidine in a 1:1 molar ratio there occurs the nucleophilic substitution of three out of six nitro groups in the hexanitrocobaltate(III) ion with the S-histidine residue:

$$Na_3[Co(NO_2)]_6 + S\text{-}hisNa = Na[Co(S-his)(NO_2)_3] + 3NaNO_2^*$$

In this way a new class of complex compounds of the (aminocarboxylato)trinitrocobaltate(III) type, in which the S-histidine residue behaves as a tridentate ligand, was obtained.

The (S-histidinato)trinitrocobaltate(III) ion has a relatively simple stereochemistry in view of the fact that the tridentate S-histidinato ion can be coordinated only facially in octahedral complexes. Accordingly, the complex ion obtained

* Since the sodium salt of the complex is very soluble in water, it has been converted into the corresponding potassium salt by means of a cationic exchanger; see page 42.

Digitized by Google

can appear only in one geometrical form, i.e. with facial orientation of three nitro groups about the central trivalent cobalt ion (Fig. 2).

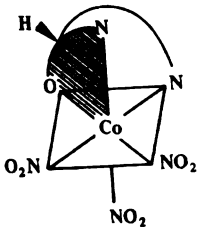


Fig. 2. The structure of the facial (S-histidinato)-trinitro-cobaltate(III) ion.

From the Experimental it may be seen also that the reaction between the hexanitrocobaltate(III) ion and S-histidine in a 1:2 molar ratio was studied as well. It has been established that in that case a nucleophilic substitution of five out of six nitro groups present in the hexanitrocobaltate(III) ion by one bidentate and one tridentate S-histidinato ligand takes place according to the following equation:

$$Na_3[Co(NO_2)_6]+2S\text{-}hisNa=[Co(S\text{-}his)_2(NO_2)]+5NaNO_2$$

Thus a new type of complex compound was obtained, i.e. the neutral bis (S-histidinato)nitrocobalt(III) complex.

When the reaction was carried out at room temperature, by means of fractional crystallization two isomeric products corresponding to the molecular formula of the bis(S-histidinato)nitrocobalt(III) complex have been isolated; one product was orange coloured (I) (about 45% yield) and the other was reddish (II) (5% yield). Both isomers are sparingly soluble in water.

However, when the reaction is carried out at 50° only the orange isomer is produced. On this basis it may be concluded that this isomer is thermodinamically more stable. Finally, from the Experimental it is seen that the orange isomer of the bis(S-histidinato)nitrocobalt(III) complex is also prepared by direct synthesis from the components according the following equation:

$$2Co(NO_3)_2+4S\text{-}hisH\cdot HCl+6NaOH+2NaNO_2+1/2O_2=$$
$$=2[Co(S\text{-}his)_2NO_2]+4NaNO_3+4NaCl+7H_2O$$

The formation of the bis(S-histidinato)nitrocobalt(III) complex under experimental conditions similar to those under which bis(aminocarboxylato)dinitrocobaltate(III) complexes with previously investigated amino acids are formed, is probably due to the specific nature of S-histidine which can be coordinated as a bidentate as well as a tridentate ligand. Moreover, as a favourable factor for the formation of a mononitro complex is probably also the fact that it is sparingly soluble in water unlike the dinitro complexes obtained so far.

In view of the fact that the $[Co(S\text{-}his)_2NO_2]$ complex contains two S-histidine residues, one of which is coordinated as a bidentate and the other as a tridenate ligand, this complex can theoretically appear in 18 geometrical isomers; namely,

Digitized by Google

in case the tridentate histidinato ligand* is coordinated through tertiary imidazole ring nitrogen, α-amino group nitrogen and hydroxylic oxygen of the carboxylic group, and, the bidentate histidinato ion through tertiary imidazole ring nitrogen and α-amino group nitrogen, then the bis(S-histidinato)nitrocobalt(III) complex might appear in six geometrical isomers. In case the coordination of the bidentate histidinato ion takes place through the α-amino group nitrogen and hydroxylic oxygen of the carboxylic group, then the complex in question could give rise to six further geometrical isomers. Finally, in case the coordination of the bidentate histidinato ion occurs through the tertiary imidazole ring nitrogen and hydroxylic oxygen of the carboxylic group, then this complex could theoreticaly also appear in six geometrically isomeric forms. However, taking into account the chelate ring size which affects the ease of chelate ring formation, some of these theoretically possiblye isomers can be considered of low probability. That refers to those isomers in which the bidentate S-histidinato ion would be coordinated through the hydroxylic oxygen of the carboxylic group and tertiary imidazole ring nitrogen giving rise to a seven-membered chelate ring, the existence of which has not been established so far. On this basis it could be assumed that the two isomeric complexes obtained in this work possess some of the remaining 12 configurations.

In order to establish whether both carboxylic groups of the two S-histidine residues are coordinated to the central trivalent cobalt ion in the isolated isomers of the bis(S-histidinato)nitrocobalt(III) complex, we have recorded their infrared spectra (Fig. 3) and have compared them with the infrared spectrum of noncoordi-

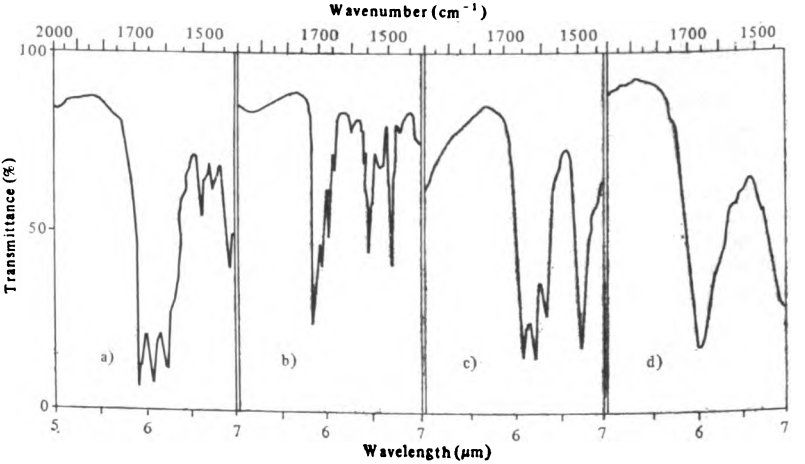


Fig. 3. I. r. spectra of geometrical isomers I (a) and II (b) of bis(S-histidinato)nitrocobalte(III) as well as of histidine (c) and potassium(S-histidinato)trinitrocobaltate(III) (d).

nated S-histidine and that of potassium (S-histidinato)trinitrocobalt(III), which has been isolated for the first time in this work. As seen from Fig. 3, infrared spectra of isolated isomers of the bis(S-histidinato)nitrocobalt(III) complex, i.e. their ab-

* The tridentate histidinato chelate ion can be coordinated only facially in octahedral complexes.

Digitized by Google

sorption bands belonging to asymmetric carboxylate vibrations, are similar to absorption bands of noncoordinated S-histidine, whereas the absorption bands which are due to the asymmetric vibration of the coordinated carboxylate of (S-histidinato)trinitrocobaltate(III) is quite different from that present in infrared spectra of previously mentioned substances. On the basis of all aforesaid it might be assumed that the isolated isomers of bis(S-histidinato)-nitrocobalt(III) complex conttain,in addition to one tridentate histidinato ligand, also one bidentate S-histidinato ligand which is coordinated through the tertiary imidazole ring nitrogen and the α-amino group nitrogen, whereas their carboxylate group is noncoordinated. In this way six further theoretically possible structures might be excluded, meaning that the isolated isomers might possess two out of the remaining six configurations. Further investigations will deal with X-ray analysis of the isolated isomers, and in such a way the problem of the exact configurations belonging to the isolated isomers will be solved.

Acknowledgments. The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support, and to Dr. Ružica Tasovac and Mrs. Zorica Lukanić for elemental microanalysis; thanks are also due to P. N. Radivojša and I. Ibrahimi for help in the preparation of the manuscript.

ИЗВОД

ПРОУЧАВАЊЕ РЕАКЦИЈА ХЕКСАНИТРО-КОБАЛТАТА(III) С АМИНО-КИСЕЛИНАМА. XII. РЕАКЦИЈЕ С L-ХИСТИДИНОМ

БЕДРИ А. КАМБЕРИ

Природно-математички факултет, Универзитет у Приштини, 38000 *Приштина*

МИЛЕНКО Б. ЋЕЛАП и ТОМИСЛАВ Ј. ЈАЊИЋ

Природно-математички факултет, Универзитет у Београду, п.пр. 550, 11001 *Београд и Институт за општу и физичку хемију, ИХТМ, Београд*

У овом раду проучаване су реакције између хексанитро-кобалтат(III)-јона и S-хистидина у молским односима 1:1 и 1:2. Утврђено је да у првом случају постаје нова класа комплексних једињења (амино-карбоксилато)-тринитро-кобалтат(III)-типа. Насупрот томе, у другом случају су добивена два геометријска изомера нове класе координационих једињења бис(S-хистидинато)-нитро-кобалт(III)-комплекса. Структуре добивених једињења су испитиване помоћу инфрацрвене спектроскопије.

(Примљено 17. новембра 1980)

REFERENCES

1. B. A. Kamberi, M. B. Ćelap, and T. J. Janjić, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 149 (1978), and references therein.

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (3) 49–57 (1981)

GHDB-711

66.096.5:66-912

Original scientific paper

COMPARATIVE STUDY OF SOME MODELS FOR BATCH FLUIDIZED BED REACTORS*

DRAGOMIR B. BUKUR** and STEVAN Đ. JOVANOVIĆ***

Institute of Petrochemistry, Gas, Oil and Chemical Engineering, Faculty of Technology, Novi Sad University, YU-21000 *Novi Sad*

(Received 3 November 1980)

A comparative study of some two-phase models for batch fluidized bed catalytic reactors was carried out. The influence of operating conditions, kinetic parameters and model parameters on reactant conversion for a first order irreversible chemical reaction was analysed on several numerical examples. The computational results indicate that there are significant differences in predicted values of the reactant conversion obtained from different models. The conditions under which certain two-phase models can be utilized and the conditions when the reactant conversion can be approximately predicted by single-phase reactor models are indicated.

In recent years a large number of mathematical models for the prediction of reactant conversion in fluidized bed catalytic reactors have been proposed, and their basic characteristics are summarized in review papers[1–3]. These models differ with respect to the assumptions made about the number of phases in the system, distribution of gas flow, distribution of catalyst bed experansion and phase volumes, degree of mixing in each of the phases, variation of model parameters with height, correlations used for the evaluation of the interphase mass transfer coefficients etc. However, extensive studies with the aim to determine the importance of various model parameters on the reactor performance have not been undertaken.

Fryer and Potter[4] have made a comparison between Davidson and Harrison's models[5] and the Kunii and Levenspiel[6] type of models, for a wide range of operating conditions and kinetic parameter values. In general, they found that noticeable differences exist in the model predictions, and on the basis of these theoretical results they made experimental measurements[7] with the aim to discriminate between the various models. A similar theoretical study is presented in this paper. The influence of some model parameters on reactant conversion has been examined using the two-phase models of Davidson and Harrison[5], Partridge and Rowe[8] and some modifications of the Partridge and Rowe model. The results obtained using the ideal types of homogeneous reactors (plug flow and perfect mixing) are presented as well, since they represent the limiting cases of the two phase models.

* Part of this work was presented at the 6th International Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation, Prague 1978

** Present address: Mobil Research and Development Corporation, Process Research and Technical Service Division, Paulsboro, New Jersey 08066, USA

*** To whom correspondence should be addressed

Digitized by Google

MODELS

The following assumptions are common to all types of models that will be analysed:

— The reaction rate constant for a first order irreversible chemical reaction is defined per unit volume of catalyst;

— The bubbles are assumed to be of constant size throughout the bed, and the density variations due to the pressure drop are neglected;

— The catalyst particles are all uniform in size, shape (spherical particles) and physical properties. The external diffusional resistance from gas to the particles is neglected, as well as the internal diffusional resistance inside the particle.

Model 1: *Continuous stirred tank reactor*

The material balance equation for an isothermal continuous stirred tank reactor can be written as:

$$U(C_2-C)-H_{mf}(1-\varepsilon_{mf})\,kC=0$$

and the dimensionless reactant concentration is:

$$x=C/C_0=1/(1+K') \quad \text{where:} \quad k'=H_{mf}(1-\varepsilon_{mf})\,k/U.$$

The reactant conversion is given by: $X=1-x=k'/(1+k')$.

Model 2: *Plug flow reactor*

The material balance equation for this type of reactor is:

$$U\frac{dC}{dz}+(1-\varepsilon_b)(1-\varepsilon_{mf})\,kC=0;\ C(0)=C_0$$

The reactant concentration profile and the conversion at the exit are given by:

$$x=\exp\left[-\frac{(1-\varepsilon_b)(1-\varepsilon_{mf})\,k}{U}\,z\right] \text{ and } X=1-x(H)=\exp(-k').$$

Model 3: *Davidson and Harrison model with perfect mixing of the emulsion phase gas*

The material balance equations for the bubble and the emulsion phase gas are as follows:

$$-(U-U_{mf})\frac{dC_b}{dz}+K_{be}\varepsilon_b(C_e-C_b)=0; \qquad C_b(0)=C_0 \tag{1}$$

$$U_{mf}(C_0-C_e)+K_{be}\,\varepsilon_b\int_0^H(C_b-C_e)\,dz-(1-\varepsilon_{mf})\,H_{mf}\,k\,C_e=0$$

The reactant conversion is given by:

$$X=1-\left(\beta\exp(-X')+\frac{[1-\beta\exp(-X')]^2}{[1-\beta\exp(-X')]+k'}\right)$$

where: $\beta=1-U_{mf}/U$; $X'=K_{be}\,\varepsilon_b\,H/U-U_{mf}$).

Digitized by Google

Model 4: *Davidson and Harrison model with plug flow of the emulsion phase gas*

The mass balance equation for the bubble phase is the same as in the previous model, and for the emulsion phase gas one obtains:

$$-U_{mf}\frac{dC_e}{dz}+K_{be}\,\varepsilon_b(C_b-C_e)-k(1-\varepsilon_b)\,(1-\varepsilon_{mf})\,C_e=0;\ C_e(0)=C_0. \qquad (2)$$

The solution of eqs (1) and (2) is given by Davidson and Harrison[5], and the expression for conversion is as follows:

$$X=1-[\beta\,x_b(H)+(1-\beta)\,x_e(H)].$$

Model 5: *Partridge and Rowe model with perfect mixing of the emulsion phase gas*

The material balance equations for the bubble-cloud phase and the emulsion phase are as follows:

$$U_c\frac{dC_e}{dz}+Q_E)C_c-C_e)+k(1-\varepsilon_{mf})\,C_e/\alpha=0;\ C_c(0)=C_0$$

$$G_e(C_0-C_e)+Q_E\,A_e\int_0^H(C_c-C_e)\,dz-A_e\,H\,k(1-\varepsilon_{mf})\,C_e=0$$

and the conversion is given by:

$$X=1-\left[\frac{G_c}{G}\,x_c(H)+\frac{G_e}{G}\,x_e\right]. \qquad (3)$$

These equations can be easily solved, but the solution is too lengthy to be reproduced here.

Model 6: *Modified Partridge and Rowe model — I (Perfect mixing of the emulsion phase gas)*

In the model one neglects the catalyst in the cloud region, so that the mass balance equation for the bubble-cloud phase takes the following form:

$$-U_c\frac{dC_c}{dz}+Q_E(C_e-C_c)=0;\ C_c(0)=C_0 \qquad (4)$$

The equations for the emulsion phase gas and reactant conversion are the same in the previous model. The solution of these equations is entirely analogous to the one for Model 3.

Model 7: *Modified Partridge and Rowe model — II (Perfect mixing of the emulsion phase gas)*

In this modification of the Partridge and Rowe model it is assumed that no reaction is taking place in the bubble-cloud phase, and that all catalyst particles are in the emulsion phase. Then, the mass balance equation for the bubble-cloud

Digitized by Google

phase is given by eq.(4), and for the emulsion phase we have:

$$G_c(C_0-C_e)+Q_E A_c \int_0^H (C_c-C_d)\,dz - A\,H_{mf}(1-\varepsilon_{mf})\,k\,C_e=0. \qquad (5)$$

The solution of eqs (4) and (5) is of the same form as the solution of Model 3.

Model 8 : *Partridge and Rowe model with plug of the emulsion phase gas*

This model is described by the following set of equations:

$$U_c \frac{dC_c}{dz}+Q_E(C_c-C_e)+k\frac{(1-\varepsilon_{mf})}{\alpha}C_c=0;\ C_c(0)=C_0$$

$$U_e \frac{dC_e}{dz}+Q_E\frac{A_c}{A_e}(C_c-C_e)+k(1-\varepsilon_{mf})C_e=0;\ C_e(0)=C_0.$$

The solution of these equations is given by Partridge and Rowe[8], and the reactant conversion can be calculated from eq. (3).

NUMERICAL RESULTS

The parameters appearing in the Davidson and Harrison models (Models 3 and 4) are calculated using the experssions given in ref. 5, and the corresponding parameters in Partridge and Rowe type of models (Model 5, 6, 7 and 8) are evaluated from correlations given by Partridge and Rowe[8]. The expanded bed height for all models is calculated using an assumption that the bed expansion is entirely due to the presence of bubbles.

The standard values of model parameters used in computations are given in Table I. The results illustrating the influence of some of the. model parameters are shown in Figs 1—7.

TABLE I. *Standard values of model parameters*

k	$= 0.1\,(1)\ s^{-1}$	ε_{mf}	$= 0.50\,(-)$
d_B	$= 0.10\ m$	ρ	$= 1.6\ kg\ m^{-3}$
U	$= 0.175\ m\ s^{-1}$	D	$= 2\times10^{-5}\ m^2\ s^{-1}$
H_{mf}	$= 3\ m$		
U_{mf}	$= 0.035\ m\ s^{-1}$	μ	$= 2.1\times10^{-5}\ kg\ m^{-1}\ s^{-1}$

The influence of the reaction rate constant k, is shown in Fig. 1. It can be noted that fairly large differences exist in predctions of the reactant conversion using different types of models.

For the chosen set of standard values of model parameters identical results are obtained (except for a narrow range of k values) using the single phase models and the corresponding Davidson and Harrison models (Curves 1 and 3, and 2 and 4). This means that the gas interchange between the bubble and the emulsion phase gas is high enough, so that there are no diffusional limitations.

Digitized by Google

Considerably lower values of reactant conversion are obtained using the models of the Partridge and Rowe type. The modified Partridge and Rowe models (curves 6 and 7), where the reaction in the bubble-cloud phase has been neglected

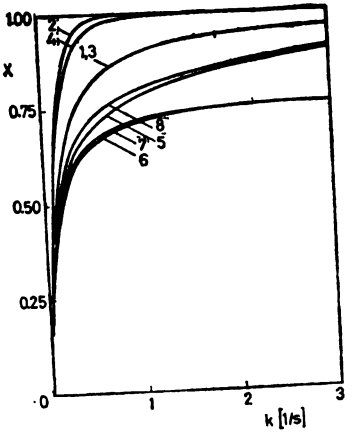


Fig. 1. Influence of the reaction rate constant k on conversion X

give the lowest values for the reactant conversion, particularly for higher values of k. For fast reactions these two models give the same values for conversion. In this case the reaction rate is controlled by the mass transfer rate from the bubble-cloud phase to the emulsion phase, and the amount of catalyst in the emulsion phase is not critical in determining the reactant conversion.

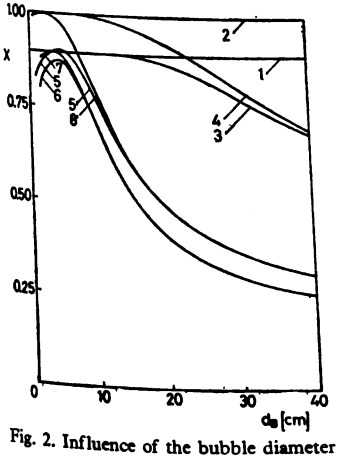


Fig. 2. Influence of the bubble diameter d_B on conversion X (k=1 s)

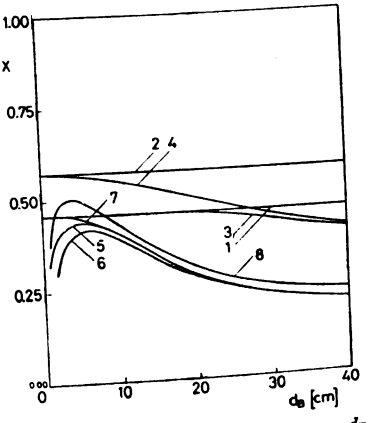


Fig. 3. Influence of the bubble diameter d_B on conversion X (k=0.1 s)

The influence of the bubble diameter on the conversion is shown in Figs 2 and 3.

Digitized by Google

For small values of bubble diameters ($d_B < 5$ cm), the degree of mixing in the emulsion phase is the most important factor which determines the reactant conversion, because there are no diffusional limitations in the two phase models and the reaction is chemically controlled. From Figs 2 and 3 it can be seen that for $d_B = (2-5)$ cm the predicted values for the conversion obtained from Models 2, 4 and 8 (plug flow type of models) are approximately the same, and similar results are obtained from Models 1, 3, 5 and 7.

Lower conversion is obtained using Model 6, because the volume of the cloud region is relatively large, and the amount of catalyst in the bubble-cloud phase cannot be neglected.

As the bubble diameter increases, the reaction becomes diffusion-limited, and the assumed degree of mixing in the emulsion phase does not have much influence on the conversion, i.e. Models 3 and 4, and 5 and 8 give approximately the same values for the reactant conversion (Fig. 2). Also, the same values for the conversion are obtained from Models 6 and 7, since the volume of the cloud region decreases with the increase of the bubble diameter and the amount of catalyst in this region can be neglected. However, these models predict lower values for the reactant conversion than Models 5 and 8, which is a consequence of the assumption that there is no reaction in the bubble-cloud phase.

In case of relatively slow reactions (Fig. 3), the assumed distribution of the catalyst is not important, and Models 5 and 7 give the same results.

With the increase of the bubble diameter, the differences in the conversion obtained from the Davidson and Harrison models (curves 2 and 4) and the Partridge and Rowe models (curves 5, 6, 7 and 8) become larger. The reason for this behaviour is that the gas interchange coefficient in the Partridge and Rowe models is proportional to d_B^{-3}, while in the Davidson and Harrison models the corresponding coefficient is proportional to $d_B^{-1.25}$. This means that with the increase of the bubble

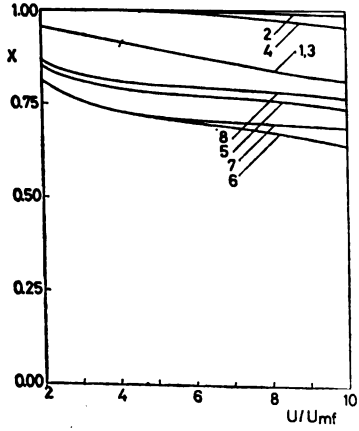


Fig. 4. Influence of the superficial gas velocity U on conversion X ($k = 1$ s)

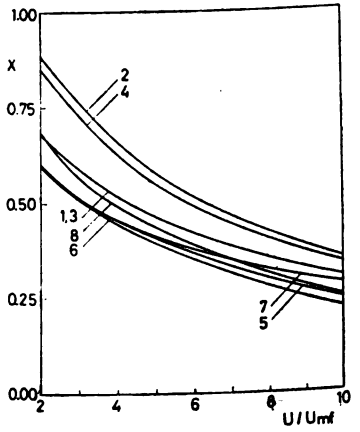


Fig. 5. Influence of the superficial gas velocity U on conversion X ($k = 0.1$ s)

diameter the interphase mass transfer rate in the Partridge and Rowe models becomes much less than in the Davidson and Harrison models.

Digitized by Google

The effect of the superficial gas velocity on the reactant conversion is shown in Figs 4 and 5.

At higher gas velocities Model 6 gives lower values of the reactant conversion than Model 7, which ariess from the fact that the volume of the cloud region, and hence the amount of neglected catalyst increases with the increase of U.

For slower reactions (Fig. 5), and at higher gas velocities the conversion obtained from Model 7 is greater than the one obtained from Model 5, and even from Model 8. In this case a large fraction of the gas passes through the bed in the form of bubbles and associated bubble clouds, and its residence time is short as compared to the residence time of the emulsion phase gas. The gas in the bubble--cloud phase is in contact with a relatively small amount of catalyst, and this phase contributes very little to the overall reactant conversion. On the other hand, in Model 7 it is assumed that all catalyst particles are in the emulsion phase where relatively high conversion can be achieved, so that the higher conversion is obtained from this model than from Models 5 and 8.

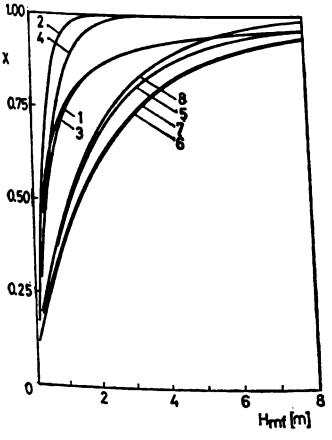


Fig. 6. Influence of the bed height at minimum fluidization H_{mf} on conversion X (k=1 s)

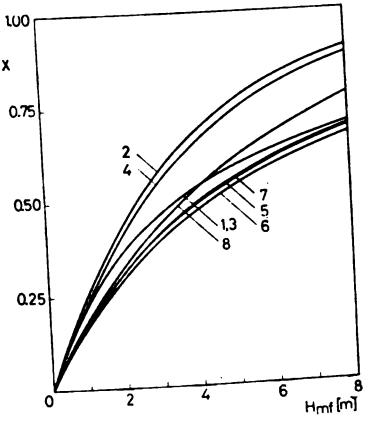


Fig. 7. Influence of the bed height at minimum fluidization H_{mf} on conversion X (k=0.1 s)

The influence of the bed height at minimum fluidization velocity is shown in Figs 6 and 7. Again, there are large differences in the model prediction for $0.5<H_{mf}<5$ m. With a further increase of H_{mf}, the reactant conversion is determined by the degree of mixing of the emulsion phase gas. In this case, a fluidized bed reactor approaches its limiting behaviour, i.e. it can be approximated by an ideal plug flow reactor or by an ideal stirred tank reactor. (However, this tendency is not so obvious in cases of slow reactions and plug flow of the emulsion phase gas, as can be seen in Fig. 7).

CONCLUSIONS

From the obtained numerical results the following conclusions could be drawn for the range of parameter values investigated:

Digitized by Google

— For some values of kinetic parameters and operating conditions there are significant differences in the predicted values of reactant conversion obtained from different models;

— For fast reactions it is necessary to take into account the reaction in the bubble-cloud phase;

— For relatively slow reactions ($k<0.2$) and relatively high gas velocities ($U/U_{mf}<5$) the distribution of the catalyst in the Partridge and Rowe models determines the overall conversion;

— With the increase of the bubble diameter the assumed mixing pattern in the emulsion phase becomes unimportant;

— The ideal plug flow reactor model and the ideal sitrred tank reactor model can be used for the prediction of reactant conversion in a fluidized bed reactor under certain conditions (small bubbles and moderate gas flow rates and/or deap beds and moderately fast chemical reactions).

NOTATION

A — cross sectional area of bed
A_c — cross sectional area occupied by bubble-cloud phase
A_e — cross sectional area occupied by the emulsion phase
C — reactant concentration
C_o — reactant concentration at the inlet
G — volumetric gas flow rate
H — expanded bed height
H_{mf} — bed height at incipient of fluidization
K_{be} — gas interchange coefficient between the bubble and the emulsion phase per unit volume of bubble
k — reaction rate constant
k' — dimensionless reaction rate group
Q_{ce} — interchange coefficient between the bubble-cloud and the emulsion phase per unit volume of the bubble-cloud unit
U — superficial gas velocity
U_c — bubble-cloud gas velocity
U_e — emulsion gas velocity
U_{mf} — superficial minimum fluidization velocity
X — reactant conversion
X' — number of mass transfer units
x — dimensionless reactant concentration
z — axial distance

Greek symbols

α — ratio of bubble velocity to interstitial gas velocity at minimum fluidization
β — fraction of gas flow in form bubbles
ε_b — volume fraction of bed occupied by bubbles
ε_{mf} — bed porosity at the incipient of fluidization
μ — gas viscosity
ρ — gas density

Subscripts

b — bubble phase
c — bubble-cloud phase
e — emulsion phase

Digitized by Google

ИЗВОД

УПОРЕДНО РАЗМАТРАЊЕ НЕКИХ МОДЕЛА ЗА РЕАКТОРЕ СА ФЛУИДИЗОВАНИМ СЛОЈЕМ КАТАЛИЗАТОРА

ДРАГОМИР Д. БУКУР и СТЕВАН Ђ. ЈОВАНОВИЋ

Институт за петрохемију, гас нафту и хемијско инжењерство, Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, Вељка Влаховића 2, 21000 *Нови Сад*

У овом раду је извршена упоредна анализа више двофазних модела за реакторе са флуидизованим слојем катализатора. На неколико нумеричких примера, анализиран је утицај радних услова, кинетичких параметара и параметара модела на конверзију реактанта за случај неповратне хемијске реакције првог реда. Резултати прорачуна показују да постоје знатна одступања у предсказаним вредностима конверзије реактанта добијеним помоћу различитих модела. Указано је на услове под којима се могу користити поједини двофазни модели, као и на услове када се конверзија реактанта може приближно тачно предсказати помоћу једнофазних модела.

(Примљено 3. новембра 1980)

REFERENCES

1. J. R. Grace, *AIChE Symp. Series*, **67**, 159 (1971)
2. P. N. Rowe, „*Proceedings of 5th European|2nd International Symposium of Chemical Reaction Engineering*", Elsevier, Amsterdam 1972, p. A9—1
3. J. G. Yates, *Chem. Engineer*, 671 (1975)
4. C. Fryer, O. E. Potter, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **11**, 338 (1972)
5. J. F. Davidson and D. Harrison, „*Fluidized Particles*", Cambridge University Press, Cambridge 1963
6. D. Kunii, O. Levenspiel, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **7**, 446 (1968)
7. C. Fryer, O. E. Potter, *AIChE J.*, **22**, 38 (1976)
8. B. A. Partridge, P. N. Rowe, *Trans. Inst. Chem. Engrs. London*, **44**, T335 (1966).

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (3) 59–63 (1981)

GHDB-712

543.257.5:547.94

Original scientific paper

KONDUKTOMETRISCHE BESTIMMUNG VON PHOLCODIN*

RADOMIR POPOVIĆ, KOSTA NIKOLIĆ** und MILANKA BODIROGA

Institut fur physikalische Chemie, Pharmaceutische Fakultät, Universität Belgrad, Postfach 146, YU-11001 Belgrad

(Eingegangen den 6 November 1980)

Es wurde ein konduktometrisches Verfahren zur Bestimmung von Pholcodin in reiner Substanz und in Kapseln dargestellt. Die Titration wurde mit Perchlorsäure in Eisessig und mit Silicowolframsäure in Eisessig und mit Silicowolframsäure in wässerig-äthanolischer Lösung durchgeführt. In der Titration mit Perchlorsäure wurde keine einzelne Protonierung beobachtet, da nur ein Knickpunkt an der konduktometrischen Kurven besteht, obgleich beide Stickstoffatome protonisiert sind. Die erhaltene Ergebnisse zeigen, dass die Methode genau und reproduzierbar ist und zur Bestimmung kleiner Mengen von Pholcodin angewendet werden kann.

Pholcodin [7,8-Didehydro-4,5,α-epoxy-17-methyl-3-(2-morpholinoäthoxy)--morphinan-6,α-ol] ist ein β-Morphinyläthylmorphin das wegen seiner zwei Stickstoffatome bibasische Eigenschaften zeigt. Diese Stickstoffatome sind leicht protonisierbar. Darauf beruhen einige Methoden zur quantitativen Analyse. Mit volumetrischen Verfahren mittels Perchlorsäure[1], Schwefelsäure in wässerig-äthanolischer Lösung[2] oder Chlorwasserstoffsäure[3] kann die Bestimmung des Pholcodins mit befriedigender Genauigkeit durchgeführt werde.

Da Pholcodin eine komplexe chemische Struktur hat, können auch andere Reaktionen zur quantitativen Analyse dieser Verbindung dienen. So hat Shoehet[4] eine spektrophotometrische Methode vorgeschlagen, die auf einer Farbreaktion mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in saurem Medium beruht. Die Absorption wurde bei 450 nm gemessen.

Bei quantitativen Analysen von Gemischen, die Pholcodin enthalten, sind oft komplizierte analytische Verfahren nötig, um Pholcodin von den übrigen Substanzen abzutrennen. Dabei müssen störende Einflüsse von Konkurrenzreaktionen, die die Genauigkeit der analytischen Methode beeinträchtigen, möglichst vermieden werden.

Darum haben wir versucht, Pholcodin in reiner Substanz und in Kapseln mittels konduktometrischer Titration zu bestimmen, womit die Auswahl der elektroanalytischen Verfahren erweitert wäre, die man auch in anderen Fällen durch Anwendung entsprechender Titranten benutzen könnte. Für Pholcodin wurde Perchlorsäure oder Silicowolframsäure als Titrant angewendet.

* Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Wissenschaftsgemeinschaft der S. R. Serbiens zu Dank verpflichtet.

** Korrepondenz und Sonderdrucke: Prof. Dr. K. Nikolić, Farmaceutski fakultet, ul. dr. Subotića 8, YU-11000 Beograd, Jugoslawien.

Digitized by Google

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparatur

Die konduktometrische Titration wurde mit dem Konduktometer Type CDM 3 der Firma Radiometer, Kopenhagen, und konduktometrischer Zelle PP1042 durchgeführt. Das Konduktometer wurde über REA 112 High Sensitivity Unit mit dem Gerät für die automatische Titration RTS 622 Recording System verbunden. Die Zugabe von Titranten mittels automatischer Bürette ABU 12 wurde auf optimale Geschwindigkeit eingestellt, um reproduzierbare Kurven zu erhalten. Die Messung wurde bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Lösungen, Reagenzien und Indikatoren

- Perchlorsäure, 0,05 M in Eisessig
- Silicowolframsäure, 1,250 10^{-2} M Lösung:

40,93 g $H_4[Si(W_3O_{10})] \cdot 22\ H_2O$, p.a. „Merck", wurde im 1000 cm^3 Messkolben in Wasser aufgelöst und bis zur Marke aufgefüllt. Der Faktor wurde mit Einwagen von 50 mg Papaverinhlorid, das vorher bei 102—105° bis zum Konstantgewicht getrocknet wurde bestimmt. Diese Menge wurde in 20 cm^3 Wasser gelöst und, nachdem 3 Tropfen Kongorot hinzugefügt wurden, so lange umgerührt, bis der in der Reaktion zwischen Alkaloid und Indikator entstandene Niederschlag völlig gelöst war. Dann wurde die Lösung unter ständigem Umrühren mit 1,250·10^{-2} M Silicowolframsäure titriert, bis die rotviolette Färbung nach blau umschlägt. Ein cm^3 1,250 10^{-2} M Silicowolframsäure entspricht 18,75 mg Papaverinchlorid.

- Äthanol, verdünnt: 6 cm^3 Äthanol wurden mit 100 cm^3 Wasser verdünnt.
- Papaverinchlorid, purum, Merck.
- Kongorot (I): 0,2 g Kongorot wurden in 100 cm^3 Wasser gelöst.

Zur Bestimmung wurde reines Pholcodin angewendet. Der Reinheitsgrad sowie der Gehalt dieser Substanz entsprach den Vorschriften der Pharmakopöe[1]. Pholcodin in Kapseln wurde in Pholcodinkapseln der Firma Alkaloid, Skopje, Jugoslawien, bestimmt. Eine Kapsel enthält 10 mg Pholcodin.

Arbeitsweise

Titration mit 0.05 M Perchlorsäure.

Aus einer Grundlösung von 0,1% Pholcodin in Eisessig wurden 5, 10, 15 und 20 mg Pholcodin entsprechenden Aliquote in die Titrationsgefässe eingebracht, mit Eisessig auf 50 cm^3 aufgefüllt und mit 0,05 M Perchlorsäure automatisch titriert. Der Endpunkt der Titration wurde graphisch ermittelt. Ein cm^3 0,05 M Perchlorsäure entspricht 10,4125 mg Pholcodin.

Pholcodin in Kapseln wurde in folgender Weise bestimmt: Der Inhalt von 20 Kapseln wurde vermischt. Davon wurden Mengen mit 5 und 10 mg Pholcodin ausgewogen, in Eisessig durch gelindes Erwärmen gelöst, mit derselben Säure auf 50 cm^3 aufgefüllt und unter den gleichen Bedingungen, wie bei der Bestimmung reiner Substanz, titriert.

b) Titration mit 1,250 10^{-2} M Silicowolframsäure.

Die Grundlösung von 0,1% Pholcodin wurde durch Auflösen von 100 mg Pholcodin in verdünntem Äthanol und Auffüllen bis 100 cm^3 vorbereitet. Die zu 5, 10 und 15 cm^3 dieser Lösung entsprechende Aliquote wurden in die Titrationsgefässe übertragen, mit verdünntem Äthanol bis 50 cm^3 aufgefüllt und mittels 1,250 10^{-2} M Silicowolframsäure automatisch titriet. Der Endpunkt der Titration wurde graphisch aufgenommen. Ein cm^3 1,250 10^{-2} M Silicowolframsäure entspricht 10,4125 mg Pholcodin.

Zur Bestimmung von Pholcodin in Kapseln wurde die Probe in gleicher Weise vorbereitet wie es im Arbeitsvorgang mit Perchlorsäure beschrieben wurde. Vom gepulvertem Kapselgemisch wurden Mengen die 5 und 10 mg Pholcodin enthalten ausgewogen und in verdünntem Äthanol durch gelindes Erwärmen aufgelöst, mit Äthanol bis 50 cm^3 aufgefüllt und unter den gleichen Bedingungen, wie es bei der Bestimmung reiner Substanz verfahren wurde, titriert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In der Tabelle I sind die Ergebnisse der konduktometrischen Bestimmung von Pholcodin in reiner Substanz und in Kapseln mittels der Titration mit Perchlorsäure und Silicowolframsäure dargestellt.

Digitized by Google

TABELLE I. *Ergebnisse der konduktometrischen Titrationen Mittelwerte aus je 7 Titrationen*

Titrierte Substanz	Eingewogene Menge in mg	Titrant: Silicowolframsäure Gefunden in mg	Titrant: Perchlorsäure Gefunden in mg
Pholcodin	5,0	5,0±0,1*	5,0±0,1*
	10,0	10,0±0,1	10,0±0,1
	15,0	15,0±0,1	14,9±0,1
Pholcodini capsulae 10 mg „Alkaloid"	5,0	5,0±0,1	5,0±0,1
	10,0	10,2±0,1	10,2±0,1

* Standardabweichung des Mediums

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse wurde festgestellt, daß die Methode genau und reproduzierbar ist und zur Bestimmung von Pholcodin in Kapseln angewendet werden kann.

Bei der konduktometrischen Titration von Pholcodin ist die Auswahl der entsprechenden Lösungsstruktur und demnach geeignetem Titrant von der quantitativen Reaktion, sowie von der Erhaltung den entsprechenden konduktometrischen Kurven, die sich zu genauer und reproduzierbarer Bestimmung des Endpunktes der Titration eigneten, abhängig. Solche Bedingungen wurden bei der konduktometrischen Bestimmung von Pholcodin in Eissesig, wobei Perchlorsäure als Titrant, sowie in wässerig-äthanolischer Lösung, wobei Silicowolframsäure als Titrant angewendet wurde, erhalten.

Die beiden Stickstoffatome im Pholcodin werden bei der Titration mit Perchlorsäure in Eisessig protonisiert, was man aber wegen des Charakters der konduktometrischen Kurve (Abb. 1) nicht beobachten kann, weil nur ein Knickpunkt besteht der dem Endpunkt der Titration entspricht.

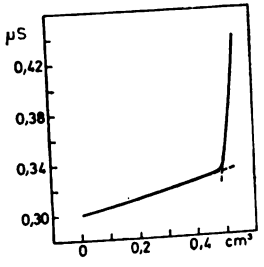


Abb. 1. Konduktometrische Titration von Pholcodin mit 0,05 M Perchlorsäure in Eisessig.

Auch bei der potentiometrischen Titration die unter den gleichen Bedingungen, wie die konduktometrische, durchgeführt wurde, kann man nur einen Knickpunkt an der potentiometrischen Kurve beobachten, woraus hervorgeht daß in Eisessig die basische Eigenschaften der beiden Stickstoffatome gleichmässig ausgeprägt sind.

Wie es sich aus der konduktometrischen Kurve entnehmen lässt, wächst die Leistungsfähigkeit bis zum Endpunkt der Titration nur wenig an, weil die protonisierte Form von Pholcodin die Leitungsfähigkeit der titrierten Lösung nur wenig steigert.

Digitized by Google

Wenn der Endpunkt der Titration erreicht wird, wächst die Leitungsfähigkeit wegen der Anwesenheit von schnellen Wasserstoffionen im zugefügten Überschuß des Titranten plötzlich an.

Die Bestimmung von Pholcodin in Kapseln kann unmittelbar durchgeführt werden. Die dabei erhaltene konduktometrische Kurve ist unten (Abb. 2) dargestellt.

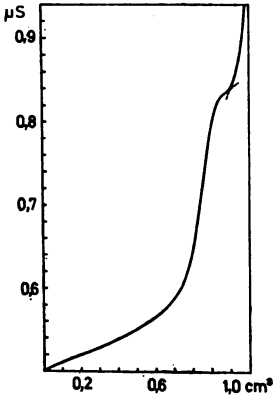


Abb. 2. Konduktometrische Titration von Pholcodinkapseln mit 0,05 M Perchlorsäure in Eisessig.

Der Charakter der konduktometrischen Kurve ist gewissermaßen verändert, da die Substanzen die zur Herstellung von Kapseln dienen, ebenfalls im Bestimmungsvorgang teilnehmen, die aber kein Hindernis bilden um den Endpunkt der Titration in angeführter Weise genau und reproduzierbar bestimmen zu können.

Mit Silicowolframsäure als Titrant wurde die Möglichkeit für noch eine Reaktion mit Pholcodin in wässerig-äthanolischer Lösung erhalten, wobei mit Pholcodinbase eine unlösliche Verbindung entsteht. Auch bei der Bildung dieser Verbindung kommen die bibasischen Eigenschaften von Pholcodin zum Ausdruck, da sich die Reaktion unter den gleichen molaren Verhältnissen, wie im Bestimmungsvorgang mit Perchlorsäure, abwickelt.

Die Abb. 3 zeigt die konduktometrische Kurve die bei der Bestimmung von Pholcodin mit Silicowolframsäure erhalten wurde.

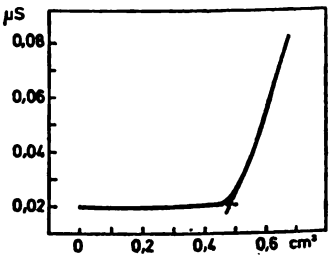


Abb. 3. Konduktometrische Titration von Pholcodin mit 1,250 10^{-3} M Silicowolframsäure in wässerig-äthanolischer Lösung.

Die Leistungsfähigkeit verändert sich bis zum Ende der Titration nur wenig, nachher wächst sie aber wegen der Anwesenheit von Wasserstoffionen im zuge-

Digitized by Google

gefügten Überschuß der Silicowolframsäure plötzlich an. Auch bei der Bestimmung von Pholcodin in Kapseln war der Charakter der konduktometrischen Kurve, wie bei reiner Substanz, der gleiche.

Aus den erhaltenen Ergebnissen kann man schliessen, dass ein Auftreten irgendeiner Koprăzipitation nicht beobachtet wurde, sowie daß die Löslichkeit der in der Reaktion gebildeten Verbindung die Genauigkeit der Bestimmung nicht beeinflußt.

Der Charakter der konduktometrischen Kurve die bei der Titration mit Silicowolframsäure erhalten wurde, gibt die Möglichkeit eine genauere und reproduzierbare Bestimmung des Endpunktes der Titration von Pholcodin in reiner Substanz und in Kapseln durchzuführen und deshalb dieses Verfahren erfolgreich zur quantitativen Analyse dieser Substanz anzuwenden. Da aber Perchlorsäure und Silicowolframsäure keine spezifische Titranten für Pholcodin sind und auch zur Bestimmung von anderen Basen benutzt werden können, müssen diese Verbindungen mittels geeigneten Verfahren beseitigt werden. Im Fall, daß Morphin in Pholcodin als Unreinheit vorhanden ist, kann diese Substanz mittels üblichen pharmakopöischen Vorschriften[1,2] erfolgreich identifiziert werden.

ИЗВОД

КОНДУКТОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ ФОЛКОДИНА

РАДОМИР ПОПОВИЋ, КОСТА НИКОЛИЋ и МИЛАНКА БОДИРОГА

Институт за физичку хемију, Фармацеутски факултет, Др Суботића 8, 11000 *Београд*

Приказана је кондуктометријска метода за одређивање фолкодина у супстанци и капсулама. Титрација је извођена у глацијалној сирћетној киселини са титрантом перхлорном киселином док је у водено-етанолном раствору фолкодин титриран са силиковолфрамовом киселином. Добијене кондуктометријске криве имају једну превојну тачку иако се при титрацији протонизују оба азотова атома. Добијени резултати показују да је метода тачна и репродуктивна и да се може користити за одређивање малих количина фолкодина.

(Примљено 6. новембра 1980)

LITERATUR VERZEICHNIS

1. British Pharmacopeia 1973
2. Pharmacopée Française VIII 1965
3. D. C. Garatt, „*The Quantitative Analysis of Drugs*", 3rd Ed., Chaman & Hall, London 1964
4. S. J. Shohet, *J. Pharm. Sci.*, **64**, 1011 (1975).

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (3) 65–68 (1981)

GHDB-713

541.23.9

No2

NOTE — БЕЛЕШКА

PREDICTION OF EQUILIBRIUM VAPOUR COMPOSITIONS OF SUBCRITICAL AND SUPERCRITICAL COMPONENTS BY MEANS OF THE ORTHOGONAL COLLOCATION METHOD

MILORAD N. MIHAJLOVIĆ and BOJAN D. ĐORĐEVIĆ*

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494
YU-11001 *Belgrade*

(Received 15 May 1980)

Abstract. On the basis of $P-x$ data the orthogonal collocation method is applied to the prediction of vapour-phase compositions of some binar ymixtures. Condensable and noncondensable components are included in consideration. In all cases the obtained results are satisfactory.

*

Based on the numerical method of Van Ness *et al.*[1], for the reduction of binary vapour-liquid data, several authors extended his method to the prediction of high-pressure systems containing supercritical components[2,3]. Also, some articles were concerned with numerical integration procedures of the general coexistence equation for isothermal[4,5] and isobaric data[6].

In this note the extension of the method Van Ness *et al.*[1] to high pressure phase equilibria, described recently by Christiansen and Fredenslund,[3] is used to compute the equilibrium vapour compositions of some binary systems. The procedure is tested using high-pressure binary vapour-liquid equilibria up to the critical region with two condensable components as well as one noncondensable component.

Procedure for Data Reduction. The calculation procedure for the applicability of the orthogonal collocation method to the computation of vapour compositions was previously described[3,8]. Basic independent equations used are listed as follows**

$$\ln \gamma_1 = \frac{G^E}{RT} + x_2 \left[\frac{\mathrm{d}(G^E/RT)}{\mathrm{d}x_1} \right]_\sigma - \frac{x_2}{RT} \left[v \left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}x_1} \right)_\sigma - \sum_{i=1}^{2} x_i v_i^0 \left(\frac{\mathrm{d}P_i^0}{\mathrm{d}x_1} \right)_\sigma \right] \quad (1)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{G^E}{RT} + x_1 \left[\frac{\mathrm{d}G^E/RT}{\mathrm{d}x_1} \right]_\sigma + \frac{x_1}{RT} \left[v \left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}x_1} \right)_\sigma - \sum_{i=1}^{2} x_i v_i^0 \left(\frac{\mathrm{d}P_i^0}{\mathrm{d}x_1} \right)_\sigma \right] \quad (2)$$

$$P = \frac{\alpha_1 \gamma_1 f_1^{0L}}{\hat{\varphi}_1} + \frac{x_2 \gamma_2 f_2^{0L}}{\hat{\varphi}_2} \quad (3)$$

These equations can be used for any standard state at the temperature of the mixture including the noncondensable component. In cases when the unsymmetrical convention is applied, a reference fugacity of the supercritical component is equal to the Henry constant at the same temperature and pressure as that of the system.

The vapour phase fugacity coefficients and liquid phase molar volumes are calculated from the Prausnitz-Chueh treatment of the Redlich-Kwong equation of state[7]. Saturated liquid molar volumes of pure substances and liquid mixtures are estimated from the correlation of Lyckman *et al.*[9]. For application to mixtures, pseudocritical rules are introduced in to the computations. All other properties are calculated from the Redlich-Kwong equation of state because this equation provides a reasonable description of phase equilibria for the binary systems which are taken into consideration. The complete explanation of applied equations is elaborated in ref. 8.

When eqs (1) and (2) are substituted in to eq. (3), a differential equation is obtained; it should be noted that the orthogonal form of the excess Gibbs free energy G^E may be solved numerically by means of the method of orthogonal collocation[10]. A detailed survey of the above mentioned numerical procedure has been already considered in literature[3,8].

* Correspondence concerning this paper should be addressed to B. D. Đorđević

** Explanation of the used symbols is given at the end of paper

Digitized by Google

TABLE I. *Results of the calculation*

System	Temperature, K	Conversion	n^a	k^b	Δy^c	Ref.
CO_2-ethane	223.16	Sym	9	3	0.0072	11
	283.16	Sym	9	0	0.0026	11
CO_2-propane	294.26	Sym	9	1	0.0040	12
ethane-pentane	277.56	Sym	7	1	0.0051	13
ethane-propylene	277.56	Sym	6	1	0.0061	14
methane-propane	303.16	Unsym	6	2	0.0066	15
methane-isobutane[d]	310.96	Unsym	6	2	0.0142	16
methane[d]-H_2S	310.96	Unsym	6	2	0.0106	17

a) n- number of tested data points,

b) k- number of data points with $|y_i(\text{cal})-y_i(\text{exp})|>0.008$

c) $\Delta y=\frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}|y_i(\text{cal})-y_i(\text{exp})|$, m- number of data points which excludes points of pure substances,

d) Excluding the critical value and the one closest to it.

Results and Discussion. For prediction of equilibrium vapour compositions from $P-x$ data, using the orthogonal collocation method, we used isothermal phase-equilibrium data of some binary mixtures listed in Table I. Vapour phase compositions are calculated by

$$y_i=\gamma_i x_i f_i^{0L}/\hat{\varphi}_i P \qquad (4)$$

where the activity coefficients are obtained from the above mentioned equations, under circumstances that these quantities simultaneously satisfy eqs (1–3). The results of the calculations are presented in Table I as the mean deviations between the experimental and predicted vapour mole fractions. It is evident that in all cases the obtained results are satisfactory. From the following empirical criterion[3]: $|y_i(\text{cal})-y_i(\text{exp})|<0.008$ it can be seen (see Tab. I) that most of the data points appear to be thermodynamically consistent. Fig. 1 demonstrates the excellent agreement of the observed $P-x$ data of the CO_2/ethane system at 283.16 K with the present calculations. The resulting values of Δy are shown as points; they indicate a very good consistency among the set of data tested. Fig. 2 indicates that the quality of prediction of the ethane/pentane system at 277.56 K is very good; in this case only one data point is inconsistent.

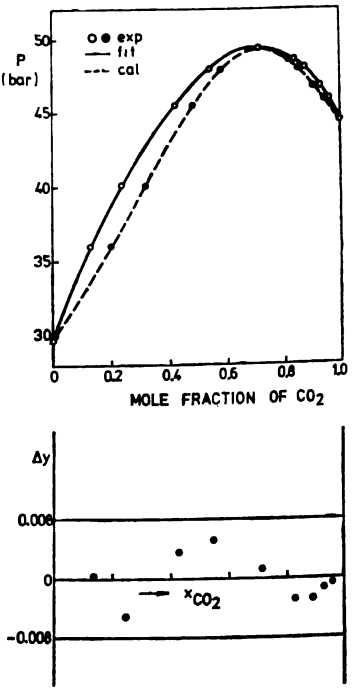


Fig. 1. Calculation for the CO_2/ethane system at 283.16 K.
O● — experimental data points from ref. 11,
—— — fitted using a Legendre polynomial,
--- — calculated by the orthogonal collocation method,
Δy — calculated vapour mole fraction minus experimental mole fraction of CO_2.

Finally, it should be pointed out that the orthogonal collocation method can be successfully employed in the prediction of vapour compositions of systems investigated when $P-x$ data are used.

*

Acknowledgements. For financial support, the authors are grateful to the Scientific Research Fund of SR of Serbia and to the Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade. We wish to tank to Prof. A. Fredenslund of the Department of Chemical Technology, The Technical University of Denmark, Lyngby, for helpful comments concerning his computer programme we received and included in our computations.

Digitized by Google

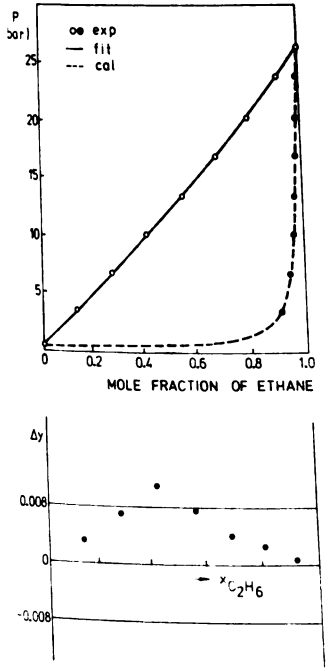


Fig. 2. Calculation for the ethane/pentane system at 277.56 K.
O● — experimental data points from ref. 13,
— — — fitted using a Legendre polynomial,
- - - - — calculated by the orthogonal collocation method,
Δy = calculated vapour mole fraction minus experimental mole fraction of ethane.

NOTATION

f_i^{0L} — reference fugacity of pure liquid i
G^E — excess Gibbs free energy
P — pressure
R — gas constant
T — temperature
v — molar volume of mixture
v_i^0 — molar volume of pure component i
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
$\hat{\varphi}_i$ — fugacity coefficient of component i in mixture

Subscripts

1,2,i — components
σ — along the saturation line
exp — experimental values
cal — calculated values

REFERENCES

1. H. C. Van Ness, S. M. Byer, R. E. Gibbs, *AIChE J.*, **19**, 238 (1973)
2. K. W. Won, J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **12**, 459 (1973)
3. L. J. Christiansen, A. Fredenslund, *AIChE J.*, **21**, 49 (1975)
4. D. B. Manley, G. W. Swift, *J. Chem. Eng. Data*, **16**, 301 (1971)
5. I. Nagata, T. Ohta, *Ind. Eng. Chem. Process Design. Develop.*, **15**, 211 (1976)
6. H. E. Barner, S. B. Adler, *Ibid.*, **12**, 71 (1973)
7. J. M. Prausnitz, P. L. Chueh, „*Computer Calculations For High-Pressure Vapour-Liquid Equilibria*", Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1968
8. M. N. Mihajlović, *M. S.Thesis*, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Beograd 1979
9. E. W. Lyckman, L. A. Eckert, J. M. Prausnitz, *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 685 (1965)
10. J. V. Villadsen, W. E. Stewart, *Ibid.*, **22**, 1483 (1967)
11. A. Fredenslund, J. Mollerup, *JCS Faraday I*, **70**, 1653 (1974)
12. W. W. Akers, R. S. Kelley, T. G. Lipscomb, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2535 (1954)
13. H. H. Reamer, B. H. Sage, W. N. Lacey, *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 44 (1960)
14. R. A. McKay, H. H. Reamer, B. H. Sage, W. N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2112 (1951)
15. D. L. Neinaya Katz, *Ibid*, **35**, 239 (1943)
16. R. H. Olds, B. H. Sage, W. N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1008 (1942)
17. H. H. Reamer, B. H. Sage, W. N. Lacey, *Ibid.*, **43**, 976 (1951).

Digitized by Google

ИЗВОД

ПРЕДСКАЗИВАЊЕ РАВНОТЕЖНИХ САСТАВА ПАРНЕ ФАЗЕ СУБКРИТИЧНИХ И НАДКРИТИЧНИХ КОМПОНЕНАТА ПРИМЕНОМ ОРТОГОНАЛНЕ КОЛОКАЦИОНЕ МЕТОДЕ

МИЛОРАД Н. МИХАЈЛОВИЋ и БОЈАН Д. ЂОРЂЕВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Универзитет у Београду, п. пр. 494, 11001 *Београд*

На основу *P—x* података ортогонална колокациона метода је примењена при рачунском одређивању састава парне фазе неких бинарних система. У разматрања су укључене компоненте које се кондензују и не кондензују. У свим случајевима добијени резултати су задовољавајући.

(Примљено 15. маја 1980)

Digitized by Google

УПУТСТВА АУТОРИМА

Гласник Хемијског друштва Београд

објављује *оригиналне научне радове, белешке, претходна саопштења, литературске прегледе* и *рецензије књига*.

Оригинални научни радови садрже резултате оригиналних истраживања који нису објављени. Радови се шаљу на рецензију а прихватање рада обавезује ауторе да исте резултате неће објавити на другом месту. Обим рада не би требало да пређе 3000 речи (у просеку 10 страница куцаних двоструким проредом).

Белешке садрже резултате краћих, али довршених истраживања или приказују сопствена оригинална искуства из лабораторијске праксе (методике, апаратуре и сл.). Обим белешке не треба да пређе 500 речи.

Претходна саопштења треба да садрже оригиналне научне информације чији карактер захтева брзо објављивање и не треба да буду дужа од 1000 речи.

Литературски прегледи се штампају на нашем језику и треба да обавесте *шири круг читалаца* о најновијим достигнућима хемије и технологије. Обим чланака је ограничен на 16 штампаних страница, одн. око 30 страница куцаног текста, укључивши слике и таблице.

Рецензије књига од ширег интереса не би требало да пређу обим од 300 речи.

Опште напомене

Рад може бити писан на српскохрватском (хрватском) или неком од следећих страних језика: енглеском, немачком, руском или француском. *Ауторима се препоручује да подносе радове на страном језику* јер тако постају приступачни далеко већем броју заинтересованих колега.

Рад треба да је написан у *најкраћем могућном облику* а да при томе остане јасан. У уводном делу треба дати само најнужнији преглед ранијих истраживања и објаснити сврху рада. Нарочиту пажњу треба посветити прецизном и јасном изношењу експерименталних података, тако да се описани експерименти могу без тешкоћа репродуковати. Познате методике и технике треба означити именом и литературским цитатом.

Сваки рад треба да има два извода: први на језику на којем је чланак писан, а други на српскохрватском (хрватском) 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 преураду. 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 приказивати на оба начина. Не прихвата се репродуковање слика и таблица из других радова (сем у прегледним чланцима).

Digitized by Google

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 (хрватском) језику препоручује се употреба *југословенске неорганске номенклатуре*, која је штампана у допунској свесци Гласника 1965. године.

Наслов рада, ако је икако могућно, не треба да садржи симболе и формуле и треба да је што концизнији. Следе имена аутора са средњим словом, па назив институције. Уз назив града треба дати и поштански број. Први *извод* долази пре текста, док други, који такође треба да има преведен текст наслова, долази на крају испред литературе.

Математичке ознаке у тексту треба да су што једноставније. Треба на сваки начин избегавати комбинације са индексима 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 већи писати exp x. Децимални *зарез* употребљавати у текстовима на нашем, француском, руском и немачком језику, док децималну *тачку* користити само у енглеским текстовима.

Цртежи треба да буду пажљиво израђени тушем на белој хартији или паусу и треба да буду око *два пута већи* од клишеа који ће се израдити за штампу. Величину слова и цифара одабрати тако да остану читљиви и после умањења. (Препоручују се шаблони 4 до 6 mm). *Фотографије треба избегавати*, а уколико су неопходне, морају бити на задовољавајућем техничком нивоу за израду клишеа. Не прихвата се, по правилу, више од 6 цртежа или слика.

Литературски цитати треба да буду приложени посебно и нумерисани редом којим се појављују у тексту. (У литературским прегледима могу се поређати и по абецеди ако то аутор сматра практичнијим). Нумерисање у тексту треба дати арапским цифрама *дигнутим један изнад реда*. Скраћенице за часописе треба узимати према *Chemical Abstracts*, 55, 1j—397j (1961). Радови се цитирају на следећи начин: D. C. McKean, J. L. Duncan, L. Batt, Spectrochim. Acta, 29A, 1037 (1973). Књиге се цитирају на следећи начин: J. S. Rowlinson, „Liquids and Liquid Mixtures", Butterworth Publ. Co., Ltd., London 1969, p. 53. Цитирање радова који нису доступни широј јавности, као нпр. интерних извештаја, по правилу се не прихвата.

За радове писане на нашем језику, руску литературу треба наводити у изворном облику, док за текстове на неком од западних језика наводе треба транскрибовати (ж—zh; х—kh; ц—ts; ч—ch; ш—sh; щ—shch; ы—y; ю—yu; я—ya; э—e; й—i; ъ—').

Пошто се у часопису Уније хемијских друштава Југославије, *Yugoslav Chemical Papers*, редовно штампају проширени изводи свих радова који се појављују у југословенским хемијским часописима, умољавају се аутори да припреме посебно *проширени извод* свог рада на енглеском језику. Обим овог текста је 1—2 куцане странице. Овај извод може садржати и крађу 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 сл

Ради убрзања слања отисака на коректуру, потребно је назначити којем од аутора (ако их је више) и на коју адресу коректурне отиске треба упутити.

Digitized by Google

Digitized by Google

YU-ISSN 0017–0941
Гласник Хем. друштва Београд
Bull. Soc. chim. Beograd, **46**, №. 3 (1981)

САДРЖАЈ*

Д. Јеремић, В. Вајс, П. Рајковић и С. Милосављевић: Масени спектри цикличних ацетала. II. О фрагментацији стереоизомерних 2-алкил-5-хидрокси-1,3-диоксана, одговарајућих ацетата и триметилсилил етара изазваној сударом са електроном 1

Б. Д. Подолешов и Б. Богданов: Оксидација бензанилида са фенилјодозоацетатом 11

И. Гутман: *R*-полином. Једна нова комбинаторна техника у теорији резонанције 17

З. Е. Илић и З. Б. Максимовић: Корелација вишкова енталпија мешања хексана, бензола и трихлорметана са триалкил-фосфатима и диалкил-кетонима . . . 23

Б. М. Петковић и Б. А. Кезеле: Диполни момент трилаурил-аминоксида. Утицај растварача 31

С. П. Шербановић, Б. Д. Ђорђевић, Д. К. Гроздanић и А. М. Митровић: Утицај разних фактора на предвиђање фазне равнотеже неких бинарних система 35

Б. А. Камбери, М. Б. Ћелап и Т. Ј. Јањић: Проучавање реакција хексанитро-кобалтата(III) с амино-киселинама. XII. Реакције с L-хистидином 41

Д. Д. Букур и С. Ђ. Јовановић: Упоредно разматрање неких модела за реакторе са флуидизованим слојем катализатора 49

Р. Поповић, К. Николић и М. Бодирога: Кондуктометријско одређивање фолкодина 59

М. Н. Михајловић и Б. Д. Ђорђевић: Предсказивање равнотежних састава парне фазе субкритичних и надкритичних компонената применом ортогоналне колокационе методе (Белешка) 65

Упутства ауторима 69

* Сви чланци су на страним језицима

CONTENTS

D. Jeremić, V. Vajs, P. Rajković and S. Milosavljević: Mass spectra of cyclic acetals. II. Fragmentation of diastereomeric 2-alkyl-5-hydroxy-1,3-dioxans, the corresponding acetates and trimethylsilyl ethers under electron impact 1

B. D. Podolešov and B. Bogdanov: Oxidation of thiobenzanilide with phenyliodosodiacetate 11

I. Gutman: The *R*-polynomial. A new combinatorial technique in resonance theory . . 17

Z. E. Ilić and Z. B. Maksimović: Correlation of excess enthalpies of mixing of hexane, benzene and tetrachloromethane with trialkyl phosphates and dialkyl ketones 23

D. M. Petković and B. A. Kezele: Dipole moment of trilaurylamine oxide. The solvent effect 31

S. P. Šerbanović, B. D. Đorđević, D. K. Grozdanić and A. A. Mitrović: Influence of various factors on the phase equilibrium predictions of some binary systems 35

B. A. Kamberi, M. B. Ćelap and T. J. Janjić: Investigation of the reactions of hexanitrocobaltate(III) ion with amino acids. XII. Reactions with L-histidine 41

D. B. Bukur and S. D. Jovanović: Comparative study of some models for batch fluidized bed reactors 49

R. Popović, K. Nikolić und M. Bodiroga: Konduktometrische Bestimmung von Pholcodin 59

M. N. Mihajlović and B. D. Đorđević: Prediction of equilibrium vapour compositions of subcritical and supercritical components by means of the orthogonal collocation method (Note) 65

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд
Штампа: ШПРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

Digitized by Google

Phy. Sci.
QD
1
S'77

GHBAX 46 (4) 71—122 (1981)
YU-ISSN 0017—09

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА BULLETIN БЕОГРАД DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

КЊИГА 46 VOLUME СВЕСКА 4 NO

PHYSICAL SCIENCE
JUN 9 1981



БЕОГРАД
1981

Digitized by Google

Гласник Хемијског друштва Београд је излазио Српског хемијског друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део трошкова штампања часописа покривен је дотприносом 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 120,00 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 800,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

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

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Ђ. 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. ЋЕЛАП и В. ШЋЕПАНОВИЋ

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

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (4) 71—73 (1981)

GHDB-713

615.779

Original scientific paper

MICROBIAL TRANSFORMATION OF STREPTOMYCIN. II. DEGRADATION OF STREPTOMYCIN BY *PENICILLIUM NOTATUM*

MILICA MILOSAVLJEVIĆ, ALEKSANDAR GELINEO, VERICA ĐERMANOVIĆ

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 15 December 1980)

N-acetyl-N-methyl - L-glucosamine was indentified among the products of the biotransformation of streptomycin by the mould *Penicillium notatum* No. 101.

Extending our studies on the biotransformation of streptomycin[1] we investigated the transformation of this substrate incubated with the strain of *Penicillium notatum*. No. 101. In this paper we describe the method of separation and structure elucidiation of one among the transformation products obtained.

This product was separated from the others by passing the reaction mixture — after removal of the biomass — through a system of ion-exchange columns, evaporating the eluates *in vacuo* and dissolving the residue in methanol. By adding chloroform, a precipitate was settled which, after repeated crystallizations from methanol: chloroform (1 : 3) gave a light tan powder, m.p. 164—165°, $[\alpha]_D^{22} = +106.66°$ ($c = 1$, water).

The substance lacked any antibiotic activity. Elson—Morgan and Sakaguchi tests were negative, thus indicating the absence of amino (primary and secondary) and guanidino groups. The substance gave no osazone.

Molecular weight determination and elemental analysis data indicated the formula $C_9H_{17}NO_6$.

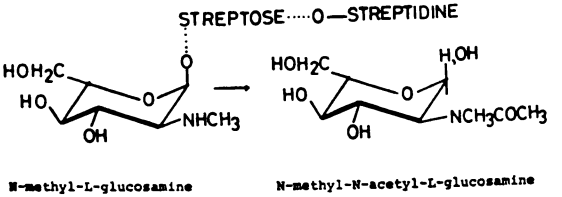
Based upon these results we assumed that the substance might represent a fragmentation product of streptomycin, the fragment being a modified N-methyl--L-grucosamine. The first support to this idea was found in comparing the ir. spectra of the isolated substance with that of a sample of pure N-methyl-L-glucosamine. The only significant difference between these spectra consisted i.n a maximum at 1640 cm^{-1} in the spectrum of the substance isolated form the reaction mixture after the incubation of streptomycin with *Penicillium notatum*. This maximum, being characteristic for a disubstituted amide group led us to the presumption that on the biotransformation pathway of streptomycin by the mould enzymes, N-acylation occurred.

Digitized by Google

Further evidence for this was obtained by comparing the n.m.r. spectra of the biotransformation product to these of the N-methyl-L-glucosamine samples. The spectrum of the biotransformation product contained, besides of all the proton signals (and some minor and explicable differences) in the spectrum of the N-methyl-L-glucosamine, a new, upfield signal, a singlet, δ 1.97, τ 8.03. Comparing this spectrum with the spectrum of an N-acetyl-L-glucosamine sample, it became evident that this singlet belongs to an $N\text{-}COCH_3$ group.

The assumed structure of the isolated compound was confirmed by comparing the chemical, physical and spectral data of this substance with the data obtained for a sample of N-acetyl-N-methyl-L-glucosamine, synthesized in our laboratory by the method of Kuehl *et al.*[2]. All the data for both compounds were identical.

Although reluctant to propose a transformation pathway of the biotransformation of streptomycin by *Penicillium notatum* for the time beeing we found that the degradation of streptomycin under given conditions led to N-acetyl-N-methyl--L-glucosamine:



N-methyl-L-glucosamine N-methyl-N-acetyl-L-glucosamine

We wish to stress that such a transformation of streptomycin, involving fragmentation and N-acylation of the fragment obtained, in this case N-methyl--L-glucosamine, has not been known up to now. However, selective N-acylation of NH_2 groups, by action of specific enzymes, was observed in some aminoglucoside antibiotics[3] but never with a cleavage of glycosidic bonds.

Separation and identification of other products of the biotransformation of streptomycin by *Penicillium notatum* and a study on the probable biotransformation pathway of this reaction is going to be the subject of another paper.

EXPERIMENTAL

Melting points were taken on a Büchi apparatus and were not corrected. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer spectrometer, Model 337 (KBr pellets). H^1 n.m.r. spectra were taken on a Varian 60A spectrometer, in heavy water, using 2,2-dimethyl-2-silapentane-5--sulphonate as internal standard. The molecular weight determinations were performed on a Knauer Dampfdruck Osmometer. Thin-layer chromatography was performed on Silicagel G plates. The solvent system used was: water — methanol — *n*-butanol — *p*-toluenesulphonic acid (1% solution in water) (4:2:1:3)[4]. Detection was made with 5% solution of potassium bichromate in 40% sulphuric acid, at 150°.

Biotransformation of streptomycin by Penicillium notatum No. 101

Penicillium notatum No. 101 was cultivated on a medium consisting of KH_2PO_4 (0.05%) $MgSO_4$ (0.01%) and streptomycin (1%). Cultivation was performed under aerobic conditions, at 37°, lasting for 96 hours.

Digitized by Google

Isolation of N-acetyl-N-methyl-L-glucosamine

After the incubation time elapsed, the biomass was removed by filtering the reaction mixture. The biomass has been thoroughly washed with water and the combined filtrates, containing the transformation products and some untransformed streptomycin, passed through a column of Dowex 50 X8 (in H^+ — form) and then through a column of Dowex WGR (anionic). Removal of solvent in vacuo yielded a coloured residue, which was dissolved in methanol. Upon adding chloroform a precipitate was settled. After repeated crystallizations from methanol: chloroform (1:3), a pure product was obtained, m.p. 164—165° (decomp.), $[\alpha]_D^{20}$ — 106.66° (c= 1, water). Anal. calcd. for $C_9H_{17}NO_6$: C, 45.93; H, 7.2; N, 5.95. Found: C, 45.70; H, 7.1; N, 6.3. Mol. weight: 235. I.r: 3460, 3300, 2940, 2840, 2800, 2730, 2530, 2400, 2300, 1640, 1560, 1480, 1340, 1330, 1290, 1275, 1240, 1190, 1180, 1150, 1135, 1120, 1110, 1090, 1060, 1030, 960, 930, 870, 830, 765, 710 cm^{-1}. H^1 n.m.r.: 1.97, 0.03 (N-$COCH_3$, s) 2.89, 7.11 (N—CH_3, s), 3.57, 6.43 (H, d, J= 2 Hz), 3.92, 6.08 (3 H, d, J= 4 Hz), 5.35, 4.65 (H, d, C-1, J= 3 Hz).

Preparation of N-methyl-L-glucosamine: according to Kuehl *et al.*[2]

Preparation of N-acetyl-N-methyl-L-glucosamine: according to Kuehl *et al.*[2]

M.p. 164—165° (decomp.), $[\alpha]_D^{20}$ — 106.60° (c= 1, water). Anal. calcd. for $C_9H_{17}NO_6$: C, 45.94; H, 7.31; N, 5.95. Found: C, 45.75; H, 7.2; N, 6.3. Mol. weight: 234. Ir.: 3460, 3300, 2940, 2840, 2800, 2730, 2530, 2400, 2300, 1645, 1560, 1480, 1340, 1330, 1290, 1275, 1240, 1190, 1180, 1150, 1135, 1120, 1110, 1090, 1060, 1030, 960, 930, 870, 830, 765, 70 cm^{-1}. H^1 n.m.r.: 1.97, 8.03 (N—$COCH_3$, s), 2.89, 7.11 (N—CH_3, s), 3.55, 6.45 (H, d, J= 2 Hz), 3.92, 6.08 (3 H, d, J= 4 Hz), 5.35, 4.65 (H, d, C—1, J= 3 Hz).

N-acetyl-L-glucosamine was a Merck product, of *p.a.* purity grade.

Acknowledgements. The authors are indebted to the members of the Organic Analysis Laboratories at the Faculty of Science, University of Belgrade, for the elemental microanalyses and spectral data.

ИЗВОД

МИКРОБИОЛОШКА ТРАНСФОРМАЦИЈА СТРЕПТОМИЦИНА. II. ДЕГРАДАЦИЈА СТРЕПТОМИЦИНА ПОМОЋУ PENICILLIUM NOTATUM

МИЛИЦА МИЛОСАВЉЕВИЋ, АЛЕКСАНДАР ЂЕЛИНЕО, ВЕРИЦА ЂЕРМАНОВИЋ

Институт за хемију, технологију и металургију, 11000 *Београд*

и

ЂОРЂЕ ПЕТРОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду, 11000 *Београд*

Проучавана је биотрансформација стрептомицина помоћу плесни *Penicillium notatum* No. 101. Изоловано је неколико производа трансформације, а један од њих је идентификован као N-ацетил-N-метил-L-глукозамин.

(Примљено 15. децембра 1980)

REFERENCES

1. M. Milosavljević, A. Gelineo, V. Đermanović, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **41**, 29 (1976)
2. F. Kuehl, E. Flynn, F. Holly, R. Mozingo, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 3032 (1947)
3. H. Umezawa, *Advanc. Carbohydrate Chem. Biochem.*, **30**, 183 (1974)
4. E. Stahl, „*Dünnsch cht — Chromatographie*" Springer—Verlag, Berlin—Heidelberg 1967

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (4) 75—78 (1981)

GHDB-714

577.15 : 547.455.623

Original scientific paper

IMMOBILIZATION OF GLUCOAMYLASE. III. COVALENT BONDING OF THE ENZYME TO CELLULOSE

VERA VANĐEL, BRANKA BARL, ALEKSANDAR GELINEO, MILICA MILOSAVLJEVIĆ, VERICA ĐERMANOVIĆ

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-1100 Belgrade

(Received 16 December 1980)

Glucoamylase was covalently bound to cellulose activated with CNBr. The products obtained under optimal conditions of the immobilization reaction were found to have a satisfactory activity grade over a wide pH range but expressing no distinct maximum. An activity loss to a certain degree with the temperature rise was observed. However, it was possible to obtain products with only approx. 20% of the activity of the soluble enzyme used in the reaction.

Continuing the studies on glucoamylase immobilization[1,2] this paper deals with the results obtained in a series of experiments of insolubilization of this enzyme by covalent bonding to cellulose as the supporting matrix and of the evaluation of thus obtained preparations of the immobilized enzyme.

Taking into account the partly unsatisfactory results of the already reported studies on glucoamylase immobilization by coordinative bonding to cellulose[3] we decided to bind the enzyme to this matrix covalently under the same conditions that were used to bind glucoamylase covalently to agarose[2].

The bonding of the enzyme was performed by activating cellulose with 350—420 mg of cyanogen bromide per one milliliter of set matrix material; the activated polysaccharide was subsequently stirred with the enzyme at pH 7.4 at 18° for two days. The thoroughly washed enzyme preparation was kept in water and stored under refrigeration.

MATERIALS AND METHODS

Glucose determinations were performed by the OTD method[4]; a „Specol" spectrophotometric unit was used.

The activity of the enzyme and immobilized enzyme preparation was measured in batch process and defined by the number of micromoles of glucose liberated by 1 ml of the enzymet hydrolysing a 1.6% preheated and buffered solution of soluble starch at pH 4.5 in 1 minute a temperature of 30°.

Digitized by Google

Cellulose that has been used as the immobilization matrix was the commercial product „Microcrystalline Cellulose for Column Chrom." (Merck, Darmstadt).

Glucoamylase (α-1,4-glucohydrolase, EC 3.2.1.3) was a sample of the commercial product of the Novo Corp., Denmark.

The activation of cellulose and subsequent bonding of the enzyme to the matrix was performed according to the previously described method for the immobilization of glucoamylase by covalent bonding to agarose[3].

RESULTS AND DISCUSSION

The specific activity of the preparations of glucoamylase covalently bound to cellulose amounted to an average of 683 E.U. per one milliliter of the set immobilized enzyme. The ratio of free to bound enzyme was about 20% of the activity offered in the immobilization reaction.

The obtained immobilized glucoamylase lost a lot of the properties of the starting soluble enzyme. The first difference between the soluble and immobilized enzyme was found by determining the influence of the temperature upon the enzymatic reaction. As indicated in Fig. 1, according to the results obtained, the

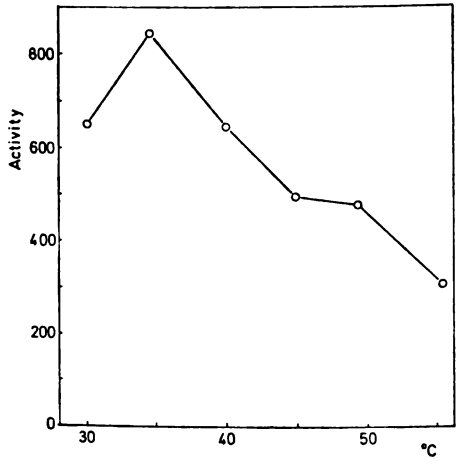


Fig. 1. The effect of temperature on the activity of glucoamylase immobilized on cellulose

immobilized enzyme was very sensitive to temperature changes. Some acceleration of the starch hydrolysis reaction, however, could have been detected by rising the temperature from 30 to 35°. This acceleration of the reaction rate amounted to approx. 26%. A decrease of the reaction rate was observed already by rising the temperature of the starch hydrolysis reaction up to 40°; at this temperature the reaction rate was several percents lower than at 30°. A persistent decreasing tendency of the reaction rate following further temperature increase was observed.

The second difference of the properties of the insoluble enzyme to those [redacted] soluble one was found by measuring the influence of pH changes in the starch hydrolysis reaction.

Digitized by Google

Unexpectedly namely, we could not detect any obvious change of starch hydrolysis by the immobilized enzyme in the reaction rate in the pH range from 4.0 to 7.0. The activity of the immobilized enzyme has been practically the same over the whole pH range mentioned (Fig. 2).

Explanations for these non-specific changes in the reaction kinetics could be sought for in structural changes of the activated insoluble matrix used for the immobilization of the enzyme itself, as previously reported[5]. As to our experience the imidocarbonate groups of the activated matrix react with the enzyme only

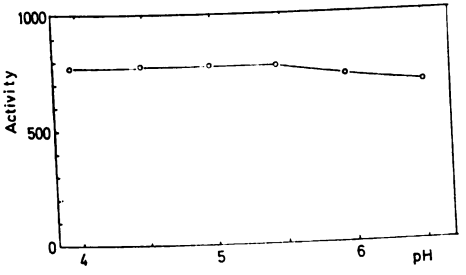


Fig. 2. The effect of pH on the activity of glucoamylase immobilized on cellulose

partially in the coupling reaction[6]; at lower pH, as in the enzymatic hydrolysis of starch by the immobilized enzyme, the imidocarbonate groups that where not used up, while the enzyme has been coupled, may be hydrolysed to cyclic carbonates which might be further hydrolysed to carboxylic groups. These reactions are spontaneous and the temperature rise accelerates the process influencing the tertiary structure of the enzyme protein, and thus inducing the loss of its activity, which was the fenomenon we observed in this study.

Obviously, a more exhaustive explanation of these effects represents a problem that will take some time to answer in the future.

Digitized by Google

ИЗВОД

ИМОБИЛИЗАЦИЈА ГЛУКОАМИЛАЗЕ. III. КОВАЛЕНТНО ВЕЗИВАЊЕ ЕНЗИМА ЗА ЦЕЛУЛОЗУ

ВЕРА ВАНЂЕЛ, БРАНКА БАРЛ, АЛЕКСАНДАР ЂЕЛИНЕО, МИЛИЦА МИЛОСАВЉЕВИЋ, ВЕРИЦА ЂЕРМАНОВИЋ

Институт за хемију, технологију и металургију, Његошева 12, 11000 *Београд*

и

ЂОРЂЕ ПЕТРОВИЋ

Хемијски институт, Природно-математички факултет Универзитета у Београду, п. пр. 550, 11001 *Београд*

Глукоамилаза је имобилизована ковалентним везивањем за целулозу активирану цијанобромидом. Добијена имобилизована глукоамилаза имала је задовољавајућу активност од 683 ензимских јединица по милилитру препарата, али са релативно малим искоришћењем (свега 20%) неимобилизованог ензима узетог за имобилизацију. Имобилизована глукоамилаза не даје разлике у активности у широком pH дијапазону од 4 до 7. Повећање температуре изнад 35° доводи до инактивације ензима.

(Примљено 16. децембра 1980)

REFERENCES

1. V. Vanđel, M. Janić, M. Milosavljević, V. Đermanović, A. Gelineo, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **43,** 579 (1978)
2. A. Gelineo, V. Đermanović, M. Milosavljević, V. Vanđel and Đ. Petrović, *Ibid.*, **45,** 71 (1980)
3. A. N. Emery, J. S. Hough, J. M. Novains, T. P. Lyons, *Chem. Eng. (London)*, 71 (1972)
4. E. Nulyman, *Nature*, **183,** 102 (1951)
5. G. J. Bartling, H. D. Brown, L. J. Forrester, M. T. Khoes, A. N. Mather, R. O. Stasiw, *Biotechnol. Bioeng.*, **14,** 1039 (1972)
6. J. N. Kanfer, G. Petrovich, R. A. Mumford, *Anal. Biochem.*, **55,** 301 (1973)

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (4) 79—85 (1981)

GHDB-715

547.582.3 : 66.094.187

Original scientific paper

DEHYDROGENATION OF REMOTE NONACTIVATED CARBON ATOMS BY THERMAL AND FERROUS ION INDUCED DECOMPOSITIONS OF DIALKYL PEROXIDES PROMOTED BY CUPRIC ACETATE[1]

ŽIVORAD ČEKOVIĆ and LJILJANA DIMITRIJEVIĆ

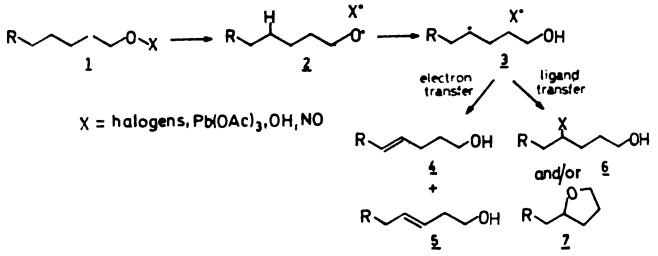
Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

(Received 24 December 1980)

By thermal and ferrous ion induced decompositions of primary *(8a* and *8c)* and secondary dialkyl peroxides *(8b)* promoted by means of cupric acetate, olefinic alcohols *(13* and *14)* with a double bond predominantly at δ-position *(13)* were obtained. Intramolecular hydrogen abstraction from the δ-carbon atom by the alkoxy radical *(9)* and oxidative interception of the δ-alkyl radical *(11)* by one electron-transfer oxidant are independent of the manner of the peroxy bond cleavage and the peroxy compound used as a precursor of the alkoxy radical.

The decomposition of alkyl hydroperoxides *(1*, X = OH), possessing four or more carbon atoms in an alkyl chain, by means of the ferrous sulphate — cupric acetate reagent takes place with intramolecular dehydrogenation of remote nonactivated $C_{\delta}\rightarrow C_{\varepsilon}-$ (or $C_{\delta}\rightarrow C_{\gamma}-$) carbon atoms[2–4]. The alkoxy radical *2*, as an intermediate in this type of reaction, is generated by ferrous ion induced decomposition of alkyl hydroperoxides. It undergoes the 1,5-hydrogen migration forming thus a δ-alkyl radical *3*[2–6]. The reaction proceeds further by oxidative interception of the δ-alkyl radical by cupric acetate with formation of δ- (or γ-) olefinic alcohols *4* and *5*, respectively[2–4]. An olefinic double bond could be introduced only when the δ-carbon radical *3* is in a long distance radical pair system with the radical X• (Scheme 1) and could be oxidatively intercepted by a well definied one electron-transfer oxidant such as cupric acetate[7]. However, by using a ligand transfer oxidant, such as cupric chloride, inner sphere oxidation processes occur and functional groups are introduced at the δ-carbon atom *(6* or *7)*[3,4]. Oxidative interception of δ-alkyl radical *3* involving either outer or inner sphere oxidation processes can occur only when the δ-carbon centered radical is not in tight radical pair with the radical X•. In the case when the radical X• is an HO• or ON• radical, the δ-carbon radical could be oxidatively intercepted by the cupric ion or radical scavengers[2–4,8,9]. However, in the alkyl hypochlorite decompositions (X = Cl) the δ-carbon radical undergoes a radical chain reaction, yielding the corresponding 1,4-chlorohydrines[10], while in the lead tetracetate oxidation of alcohols, the δ-carbon radical is in tight radical pair with its counterpart (X = $Pb(OAc)_3$). An interception by other than the lead species one-elecrton oxidant through an inner sphere electron-transfer process cannot occur and an intramolecular ligand transfer process takes place, thus forming a cyclic ether ring *7*[11,12].

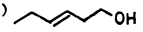
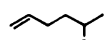
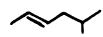
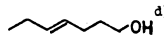
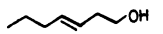
Digitized by Google



Scheme 1

In further study of this type of intramolecular reactions the rearrangement of alkoxy radicals generated by thermal and ferrous ion induced decompositions of primary *8a* and *8c* and secondary *8b* dialkyl peroxides were investigated. It was of interest to investigate whether the ferrous ion (or ferric ion formed by reductive breaking of the peroxy bond) does participate in two following steps of intramolecular reaction: *i*) 1,5-hydrogen migration of the alkoxy radical, and *ii*) the oxidative transformation of the δ-alkyl radical. For this purpose oxygen centered radicals were generated by thermal and ferrous ion induced cleavage of the peroxy bond in dialkyl peroxides.

TABLE I. Thermal and ferrous ion induced decomposition of dialkyl proxides in the presence of cupric acetate; products and yields (%)

Dialkyl peroxides	Reaction conditions	Solvents	Unsaturated alcohols (%)[a) b)]	
Di-n-hexyl	Thermal, 110°C	AcOH, H_2O (4:1)	 [c)] (42)	 (10)
	Thermal, 107°C	AcOH, C_6H_6 (1:1)	(34)	(6)
	Thermal, 94°C	CH_3CN, H_2O (5:1)	(26)	(5)
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 25°C	AcOH, H_2O (4:1)	(27)	(7)
Di-2-hexyl	Thermal, 110°C	AcOH, H_2O (4:1)	 (36)	 (5)
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 25°C	AcOH, H_2O (10:1)	(22)	(5)
Di-n-heptyl	Thermal, 110°C	AcOH, H_2O (4:1)	 [d)] (33)	 (7)
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 25°C	AcOH, H_2O (8:1)	(26)	(6)

a) The corresponding saturated alcohols and carbonyl compounds were obtained as a products of decomposition in yields ranging from 35–45% and 8–15%, respectively.

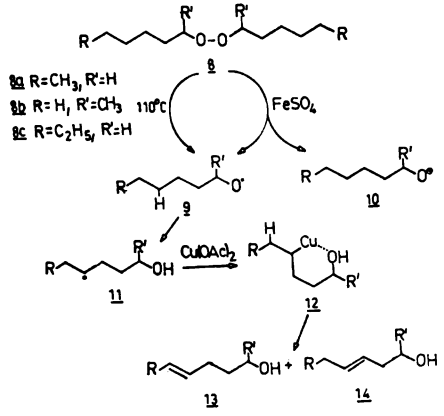
b) In the thermal decompositions a mixtures of acetates of the unsaturated and saturated alcohols were obtained; in order to isolate unsaturated alcohols as a products of intramolecular dehydrogenation the reaction mixtures were reduced by $LiAlH_4$ and mixtures of alcohols were separated by glc.

c) E : Z = 10:1

d) E : Z = 9:1

Digitized by Google

Thermal decompositions of dialkyl peroxide *8a—c* were carried out in acetic acid/water 4:1 at about 110° in the presence of cupric acetate. The alkoxy radical *9* arises by homolytic peroxy bond scission, existing in the long distance radical pair system, undergo the intramolecular 1,5-rearrangement of hydrogen thus forming the δ-alkyl radical *11* (Scheme 2). By oxidative interception of the δ-carbon centered radical *11* with cupric acetate, through an alkyl-copper intermediate *12*, an olefinic double bond was introduced at δ- (or γ-) position yielding thus unsaturated alcohols *13* and *14* (Table I). However, thermal decomposition of tertiary



Scheme 2

dialkyl peroxides without any metal ion promotors involves alkoxy radicals too, but the corresponding cyclic ethers were obtained in low yields[13,14].

On the other hand, decompositions of dialkyl peroxides induced by ferrous sulphate were also performed in acetic acid/water (10 : 1) as solvent at room temperature. By reductive cleavage of the peroxy bond with the ferrous ion, the alkoxy radical *9* and the alkoxide anion *10* (Scheme 2) were formed. As it was expected, further fate of the alkoxy radical, generated by the ferrous ion, was the same as in the thermal reaction and involved intramolecular 1,5-hydrogen transfer and subsequent oxidation of the δ-alkyl radical *11* to the olefinic alcohols *13* and *14* by means of cupric acetate. As it can be seen from Table I, there is not a substantial difference in the yields of olefinic alcohols *13* and *14* obtained in the thermal and in ferrous ion induced decompositions of dialkyl peroxides *8a—c*.

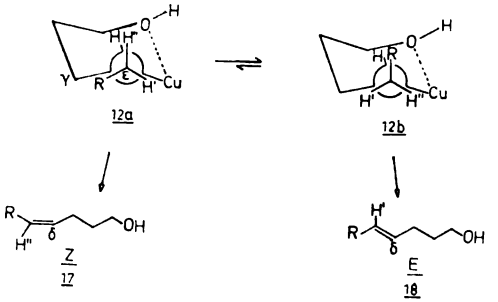
The reaction products, their ratios and yields (Table I) obtained in the thermal and ferrous ion decompositions of dialkyl peroxides, obviously indicate that intramolecular abstraction of hydrogen from the δ-carbon atom, by the oxygen cenetered radical is independent of the peroxy compound, reagents and reaction conditions. In the same way, independently of the manner of generation of alkoxy radicals *9*, the oxidation of the δ-alkyl radical *11* by cupric acetate proceeds through an alkyl-copper intermediate *12*. The formation of the double bond involving *syn* E2 elimination of cupric hydride [from $C\delta \rightarrow C\varepsilon$—(or $C\delta \rightarrow C\gamma$-) carbon atoms] was discussed in the alkyl hydroperoxides decompositions by the ferrous sulphate — cupric acetate reagent described in the previous papers[2,3].

Digitized by Google

In the ferrous ion induced decomposition of rigid epidioxide, a cyclic ether was obtained as a product of an intramolecular reaction[6,13,15].

The efficiency of the intramolecular 1,5-hydrogen abstraction is considerably higher in the ferrous ion induced reaction than in the thermal reactions inspite of somewhat lower yields of olefinic alcohols which were obtained. From one mole of dialkyl peroxide, by one-electron reduction process, only one alkoxy radical *9* is formed, while in the thermal homolysis of the peroxy bond two alkoxy radicals are generated. A higher efficiency in the intramolecular reaction of the alkoxy radical, at room temperature, is probably due to competing reactions of the alkoxy radical at higher temperature is more favourable.

Intramolecular dehydrogenation of the δ-carbon radical by cupric acetate involves the alkyl-copper intermediate *12* which thereafter undergoes the *syn* E2 elimination of cupric hydride, forming thus an olefinic double bond. Introduction of a 1,2-disubstituted double bond by thermal of ferrous ion decompositions of dialkyl peroxides *8a* i *8c*, as well as in the ferrous ion decompositions of alkyl hydroperoxides[3], in the presence of cupric acetate the ratio $Z/E = 0.1$ is obtained for both isomeric unsaturated alcohols *13* and *14*. Since *syn*-elimination of cupric hydride occurs, we believe that the conformation *12b*, leading to the *E* isomer, is more preferable than the conformation *12a* from which by *syn*-elimination *Z*-isomer *17* could be formed. In the conformation *12a* R is eclipsing with C_γ and H'



Scheme 3

with the Cδ—Cu bond and therefore is probably less stable than *12b* where R is in an eclipsing relationship with Cδ—H and the Cε—H" bond is in the same angle with the Cδ—Cu bond necessary for *syn*-elimination (Scheme 3). All other conformations, where the Cε—H bond is not *syn* oriented to the Cδ—Cu bond were not considered here.

Since the same ratio of isomeric δ- and γ-olefinic alcohols, as well as the the same ratio of *Z (17)* and *E (18)* isomers were obtained in the thermal and ferrous ion induced decompositions of the same dialkyl peroxides, as well as the corresponding alkyl hydroperoxides the following conclusions could be made. The alkoxy radical generated in one of the mentioned ways, independently of the precursors, is a free oxygen centered radical which undergoes the 1,5-hydrogen migration forming out of cage δ-alkyl radical. Oxidative interception of the δ-alkyl radical by cupric acetate through one electron-transfer process leads to δ- (or γ-) olefinic alcohols as intramolecular dehydrogenation products.

Digitized by Google

EXPERIMENTAL

Boiling points are uncorrected. G.l.c analysis and preparative separations were carried out on Varian 1400 and 90-P-3 instruments equipped with columns of 10% Carbowax 20M and 25% XE-60 on Chromosorb P (2 m × 2 mm, 2 m × 6 mm). Calculation of yields were carried out by using an internal standard. I. r. spectra were recorded on a Perkin-Elmer instrument Model 337 (as film or CCl_4 solutions). N. m. r. spectra were recorded on Varian A-60A instrument using CCl_4 solutions and TMS as internal standard. Mass spectra were performed on a Varian-Atlas CH-4 spectrometer. All solvents employed in the preparations and decomposition reactions were carefully purified before use. Metal salts were Merck's, *p. a.* purity grade.

Synthesis of dialkyl peroxides. Primary and secondary dialkyl peroxides, used in decompositions, were prepared from the corresponding alkyl methane sulphonates by treatment with alkaline solution of H_2O_2, according to the procedure descibed by Mosher[11]. Purity was checked by KI-treatment and titration of liberated I_2 with $Na_2S_2O_3$ standard solution.

General procedures for decompositions of dialkyl peroxides 8a—c.

a) *Thermal reactions.* A mixture of 15 mmole of well powdered $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, 25 ml AcOH (or other solvent), 3—5 ml H_2O was stirred under N_2 for 10 min and then 10 mmole of dialkyl peroxide was slowly added. The reaction mixture was stirred at temperature range from 95 to 110° during 12 to 24 h. Water was added to dissolve cupric salts and the resultant solution was extracted with ether (5 × 30 ml). The ethereal solution was washed with water, aq. $NaHCO_3$ and water to remove AcOH, dried over anhydr. K_2CO_3. The solvent was removed by distillation at atm. pressure and the residue was distilled from small scale apparatus under reduced pressure. The products were analysed by g.l.c and identified by i.r., n.m.r. and mass spectra. Products and yields are given in Table I.

b) *Ferrous sulphate reactions.* To the mixture of 4 mmole of powdered $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 5 mmole $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, 25 ml AcOH and 3—5 ml H_2O, 10 mmole of dialkyl peroxide was added. The reaction mixture was stirred under N_2 at room temperature for 10 to 15 h. The mixture was worked up as descibed in the thermal reaction.

Decomposition of di-n-hexyl peroxide (8a)

a) *Thermal decomposition.* The reaction was carried out by using 2 g of $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, 20 ml AcOH, 5 ml H_2O and 2.02 g of di-*n*-hexyl peroxide (96% purity) b.p. 58—60 °C/27 Pa. The reaction mixture was stirred and refluxed (temp. 110 ± 1°) under N_2 for 17 h and worked up as descibed. The mixture consisted of the unsaturated and saturated alcohols, their acetates and aldehydes (by g.l.c); in order to characterize unsaturated alcohols the mixture was reduced by $LiAlH_4$ and following alcohols were isolated and identified: 4-hexenol (42%) (*E*:*Z* + 10:1), 3-hexenol (10%) (*E*:*Z* = 10:1), and hexanol (34%). All alcohols had identical spectra data as the ones obtained in the reaction of the *n*-hexyl hydroperoxide with ferrous sulphate — cupric acetate reagent as descibed in the previous paper[2].

Thermal reaction with di-*n*-hexyl peroxide was also carried out by using the same ratio of reactants but at the b.p. of acetic acid, in benzene/acetic acid (1:1) and CH_3CN/H_2O (5:1); however, lower yields of unsaturated alchohols were obtained, see Table I.

b) *Ferrous sulphate reaction.* To the mixture of 1.14 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 1.00 g of $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ in 20 ml AcOH and 2 ml H_2O, 2.02 g of di-*n*-hexyl peroxide was added and mixture was stirred at room temperature under N_2 for 14 h. Products and their yields are given in Table I.

Decomposition of di-2-hexyl peroxide (8b)

a) *Thermal reaction.* To the solution of 2 g of $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ in 20 ml AcOH and 5 ml H_2O, 2.02 g of di-2-hexyl peroxide (98% purity), b.p. 42°/4 Pa, was added under N_2. The reaction mixture was stirred and heated at 110 ± 1° for 20 h. The reaction mixture was reduced by $LiAlH_4$ and 5-hexen-2-ol (36%), 4-hexen-2-ol (5%) and 2-hexanol were isolated by g.l.c and characterized by i.r., n.m.r. and mass spectra (Table I). All spectral data are identical with the corresponding compounds obtained in the ferrous sulphate-cupric acetate decomposition of 2-hexyl hydroperoxide[4].

b) *Ferrous sulphate reaction.* The mixture of 1.14 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 1.00 gr of $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, 25 ml AcOH, 2 ml H_2O and 2.02 g of di-2-hexyl peroxide was stirred at room temperature under N_2 for 10 h. From the mixture were isolated 5-hexen-2-ol (22%), 4-hexen-2-ol (5%), 2-hexanol (41%) and 2-hexanon (12%) (Table I).

Digitized by Google

Decomposition of di-n-heptyl peroxide (8c)

a) *Thermal decomposition.* Di-*n*-heptyl peroxide (2.3 g) (95% purity), b.p. 68—70°/27 Pa was slowly added to the mixture of 2 g $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ in 20 ml AcOH and 5 ml H_2O. The mixture was stirred under N_2 and heated at 110 ± 1° for 16 h. After being worked up, the reaction mixture was reduced by $LiAlH_4$. The following products were isolated: 4-heptenol (39%; $E:Z = 9:1$), 3-heptenol (7%) and heptanol (36%). Spectral data for the unsaturated alcohols were in full agreement with these structures.

b) *Ferrous sulphate reaction.* Di-*n*-heptyl peroxide (2.3 g) was slowly added to the mixture of 1.14 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 1.0 g $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ in 25 ml AcOH and 3 ml H_2O. The mixture was stirred under N_2 at room temperature for 12 h. There were isolated 4-heptenol (26%; $E:Z = 9:1$), 3-heptenol (6%), heptanol (41%) and heptanal (9%). Spectral data for all of these compounds were in full agreement with the corresponding samples obtained in the thermal decomposition.

ИЗВОД

ДЕХИДРОГЕНИЗАЦИЈА УДАЉЕНИХ НЕАКТИВИРАНИХ УГЉЕНИКОВИХ АТОМА ПРИ ТЕРМИЧКОМ И ФЕРО-ЈОН ИНДУКОВАНОМ РАЗЛАГАЊУ ДИАЛКИЛ ПЕРОКСИДА КАТАЛИЗОВАНОМ КУПРИ-АЦЕТАТОМ

ЖИВОРАД ЧЕКОВИЋ и ЉИЉАНА ДИМИТРИЈЕВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију и металургију Београд

Термичким и феро-јон индукованим разлагањем примарних (8*a* и 8*c*) и секундарних диалкил пероксида (8b) катализованим купри-ацетатом добивају се олефински алкохоли (13 и 14) са двогубом везом предоминантно у δ-положају (13). Интрамолекулска апстракција водоника алкокси радикалом (9) на δ-угљениковог атома и оксидативно хватање δ-алкил радикала (11) једно-електронским оксидансима независни су од начина раскидања пероксидне везе и употребљеног пероксидног једињења као прекурсора алкокси радикала.

(Примљено 24. децембра 1980)

REFERENCES

1. Ž. Čeković, Lj. Dimitrijević, presented on *Second International Symposium on Organic Free Radicals*, Aix-en-Provance, France; *Colloq. Internat., CNRS*, **278,** 275 (1978)
2. Ž. Čeković, M. M. Green, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** 3000 (1974)
3. Ž. Čeković, Lj. Dimitrijević, G. Đokić, T. Srnić, *Tetrahedron*, **35,** 2021 (1979)
4. B. Acott, A. L. J. Beckwith, *Australian J. Chem.*, **17,** 1342 (1964)
5. J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **85,** 483 (1962)
6. G. Sosnowsky, D. J. Rawilson, „*Chemistry of Hydroproxides in the Presence of Metal Ions*", in „*Organic Peroxides*" (Ed. by D. Swern) Vol 2, Wiley Interscience New York, N. Y. 1971
7. J. K. Kochi, „*Organometallic Mechanisms and Catalysis*", Ch. 4. Academic Press, New York 1978; J. K. Kochi, „*Free Radicals*", (Ed. by J. K. Kochi) Vol. 1. Ch. 11, Wiley Interscience, New York 1973

Digitized by Google

8. Ž. Čeković, T. Srnić, *Tetrahedron Letters*, 561 (1976)
9. U. Akhtar, D. H. R. Barton. P. G. Sammes, *J. Am. Chem. Soc.*, **87,** 4601 (1965); J. Allen, R. B. Boar, J. F. McGuie, D. H. R. Barton, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2402 (973)
10. C. Walling, A. Padwa, *J. Am. Chem. Soc.*, **85,** 1593, 1597 (1963); **83,** 2207 (1961)
11. M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, *Synthesis*, 209 (1970)
12. M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, Z. Maksimović, D. Jeremić, Lj. Lorenc, R. I. Mamuzić, *Tetrahedron*, **21,** 2799 (1963)
13. R. Hiat, „*Alkyl Peroxides*", in „*Organic Peroxides*" (Ed. by D. Swern), Vol. 3. New York 1972
14. H. E. De la Mare, F. F. Rust, *J. Am. Chem. Soc.*, **81,** 2691 (1959)
15. W. Herz, R. C. Ligon, J. A. Turner, J. F. Blount, *J. Org. Chem.*, **42,** 1885 (1977); J. A. Turner, W. Herz, *Ibid.*, **42,** 1895 (1977)
16. F. Welch, H. R. Williams, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.*, **77,** 551 (1955).

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (4) 87—92 (1981)

GHDB-716

547.239 : 536.422.1

Original scientific paper

VAPOUR PRESSURE ISOTOPE EFFECT OF ACETONITRILE

NADA R. MILJEVIĆ, VIDOSAVA R. DOKIĆ and JOVAN D. PUPEZIN

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, YU-11001 Belgrade

(Received 19 December 1980)

High precision measurements of the vapour pressure differences between acetonitrile and acetonitrile-d_3 were carried out in liquid and solid states. The vapour pressure of CD_3CN is higher than the one of CH_3CN in the whole investigated temperature range, between 203 and 290 K. The data combined with the absolute vapour pressures may be represented by the equations: $\ln(p_D/p_H) = -762.23\,T^{-2} + 11.457\,T^{-1}$ for the liqud phase, $\ln(p_D/p_H) = -1538.6\,T^{-2} + 14.280\,T^{-1}$ for the high-temperature crystalline β-phase, and $\ln(p_D/p_H) = -131.31\,T^{-2} + 5.7187\,T^{-1}$ for the low-temperature crystalline α-phase. The results are briefly discussed in the context of the characteristics of the liquid and solid states.

The determination of the difference in vapour pressures of isotopic molecules is a useful method for the examination of the nature of intermolecular forces, of the motions of molecules, and of the quantum effects in liquids. There is an evidence for the role of molecular structure on the difference in vapour pressure of isotopic molecules in the liquid and solid states[1]. Therefore, it seemed of particular interest to investigate the effect of the phase transition on the vapour pressure.

Acetonitrile has been chosen because of its intermolecular association in the liquid phase. The gas molecule has a large dipole moment and dimers in equilibrium with the monomers exist in the vapour phase. Liquid acetonitrile consists of dipole-dipole complexes or clusters of complexes[2]. In the solid state two crystalline phases exist with a broad crystal transition at 216.9 K[3]. The result of a study of the effect of phase transitions on the vapour pressure istope effect (VPIE) of the system acetonitrile-acetonitrile-d_3 is presented in this paper.

EXPERIMENTAL

The differential vapour pressure apparatus and the technique previously described[4] were employed to measure the vapour difference between CH_3CN and CD_3CN together with the total pressure of the protio isomer. The measurements extended from the liquid phase between 290 and 229 K over both crystalline β and α phases down to 203 K. Samples of 2 cm^3 were distilled into the chambers of the copper block. The pressure measurements were made with a differential capacitance manometer produced by Datametrics, Inc., Wilmington, Mass. The gauge displays four significant figures on any of four scale ranges 0—0.1, 0.1—1.0, 1.0—10 and 10—100 Torr with a precision of 0.02% of the full scale range.

The temperature was controlled to ± 0.002 K using a temperature controller produced by Atronix, St. Louis M., and measured with a four-terminal platinum resistance thermometer of 100 Ω normal resistance, which was calibrated against a Leeds and Northrup 1691077 thermometer of 24.5 Ω. The resistance was read off a Hewlett-Packard five-digit integrating digital

Digitized by Google

ohmmeter. Temperatures were calculated by the Callender formula and presented on the 1968 scale.

Commercial grade acetonitrile purchased from Merck (Darmstadt) was purified by distilling from phosphorus pentoxide[5] and dried over anhydrous potassium carbonate. The mid-fraction was stored over 3 A molecular sieve. The acetonitrile-d_3 (from Merck, Darmstadt, for NMR spectroscopy) was 99 mol % in D and was used without further purification. The amount of impurities in the samples used was less than one part per million according to gas chromatographic analysis.

RESULTS

The results of the vapour pressure measurements of the acetonitrile for liquid and solid states are summarized in Tables I and II respectively. The experimental data were weighted according to our best estimate of the experimental

TABLE I. *Vapour pressure of liquid acetonitrile*

T (K)	$p \cdot 10^{-2}$ (Pa)	T (K)	$p \cdot 10^{-2}$ (Pa)	T (K)	$p \cdot 10^{-2}$ (Pa)
290.550	82.07	252.380	9.243	234.409	2.494
286.668	67.71	249.932	7.829	231.602	1.991
282.931	55.94	249.276	7.485	230.814	1.867
277.322	41.56	245.218	5.633	230.792	1.861
272.463	31.77	241.951	4.438	230.480	1.816
267.370	23.69	240.093	3.869	230.240	1.783
261.681	16.82	236.977	3.054		
256.105	11.818	235.130	2.641		

precision in vapour pressure measurements and least squared to the Antoine equation

$$\log P = A + B/(C + t). \tag{1}$$

The values of the parameters obtained from the fit for the liquid phase between 290 and 230 K are $A = 9.4533 \pm 0.0071$, $B = 1446.3 \pm 3.3$, and $C = 243.71 \pm 0.26$.

TABLE II. *Vapour pressure of solid acetonitrile*

T (K)	$p \cdot 10^{-2}$ (Pa)	T (K)	$p \cdot 10^{-2}$ (Pa)	T (K)	$p \cdot 10^{-2}$ (Pa)
228.588	1.536	220.899	0.6786	213.435	0.2853
228.414	1.509	220.445	0.6410	211.228	0.2184
228.313	1.497	219.107	0.5536	210.786	0.2113
226.761	1.271	219.078	0.5556	210.566	0.2032
226.442	1.233	218.853	0.5408	209.491	0.1747
225.860	1.1514	217.962	0.4880	207.605	0.1404
225.779	1.1467	217.884	0.4854	207.553	0.1407
224.773	1.0252	217.550	0.4677	206.690	0.1265
223.334	0.8838	216.506	0.4104	205.220	0.1031
222.152	0.7729	215.706	0.3758	203.434	0.0825
221.523	0.7279	215.683	0.3773	203.266	0.0795
220.980	0.6833	213.625	0.2952	201.559	0.0641

Digitized by Google

We tried to fit separately the data on the high-temperature β and the low-temperature α phases. The comparison of these fits with a common fit of phases shows no significant difference between them, which indicates that precision does not allow to make any distinction between slopes of the lines describing the vapour pressures of the two crystalline phases. Therefore, the vapour pressure data of the solid state for both crystalline phases are presented together, and values of the parameters are: $A = 11.46 \pm 0.37$, $B = 1934 \pm 149$, and $C = 253.1 \pm 7.7$. We are not aware of any data published on the vapour pressure of solid acetonitrile.

Most of the published data[6–10] for the vapour pressure of acetonitrile cover the temperature range above 273.15 K. The available results together with ours for the liquid state between 354 and 230 K were weighted according to our estimation of the experimental precision and least-squared to eq. (1). The obtained values for the parameters are: $A = 9.4364 \pm 0.0046$, $B = 1438 \pm 2.2$, and $C = 243.02 \pm \pm 0.12$. The comparison of experimental data with the common fit shows the largest deviation of 1% for Heim's work[8]. In the temperature range above 290 K the agreement of work of Dojčansky[6] and Brown[9] is 0.5% and 0.1%, respectively. The latter data cover a rather short temperature range. Our results lie consistently below the results of Putnam[7] and Kushchenko[10] for 0.7% and 0.8% respectively. Although the comparison was carried out in a temperature range of only 20 degrees, the observed discrepancy may be explained by asumming that the other samples contained water in a somewhat higher concentration. The agreement obtained between different data is satisfactory considering their measuring techniques.

The vapour pressure differences between acetonitrile and acetonitrile-d_3 are presented in Table III for the liquid and in Table IV for the solid state respec-

TABLE III. *Vapour pressure differences between liquid* CH_3CN—CD_3CN

T (K)	$\Delta p \cdot 10^{-2}$ (Pa)	$(\alpha - 1)10^4$	T (K)	$\Delta p \cdot 10^{-2}$ (Pa)	$(\alpha - 1)10^4$
291.840	2.688	308	261.357	0.5481	333
290.131	2.486	309	256.309	0.4036	337
286.864	2.128	313	253.072	0.3281	339
285.190	1.966	313	247.795	0.2320	343
283.652	1.826	315	246.303	0.2112	347
281.243	1.6249	317	244.802	0.1897	347
281.123	1.5985	314	242.784	0.1671	354
279.326	1.4720	318	240.776	0.1433	352
278.060	1.3767	318	236.460	0.1053	360
274.921	1.1638	319	233.903	0.0869	363
272.156	1.0039	322	232.750	0.0773	360
268.729	0.8409	328	232.668	0.0786	359
266.784	0.7413	324	231.473	0.0728	369
262.339	0.5784	330	230.854	0.0685	366

tively. These data were combined with the smoothed vapour pressure of CH_3CN obtained from the fit to our experiments of vapour pressure. The logarithmic ratios were fitted by least squares to the equation

$$\ln \frac{p_D}{p_H} = -\frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} . \qquad (2)$$

Digitized by Google

TABLE IV. *Vapour pressure differences between solid* CH_3CN—CD_3CN

T (K)	$\Delta p \cdot 10^{-2}$ (Pa)	$(\alpha-1)10^4$	T (K)	$\Delta p \cdot 10^{-2}$ (Pa)	$(\alpha-1)10^4$
228.975	0.0541	333	220.494	0.0224	346
228.414	0.0509	338	219.333	0.0152	337
228.394	0.0500	332	219.298	0.0152	329
227.155	0.0447	337	218.721	0.0177	335
226.764	0.0436	343	216.354	0.0105	260
226.628	0.0436	337	216.197	0.0088	221
225.328	0.0360	331	215.587	0.0087	234
224.125	0.0328	341	214.992	0.0079	227
224.060	0.0323	338	214.533	0.0085	260
223.403	0.0299	335	212.599	0.0061	236
223.474	0.0301	336	210.906	0.0057	270
223.185	0.0292	336	210.829	0.0048	228
222.347	0.0267	336	208.520	0.0040	253
222.270	0.0260	330	207.129	0.0029	226
221.046	0.0232	337	207.147	0.0031	231
220.542	0.0216	332	205.423	0.0029	276
220.540	0.0221	340	205.323	0.0025	241

This two parameter representation was selected over the investigated temperature range, although the equation

$$\ln \frac{p_D}{p_H} = A + \frac{B}{T} \tag{3}$$

gave the same variance of fit. However, we prefer eq. (2) because of its theoretical foundation[11].

The values of the constants A and B in eq. (2) for each of the investigated phases are given in Table V. The dependence of the isotope effect on temperature

TABLE V. *Values of constants* A *and* B *in eq.* (2)

Phase	Temp. range (K)	A	B
liquid	291.0—229.0	762.2 ± 41.6	11.46 ± 0.15
β solid	229.0—216.9	1538.6 ± 319.4	14.28 ± 1.41
α solid	216.9—205.0	131.3* ±1360.7	5.72 ± 6.40

* Much signifince should not be attached to the errors of the parameters, but in can be seen in Fig. 1. that the VPIE is definitely increasing with decreasing temperature in the α phase.

is shown in Fig. 1. The values of the VPIE of these parameters at the melting point (229.315 K) and the phase transition point (216.9 K) are reported in Table VI. The error limit includes our estimation of the accuracy of the measurements. The vapour pressure of the liquid CD_3CN is about 3.0% higher than the vapour pressure of CH_3CN at 293 K and is slowly increasing with the decrease of temper-

Digitized by Google

ature up to 3.6% at the melting point. In the region of the high-temperature β phase the VPIE is about 7% less than in the liquid phase and almost temperature independent. Although the experimental error is large in the low-temperature

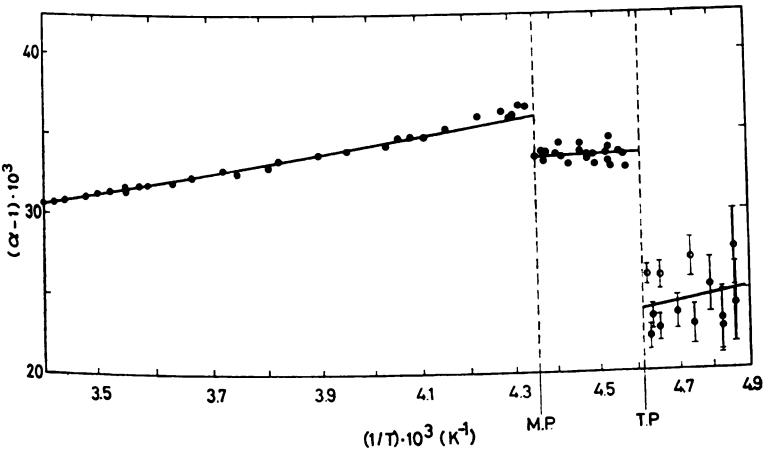


Fig. 1. The temperature dependence of VPIE of acetonitrile

α phase, a considerable decrease of about 29% of the inverse isotope effect can be seen as compared to the isotope effect in the β phase, and a slight increase with decreasing temperature is observed.

TABLE VI. *Isotope separation parametrs and phase transition temperatures*

Phase	T (K)	$\ln(p_D/p_H)\cdot 10^4$
liquid	229.315	355 ± 2
β solid	229.315	330 ± 5
	216.900	331 ± 5
α solid	216.900	236 ± 20

DISCUSSION

Acetonitrile has a large dipole moment (3.42 D)[12] and is more associated in the liquid than in the vapour phase, which is also indicated by the red shift of the CN-stretching mode markedly upon condensation from 2267.0 cm^{-1} in the gas to 2252.5 cm^{-1}. The T^{-2} term in eq. (2) is a first order quantum effect associated with hindered rotation and translation in the liquid. The values obtained for the constant A are positive, but the contribution of the T^{-2} term to the VPIE is greater in the crystalline phase than in the liquid one, which can be expected since the rotation is more hindered in the solid phase. The T^{-1} term is associated

Digitized by Google

with the shifts in the zero point energies of the internal vibrations. The values found for the constant B are positive and its contribution is larger than that of the T^{-2} term at all investigated temperatures. In the liquid phase the magnitude of the VPIE due to the changes in zero point energy of the internal vibrations is by a factor of four greater than the contribution of hindered rotation and translation. For the crystalline β phase the factor is two, but in the range of the α phase an increase was observed again. The evidence for occurring order-disorder transformations are the entropy changes at the melting and transition points[7]. On the other hand, the asymmetry parameter of the β form is twice as large as that of the α form according to quadrupole resonance measurements on solid acetonitrile[13]. The change in the VPIE of acetonitrile on phase transitions clearly shows that the different molecular motions and internal vibrations undergo significant changes together with the structure of the solid phase. A theoretical calculation of the VPIE in terms of statistical thermodynamics is in progress and the results will be reported in a subsequent paper.

Acknowledgements. The authors wish to thank Miroslav Kopečni, M. Sc., and Slobodan Milonjić, M. Sc., for the gas chromatographic analysis of acetonitrile. Thanks are also due to Dr Gabor Jancso for a careful reading of the manuscript and useful suggestions.

ИЗВОД

ИЗОТОПСКИ ЕФЕКАТ У НАПОНУ ПАРЕ АЦЕТОНИТРИЛА

НАДА Р. МИЉЕВИЋ. ВИДОСАВА Р. ДОКИЋ и ЈОВАН Д. ПУПЕЗИН

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", п. пр. 522, 11001 *Београд*

Изведена су прецизна мерења разлика у напону пара између ацетонитрила и ацетонитрила-d_3 у течном и чврстом стању. Напон паре CD_3CN је виши од напона паре CH_3CN у испитиваној области температура од 203 до 290 K. Подаци комбиновани са измереним апсолутним напоном паре могу се представити једначинама: $\ln(p_D/p_H) = -762{,}23\ T^{-2} + 11{,}457\ T^{-1}$ за течну фазу, $\ln(p_D/p_H) = -1538{,}6\ T^{-2} + 14{,}280\ T^{-1}$ за кристалну високотемпературску β-фазу и $\ln(p_D/p_H) = -131{,}31\ T^{-2} + 5{,}7187\ T^{-1}$ за кристалну нискотемпературску α фазу. Резултати су дискутовани у светлости карактеристика течног и чврстог стања.

(Примљено 19. децембра 1980)

REFERENCES

1. G. Jancso, A. Van Hook, *Chem. Rev.* **74**, 689 (1974)
2. R. Jacobsen, J. Brasch, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3571 (1964)
3. E. Pace, L. Noe, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5317 (1968)
4. N. Miljević, Ž. Knežević, V. Dokić, J. Pupezin, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **42**, 243 (1977)
5. A. Weissberger, ed., „*Technique of Organic Chemistry*" Vol. VII, „*Organic Solvents*", Interscience Publ. Co., New York 1955
6. J. Dojčansky, J. Heinrich, *Chem. Zvesti*, **28**, 157 (1974)
7. W. Putnam, D. McEachern, J. Kilpatrick, *J. Chem. Phys.*, **42**, 749 (1965)
8. G. Heim, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **7**, 264 (1954)
9. I. Brown, F. Smith, *Austrlian J. Chem.*, **7**, 264 (1954)
10. V. Kushchenko, K. Mishchenko, *Zh. Prikl. Khim.*, **41**, 646 (1968)
11. J. Bigeleisen, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1485 (1961)
12. T. Gramstad, K. Tjessem, *J. Mol. Struct.*, **41**, 231 (1977)
13. H. Negita, P. Casabella, P. Bray, *J. Chem. Phys.*, **32**, 314 (1960).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (4) 93—98 (1981)

GHDB-717

545.33 : 541.183 : 541.135.5

Original scientific paper

O ADSORPCIJI KONTROLIRANOJ DIFUZIJOM

MILIVOJ LOVRIĆ

Centar za istraživanje mora, Institut „Ruđer Bošković", P. pr. 1016, 41001 Zagreb

i

ŠEBOJKA KOMORSKY-LOVRIĆ

OUR „Ljekarne", 41000 Zagreb

(Primljeno 2. oktobra 1980)

Razrađen je novi model difuzijom kontrolirane adsorpcije na planarnu elektrodu u koncentracijskom području u kojem vrijedi Henryeva izoterma. Rezultati su uspoređeni sa modelima poznatim iz literature.

Polarografija i slične elektrokemijske metode mogu se veoma uspješno primijeniti kod izučavanja svojstava površinski aktivnih tvari (PAT). Adsorpcija PAT na živinu elektrodu izaziva velike promjene kod faradayskih i nefaradayskih elektrokemijskih procesa, a na osnovu ovih promjena mogu se proračunati neki važni adsorpcijski parametri[1]. Brzina stvaranja filma adsorbiranih PAT na površini elektrode ovisi o kinetici adsorpcije i o transportu molekula PAT iz mase otopine do elektrode[2]. U mirnim otopinama transport se odvija pomoću difuzije. Postoji nekoliko matematičkih modela koji opisuju adsorpciju PAT iz otopine na površinu elektrode. Svaki od njih opisuje određeni specijalni slučaj adsorpcije. Svi se modeli mogu grubo podijeliti u tri osnovne grupe. U prvu grupu spadaju modeli koji opisuju veoma brzu, ireverzibilnu adsorpciju PAT iz otopine na površinu kapajuće živine elektrode[3,4] ili viseće živine kapi[5]. Pri izvođenju modela iz ove grupe pretpostavlja se da je koncentracija površinski aktivne tvari u otopini tik do površine elektrode stalno bliska nuli i da ne postoji adsorpcijska ravnoteža između količine adsorbirane i otopljene PAT uz površinu elektrode. Modeli iz druge grupe opisuju veoma sporu adsorpciju, kada se može pretpostaviti da se koncentracija PAT uz površinu elektrode bitno ne mijenja tokom eksperimenta[2,6]. U treću grupu spadaju modeli koji opisuju brzu, reverzibilnu adsorpciju na površinu planarne elektrode. Osnovna matematička pretpostavka ovih modela jest da je između količine adsorbirane PAT na površini elektrode i koncentracije otopljene PAT neposredno uz površinu elektrode stalno zadovoljena neka adsorpcijska ravnoteža, naprimjer Henryeva[4] ili Langmuirova[8]. Zbog kompliciranosti diferencijalnih jednadžbi koje treba riješiti, ovom se metodom ne mogu opisati reverzibilne adsorpcije koje slijede neku složeniju adsorpcijsku ravnotežu, naprimjer Frumkinovu, ali modeli iz ove grupe najtočnije opisuju difuzijom kontroliranu adsorpciju i imaju najširu primjenu. Glavni njihov nedostatak sastoji se u pretpostavci o stalnom zadovoljavanju adsorpcijske ravnoteže jer je poznato da se tokom svog odvijanja svaka kemijska reakcija više ili manje otklanja od ravnotežnog stanja.

Digitized by Google

Svrha je ovog rada da izloži novi model difuzijom kontrolirane adsorpcije koja slijedi Henryevu izotermu. Pri izradi modela koristit će se pretpostavke da je elektroda planarna, da je tokom odvijanja procesa adsorpcije sistem malo pomaknut izvan ravnoteže i da je koncentracija otopljenih PAT tik uz površinu elektrode, funkcija vremena. Time se otklanjaju svi glavni nedostaci do sada objavljenih modela. Zbog kompliciranih diferencijalnih jednadžbi, model se ne može razviti za složeniju adsorpcijsku ravnotežu od Henryeve i to mu je glavni nedostatak, ali se pomoću Henryeve ravnoteže mogu aproksimirati svi adsorpcijski procesi ako je koncentracija površinski aktivnih tvari jako mala (kao kod istraživanja tragova PAT u prirodnim vodama).

TEORIJA

Difuzijom kontrolirana adsorpcija na planarnu elektrodu može se opisati sistemom diferencijalnih jednadžbi:

$$\frac{\partial c_{PAT}}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c_{PAT}}{\partial x^2} \tag{1}$$

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_A\, c_{PAT}(0) - k_D\,\Gamma \tag{2}$$

uz rubne i granične uvijete:

$$t=0,\quad x\geqslant 0\ :\quad c_{PAT}=c^*_{PAT}$$

$$\Gamma = 0$$

$$t>0,\quad x\to\infty\ :\quad c_{PAT}\to c^*_{PAT}$$

$$x=0\ :\quad D\left(\frac{\partial c_{PAT}}{\partial x}\right)_{x=0} = k_D\,(K\,c_{PAT}(0)-\Gamma)$$

(značenje simbola navedeno je u dodatku).

Metodom Laplaceove transformacije prvu jednadžbu se pretvara u diferencijalnu jednadžbu drugog reda po x čije je rješenje, uz zadane uvijete, slijedeće:

$$\mathscr{L}\,c_{PAT}(0) = \frac{n\,\mathscr{L}\,\Gamma}{s^{1/2}+m} + \frac{c^*_{PAT}}{s^{1/2}(s^{1/2}+m)} \tag{3}$$

gdje su: $n = k_D/D^{1/2}$, $m = k_A/D^{1/2}$ i s — transformacijska variabla.

Transformacijom druge jednadžbe dobivamo:

$$s\,\mathscr{L}\,\Gamma = k_A\,\mathscr{L}\,c_{PAT}(0) - k_D\,\mathscr{L}\,\Gamma \tag{4}$$

Uvrštavanjem jednadžbe (3) i (4) dobijemo izraz za $\mathscr{L}\,\Gamma$:

$$\mathscr{L}\,\Gamma = \frac{k_A\,c^*_{PAT}}{s^2 + \frac{k_A}{D^{1/2}}\,s^{3/2} + k_D}\,. \tag{5}$$

Digitized by Google

Inverznom Laplaceovom transformacijom jednadžbe (5) dobijamo rješenje za takozvanu Γ/t krivulju, tj. za ovisnost pokrivenosti elektrode adsorbiranom površinski aktivnom tvari o vremenu, koncentraciji otopljene PAT i brzinama adsorpcije i desorpcije ako je elektroda planarna, a adsorpcija slijedi Henryevu izotermu:

$$\Gamma = K c^*_{\mathrm{PAT}} + \frac{c^*_{\mathrm{PAT}}}{\left(\frac{1}{D} - \frac{4}{k_{\mathrm{A}} K}\right)^{1/2}} \left\{ \frac{\exp(y_1^2 t)}{y_1} \operatorname{erfc}(y_1 t^{1/2}) - \frac{\exp(y_2^2 t)}{y_2} \operatorname{erfc}(y_2 t^{1/2}) \right\} \qquad (6)$$

gdc je:

$$y_1 = \frac{k_{\mathrm{A}}}{2 D^{1/2}} + \frac{1}{2}\left[\frac{1}{D}(k_{\mathrm{A}}^2 - 4 k_{\mathrm{D}} D)\right]^{1/2}$$

$$y_2 = \frac{k_{\mathrm{A}}}{2 D^{1/2}} - \frac{1}{2}\left[\frac{1}{D}(k_{\mathrm{A}}^2 - 4 k_{\mathrm{D}} D)\right]^{1/2}$$

$$K = k_{\mathrm{A}}/k_{\mathrm{D}}.$$

Jednadžba (6) vrijedi u području $k_{\mathrm{A}} K \geqslant 4D$.

REZULTATI I DISKUSIJA

Jednadžba (6) ima dvije granične vrijednosti: $\lim_{t\to\infty} \Gamma = K c^*_{\mathrm{PAT}} = \Gamma_{\mathrm{R}}$ i $\lim_{t\to 0} \Gamma = 0$. Vrijednost Γ_{R} je maksimalna vrijednost površinski aktivne tvari koja se može adsorbirati na neku površinu ako adsorpcija slijedi Henryevu izotermu (tj. ako je površina dovoljno velika, a koncentracija otopljene PAT dovoljno mala da ne dolazi do zasićenja površine). Ako se prati zavisnost $\Gamma_0\, c^*_{\mathrm{PAT}}$ dobije se pravac sa nagibom K za $t\to\infty$ i sa nagibom manjom od K za svako drugo vrijeme manje od $t\to\infty$. U semilogaritamskom prikazu ovaj se efekt manifestira kao pomak paralelnih pravaca u smjeru većih koncentracija otopljenih PAT. Pomak je to veći što je vrijeme trajanja adsorpcije kraće.

Na slici 1a prikazane su Γ/t krivulje za razne vrijednosti konstanti brzina adsorpcije i desorpcije ako se konstanta ravnoteže ne mijenja ($K = 1$). Za usporedbu je prikazano (krivulja 4) i numeričko rješenje jednadžbe Delahaya i Trachtenberga[4] za Γ/t krivulju u slučaju kada adsorpcija stalno zadovoljava Henryevu ravnotežu. Ta jednadžba glasi:

$$\Gamma = K c^*_{\mathrm{PAT}} \{1 - \exp(Dt/K^2) \operatorname{erfc}(D^{1/2} t^{1/2} K^{-1})\}. \qquad (7)$$

Na slici 1b uspoređena su numerička rješenja jednadžbi (6) i (7) za vrijednost konstante ravnoteže $K = 0{,}1$ ($k_{\mathrm{D}} = 10^{-3}\ \mathrm{s}^{-1}$, $k_{\mathrm{A}} = 10^{-4}\ \mathrm{cm\ s}^{-1}$).

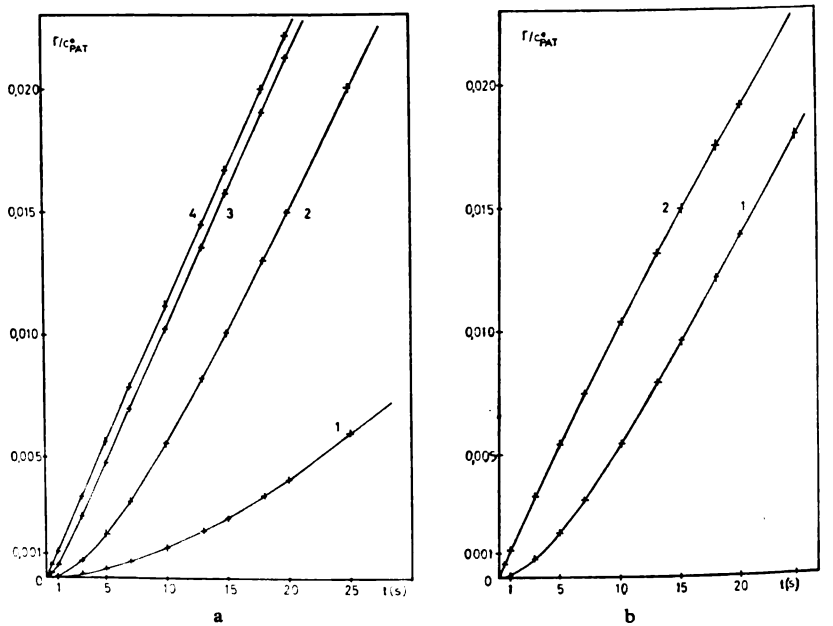
Na ovim se slikama mogu uočiti slijedeće činjenice:

a) Ravnotežna jednadžba (7) granični je slučaj jednadžbe (6). Uz vrijednost konstante ravnoteže $K = 1$, jednadžba (6) teži k jednadžbi (7) za $k_{\mathrm{D}} + k_{\mathrm{A}} \geqslant 0{,}1$.

b) Utjecaj kinetike na Γ/t krivulju obrnuto je proporcionalan vrijednosti konstanti brzina adsorpcije i desorpcije i vremenu trajanja adsorpcije. Poslije

Digitized by Google

znatnog odstupanja u prvih par sekundi, kinetička Γ/t krivulje poprima oblik ravnotežne krivulje, ali joj se ne približava, nego teče s njom paralelno, pomaknuto u smijeru većih vremena ovisno o vrijednosti konstanti brzina adsorpcije i desorpcije.



Slika 1 Figure

a) Uspodedba numeričkih rješenja jednadžbe (6) (krivulje 1, 2 i 3)
a) Comparison of numerical solutions of eq. (6) (curves 1, 2 and 3)

1 — $K = 1$ cm, $k_A = 10^{-5}$ cm s^{-1}, $k_D = 10^{-5}$ s^{-1}, $D = 10^{-6}$ cm^2 s^{-1}

2 — $K = 1$ cm, $k_A = 10^{-4}$ cm s^{-1}, $k_D = 10^{-4}$ s^{-1}, $D = 10^{-6}$ cm^2 s^{-1}

3 — $K = 1$ cm, $k_A = 10^{-3}$ cm s^{-1}, $k_D = 10^{-3}$ s^{-1}, $D = 10^{-6}$ cm^2 s^{-1}

4 — $K = 1$ cm, $D = 10^{-6}$ cm^2 s^{-1}

b) Usporedba numeričkih rješenja jednadžbi (6) i (7)
b) Comparison of numerical solutions of eqs (6) and (7)

1 — $K = 0{,}1$ cm, $k_A = 10^{-4}$ cm s^{-1}, $k_D = 10^{-3}$ s^{-3}, $D = 10^{-6}$ cm^2 s^{-1}

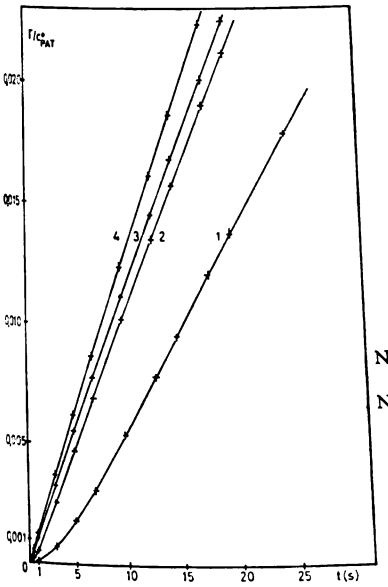
2 — $K = 0{,}1$ cm, $D = 10^{-6}$ cm^2 s^{-1}

c) Karakteristična S-forma Γ/t krivulje govori o znatnom utjecaju kinetike adsorpcije na stvaranje adsorbiranog filma na površini elektrode. Snimaju li se Γ/t krivuje u području u kojem vrijedi Henryeva izoterma, na osnovu njihove forme mogu se donositi zaključci o brzini i reverzibilnosti procesa adsorpcije.

Na slici 2 prikazane su Γ/t krivulje sa različitim vrijednostima konstanti ravnoteže, ali sa stalnom vrijednošću konstante brzine desorpcije ($k_H = 10^{-3}$ s^{-1}).

Digitized by Google

Uočljivo je da se kinetički efekt gubi kad vrijednost konstante brzine adsorpcije postane jednaka ili veća od 0,1 cm s^{-1}.



Slika 2 Figure

Numerička rješenja jednadžbe (6) za razne vrijednosti konstante apsorpcijske ravnoteže
Numerical solutions of eq. (6) for different values of the adsorption equilibrium constant

1 — $K = 0{,}1$ cm, $k_A = 10^{-4}$ cm s^{-1}
2 — $K = 1$ cm, $k_A = 10^{-3}$ cm s^{-1}
3 — $K = 10$ cm, $k_A = 10^{-2}$ cm s^{-1}
4 — $K = 100$ cm, $k_A = 10^{-1}$ cm s^{-1}
($k_D = 10^{-3}$ s^{-1}, $D = 10^{-6}$ cm^2 s^{-1} za sve četiri krivulje — for all four curves)

Na kraju možemo zaključiti da se jednadžbom (6) opisuju difuzijom kontrolirani adsorpcijski procesi na planarnoj elektrodi u koncentracijskom području u kojem vrijedi Henryeva izoterma. Male vrijednosti konstanti brzina adsorpcije i desorpcije znatno utječu na oblik Γ/t krivulja, a za veće vrijednosti ovih konstanti rješenje jednadžbe (6) teži ka rješenju granične jednadžbe (7) opisane u literaturi[7].

Ovaj rad je financirao SIZ za znanstveni rad SR Hrvatske. Zahvaljujemo se Dr Boženi Ćosović, Dr Zlati Kozarac i Dr Damiru Krznariću na pomoći koju su nam pružili tokom izrade ovog rada.

DODATAK — APPENDIX

Značenje simbola upotrebljenih u izvodu jednadžbe (6)
Notation of symbols used in derivation of eq. (6)

x, t — prostorna i vremenska varijabla — space and time variables
c^*_{PAT} — koncentracija površinski aktivnih tvari u masi otopine — concentration of surface-active substance (SAS) in solution
$c_{PAT}(0)$ — koncentracija PAT uz površinu elektrode ($x = 0$) — concentration of SAS near the electrode ($x = 0$)
Γ — koncentracija PAT adsorbiranih na površini elektrode — concentration of SAS adsorbed on the electrode surface
k_A, k_D — konstante brzine adsorpcije i desorpcije — rate constants of adsorption and desorption
K — konstanta ravnoteže Henryeve izoterme — equilibrium constant of the Henry isotherm
D — koeficijenat difuzije — diffusion coefficient

Digitized by Google

SYMMARY

DIFFUSION-CONTROLLED ADSORPTION

MILIVOJ LOVRIĆ* and ŠEBOJKA KOMORSKY-LOVRIĆ

**Institute „Ruđer Bošković", P. O. Box 1016, YU-41001 Zagreb, and OUR „Ljekarne", YU-41000 Zagreb*

A new model is developed for the diffusion-controlled adsorption at a planar electrode in the concentration range in which Henry's isotherm is valid. The model is based on the differential equations (1) and (2). The solution (eq. 6) is compared with the equation for reversible adsorption (7) known from literature[7] (curves 4 on Fig. 1a and 2 on Fig. 1b). The influence of the kinetics of adsorption on the Γ/t curves can be seen in Figs 1a, 1b and 2. There is an inverse proportionality between the kinetic influence and the values of the adsorption and desorption rate constants and the time of adsorption. The kinetic Γ/t curves are S shaped. Equation (7) is the limiting case of eq. (6).

(Received 2 October 1980

LITERATURA

1. H. Jehring, *„Elektrosorptionsanalyse mit der Wechselstrom-Polarographie"*, Akademie-Verlag, Berlin 1974
2. J. Kuta, *Rev. Polarog. (Kyoto)*, **11,** 62 (1963)
3. J. Koryta, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **18,** 206 (1953)
4. R. Guidelli, M. R. Monacelli, *J. Electroanal. Chem.*, **89,** 261 (1978)
5. S. L. Philips, *Ibid.*, **12,** 150 (1966)
6. J. Weber, J. Koutecky, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **25,** 2993 (1960)
7. P. Delahay, I. Trachtenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79,** 2355 (1957); **80,** 2094 (1958)
8. W. H. Reinmuth, *J. Phys. Chem.*, **65,** 473 (1961).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (4) 99—106 (1981)

GHDB-718

547.829 : 661.78 : 543.42

Original scientific paper

СПЕКТРИ ЛУМИНЕСЦЕНЦИЈЕ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА МАНГАН(II) ХЛОРИДА СА ПАПАВЕРИН ХИДРОХЛОРИДОМ У ЧВРСТОМ СТАЊУ

ИЛИЈА Ђ. БУРИЋ, АЛЕКСАНДАР Ђ. АЛЕКСИЋ, КСЕНИЈА Р. ВЕЛАШЕВИЋ и БОШКО Ј. ДРАШКОВИЋ

Завод за физику Фармацеутског факултета, П. йр. 146, 11001 *Беоīрад*

(Примљено 26. децембра 1980)

Добивена су два типа комплекса манган(II) хлорида са папаверин хидрохлоридом који се јасно разликују по емисионом спектру луминесценције. Спектар једног је у зеленом, а другог у црвеном делу спектра. Применом теорије кристалног поља, на ексцитационе спектре комплекса са зеленом луминесценцијом, утврђено је да садржи комплексни анјон $[MnCl_4]^{2-}$ тетраедарске симетрије. На исти начин утврђено је да лиганди другог комплекса не дају октаедарско кристално поље. Изучавана је зависност емисионих спектара луминесценције тетраедарског комплекса од температуре и одређене су једначине потенцијалне енергије основног и побуђеног стања у зависности од једне конфигурационе координате.

Тетраедарски и октаедарски комплекси Mn(II) припадају Вернеровом типу комплекса[1] и састоје се од комплексног анјона $[MnL_m]^{n-}$ и органског катјона R^+. У претходним радовима[2–10] изучавали смо комплексе у којима су R^+: тетраалкиламонијум, пиридинијум, моно- и диалкилпиридиниjум, пиперидиниjум и моно- и диалкилпиперидиниjум, а L - јони хлора и брома. У свим случајевима то су били комплекси који постоје у чврстом стању. Са истим органским катјоном и лигандима добијени су и тетраедарски и октаедарски комплекси. Тетраедарски комплекси имали су емисионе спектре у зеленом, а октаедарски у црвеном делу спектра.

У овом раду испитивали смо комплекс, са релативно великим органским катјоном $(C_{20}H_{21}N)^+$, који има луминесцентна својства[11], а са циљем да утврдимо утицај величине катјона на структуру комплексног анјона.

И тетраедарски и октаедарски распоред лиганада дају кубно кристално поље, па смо, за изучавање положаја трака у ексцитационом спектру, на $3d^5$ електронску конфигурацију Mn(II) применили Теорију кристалног поља (ТКП). Закључке о структтри изводили смо на основу слагања експерименталних и теоријских вредности.

Модел конфигурационих кривих (МКК)[17] применили смо у изучавању емисионих спектара луминесценције јер се у оквиру њега дефинишу параметри траке емисионог спектра којима се оне могу да упоређују и пружа се могућност одређивања функционалне зависности потенцијалне енергије основног и побуђеног стања од једне конфигурационе координате. Исправност до-

Digitized by Google

бијених резултата потврђује се слагањем теоријске и експерименталне вредности положаја максимума ексцитационе траке најниже енергије.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

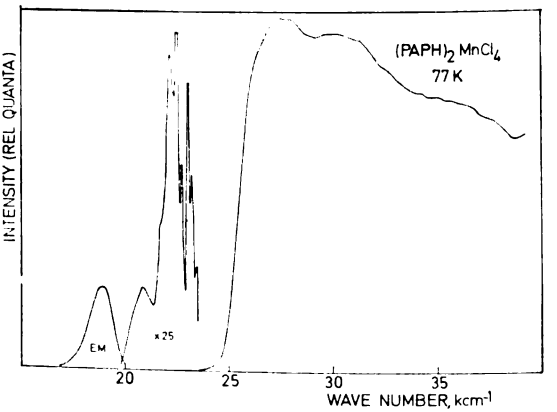
Једињења су добивена на раније описан начин[11]. Стехиометријски однос између папаверин хидрохлорида (PAPHCl) и $MnCl_2$ био је 2:1 код једињења са зеленом луминесценцијом па је оно скраћено означено са $(PAPH)_2[MnCl_4]$. Код другог једињења, означеног са $PAPHCl \cdot MnCl_2$, није утврђен стехиометријски однос.

Добијање ексцитационих и емисионих спектара луминесценције, њихово кориговање и аутоматска обрада описани су раније[7,10,12,13].

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

1. *Ексцитациони спектри*

1.1. $(PAPH)_2[MnCl_4]$. На слици 1 приказан је ексцитациони спектар овог комплекса, а у таблици I резултати аутоматске анализе: положаји максимума трака ($\tilde{\nu}_m$), полуширине (L) и релативни интензитети (I_r) трака. Само траке малог интензитета побуђивања, које леже у области од 20 000 до 24 000 cm^{-1}, припадају d—d прелазима Mn(II), док траке изнад 25 000 cm^{-1} на-



Слика 1 Figure

Емисиони и ексцитациони спектар луминесценције.

Emission and excitation luminescence spectra.

стају суперпозицијом трака Mn(II) и трака папаверинијум јона ($PAPH^+$) чији је интензитет побуђивања знатно већи. Оправдано је сматрати да овај део спектра није настао простим сабирањем већ да је последица интеракција електронских стања Mn(II) и $PAPH^+$, јер се енергија побуђивања са $PAPH^+$ преноси на Mn(II) где се одвија процес емисионе релаксације. То свакако

Digitized by Google

утиче и на карактеристике трака Mn(II) које добијају нека „позајмљена" својства. Поред тога и аутоматска анализа, која је нумерички а не „природан" процес, мање је поуздана у овој области где нема јасно изражених максимума и превојних тачака. Ипак, могуће је било означити траке $^4A_1$, $^4E(^4G)$ и $^4E(^4D)$ на основу којих[15] се одређују Ракаови параметри B и C. На основу добивених вредности ових параметара (таб. I), а применом Методе слабог поља[14] ТКП, одредили смо теоријски положај ($\tilde{\nu}_1$) секстет — квартетних прелаза Mn(II) у кубном кристалном пољу и вредност параметра јачине кристалног поља Dq (таб. I).

ТАБЛИЦА I TABLE

Ексцитациони спектар $(PAPH)_2MnCl_4$ *на* 77 K
Excitation spectra of $(PAPH)_2MnCl_4$ *at* 77 K

Стање State	$\tilde{\nu}_m$ cm^{-1}	L, cm^{-1}	I_r, r. j.	$\tilde{\nu}_1$ cm^{-1}
$^4T_1(^4G)$	20 890	1 250	1,4	21 150
$^4T_2(^4G)$	21 800	350	1,4	22 500
	22 190	370	5,4	
	22 520	220	5,7	
	22 750	130	2,9	
$^4A_1$, $^4E(^4G)$	23 050	180	3,3	23 050
	23 220	200	2,1	
	23 470	240	1,0	
	22 750	130	2,9	
$^4T_2(^4D)$	25 910	1 270	97,7	26 150
$^4E(^4D)$	26 800	1 500	96,5	26 830
$^4T_1(^4P)$	27 880	2 150	100	30 200
$^4A_2(^4F)$				36 590
	36 520	3 600	39,8	
$^4T_1(^4F)$				36 900
$^4T_2(^4F)$	37 820	1 780	40,9	37 950
Неозначена	29 680	2 190	45,0	
Unassigned	30 940	4 300	50,9	
	31 250	880	4,1	
	33 170	6 950	97,8	
	35 100	2 260	22,3	
	37 760	3 600	6,8	
	39 990	3 220	96,8	
Параметри у cm^{-1}			B	540
Parameters in cm^{-1}			C	3 530
			Dq	400

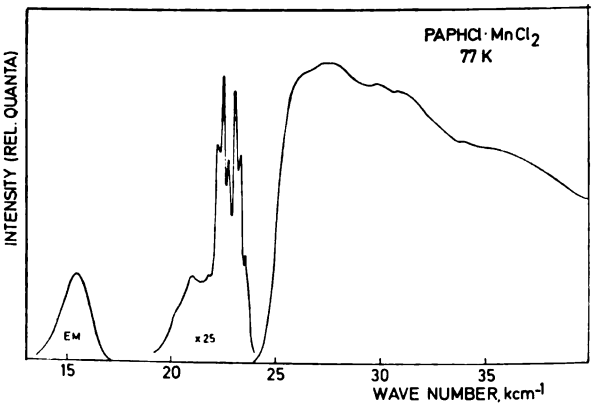
r. j. релативне јединице
arbitrary units

Добро слагање експерименталних и теоријских вредности положаја трака, вредност параметра Dq и Стоксово померање (Ф) од $\approx 2\,000$ cm^{-1} потврђују претпоставку да је у овом једињењу центар луминесценције Mn(II) у тетраедарском комплексном анјону $[MnCl_4]^{2-}$. Фина структура $^4T_2(^4G)$ и

Digitized by Google

$^4A_1$, $^4E(^4G)$ трака и нешто већа Dq вредност указују на присуство финијих механизама који нису обухваћени Моделом слабог кристалног поља.

1.2. $PAPHCl \cdot MnCl_2$. На сл. 2 приказан је ексцитациони спектар овог једињења, а у таб. II резултати аутоматске анализе, параметри B, C и Dq и теоријске вредности положаја трака.



Слика 2 Figure

Емисиони и ексцитациони спектар луминесценције.

Emission and excitation luminescence spectra.

Испитивано једињење реално постоји иако није утврђен очекивани стехиометријски однос (1:1) јер су параметри ексцитационог и емисионог спектра исти у свим случајевима у којима су спектри одређивани. Ексцитациони спектар не зависи од таласне дужине емисије. За све добивене узорке резултати мерења су репродуктивни.

Са циљем да утврдимо да ли ово једињење садржи Mn(II) у октаедарској координацији, на шта указује емисиони спектар луминесценције, претпоставили смо i) да је ексцитациони спектар овог једињења суперпозиција ексцитационих спектара Mn(II) у октаедарском кристалном пољу и $PAPH^+$ и ii) да гаусијани, добивени аутоматском анализом, реално постоје тј. да нема лажних трака.

На основу добивених резултата могуће је закључити да ово једињење не садржи Mn(II) у октаедарском окружењу јонима хлора јер је i) јачина кристалног поља, изражена параметром Dq, мања од очекиване[6,7], ii) растојање између максимума $^4T_{1g}(^3G)$ и $^4T_{2g}(^4G)$ мање је од очекиваног и утврђеног код других октаедарских комплекса[6,7] и iii) Стоксово померање (таб. III) неуобичајено велико и није карактеристично за октаедарске комплексе Mn(II)[6,7,16].

Digitized by Google

ТАБЛИЦА II TABLE

Ексцитациони спектар PAPHCl · $MnCl_2$ *на* 77 K
Excitation spectra of PAPHCl · $MnCl_2$ *at* 77 K

Стање State	$\tilde{\nu}_m$ cm^{-1}	L, cm^{-1}	I_r, r, j.	$\tilde{\nu}_1$ cm^{-1}
$^4T_1$ (^4G)	20 180	1 530	0,5	20 500
	21 140	1 340	1,7	
	21 780	1 370	0,8	
$^4T_{2g}$ (^4G)	21 990	310	0,7	22 500
	22 270	270	4,4	
	22 530	220	5,6	
	22 780	650	4,2	
$^4A_{1g}$ ^4E_g (^4G)	23 090	230	6,0	23 340
	23 340	200	3,9	
	23 600	280	1,6	
	23 620	650	0,6	
$^4T_{2g}$ (^4D)	26 870	1 310	119	26 800
$^4E_{1g}$ (^4D)	27 780	1 280	84,9	27 780
$^4T_{1g}$ (^4P)	29 990	1 200	84,9	30 700
	30 900	1 280	100	
	31 850	1 340	101	
$^4A_{2g}$ (^4F)				37 750
Неозначено	25 710	1 400	140	
Unassigned	28 850	1 790	133	
	32 820	1 290	86,1	
	33 680	1 250	71,1	
	34 490	1 320	59,9	
	35 400	1 700	62,0	
	36 780	2 560	81,9	
	39 470	3 670	90,4	
Параметри у cm^{-1}			B	630
Parameters in cm^{-1}			C	3 400
			Dq	500

r. j. релативне јединице
arbitrary units

2. *Емисиони спектри*

Емисиони спектри луминесценције испитиваних једињења састоје се само од једне траке (сл. 1 и 2). Карактеристични параметри ових трака дати су у таблици III. Начин њиховог одређивања описан је раније[2,3,8]. Стоксово померање на собној температури није одређено јер под тим условима нису могли да се одреде ексцитациони спектри, односно положај $^4T_{1(g)}$ (^4G) траке.

3. *Конфигурационе криве*

Зависност потенцијалне енергије основног (U_g) и првог побуђеног (U_e) стања од једне конфигурационе координате (r) одређена је само за $(PAPH)_2$-$MnCl_4$. Код овог су једињења промене интензитета (I) и полуширине (L) емисионих трака, са променом температуре, репродуктивне (сл. 3 и 4). При-

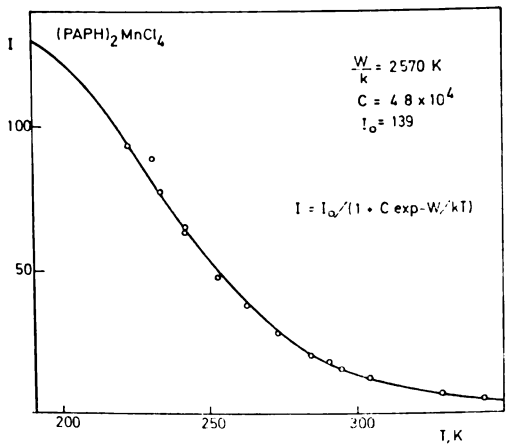
Digitized by Google

ТАБЛИЦА III TABLE

Параметри емисионих спектара луминесценције

Parameters of emission luminescence spectra

Параметри Parameter$_1$	$(PAPH)_2\,MnCl_4$		$PAPHCl \cdot MnCl_2$	
	77 K	293 K	77 K	293 K
$\tilde{\nu}_m$ cm^{-1}	18 850	19 150	15 450	15 750
$\tilde{\nu}_0$ cm^{-1}	18 800	18 950	15 350	15 600
$-\alpha$, 10^{-2} cm^2	3,95	1,46	2,23	1,20
m, 10^{-3} cm	9,52	5,91	5,96	5,57
L, cm^{-1}	1 750	2 180	1 660	2 210
Φ, cm^{-1}	2 040	—	5 390	—



Слика 3 Figure

Температурска зависност интензитета луминесценције.

Temperature dependence of luminescence intensity.

меном МКК, на раније описан начин[8,10], одредили смо све потребне константе (таб. IV) којим се дефинишу конфигурационе криве основног (1) и побуђеног (2) стања:

$$U_g = \frac{1}{2} K_g r^2 \tag{1}$$

и

$$U_e = U_0 + \frac{1}{2} K_e (r - r_0)^2. \tag{2}$$

Положај максимума ексцитационе траке најниже енергије, израчунат према МКК, (таб. IV) разликује се од експериментално одређеног (таб. I) за 330 cm^{-1} (1,6%). Како је ова разлика много мања од полуширине ове траке

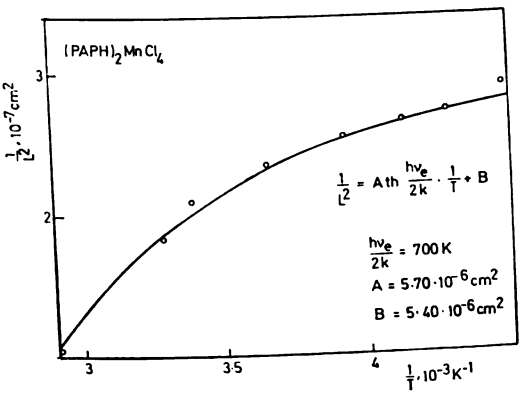
Digitized by Google

ТАБЛИЦА IV TABLE

Резултати добивени применом МКК

Results obtained using MCC

Константе Constants	Вредности Values	Јединице Units
$\tilde{\nu}_0$	1,880	10^6 m^{-1}
W	3,54	10^{-20} J
$h\nu_e$	1,75	10^{-20} J
ν_e	2,64	10^{13} Hz
α/m	−2,51	10^{-7} m
X	3,30	
U_0	4,15	10^{-19} J
$(K_g r_0^2)/2$	4,14	10^{-20} J
K_e/K_g	0,162	
K_e	4,46	10^3 J m^{-2}
K_g	3,98	10^4 J m^{-2}
ν_g	6,55	10^{13} Hz
r_0	1,44	10^{-12} m
r_1	4,75	10^{-12} m
$\tilde{\nu}_m$ изр., calc.	2,122	10^6 m^{-1}



Слика 4 Figure

Температурска зависност полуширина емисионе траке луминесценције.

Temperature dependence of emission luminescence band half-width.

(таб. I) ово слагање се може оценити као доста добро. То потврђује да МКК, у овом случају, добро описује механизам настајања емисионог спектра.

Digitized by Google

SUMMARY

LUMINESCENCE SPECTRA AND STRUCTURE OF COMPLEXES OF MANGANESE(II) CHLORIDE WITH PAPAVERINE HYDROCHLORIDE IN THE SOLID STATE

ILIJA Đ. BURIĆ, ALEKSANDAR Đ. ALEKSIĆ, KSENIJA R. VELAŠEVIĆ and BOŠKO J. DRAŠKOVIĆ

Department of Physics, Faculty of Pharmacy, Belgrade University, P. O. Box 146, YU-11001 Belgrade

Two different compounds of manganese(II) chloride with papaverine hydrochloride were prepared. They clearly differ in the emission liminescence spectra. The emission of one is in the green, and of the second in the red region of the spectrum. Considering both the results of an application of the crystal field theory, and the experimental data, it was found that the compound with green luminescence contains the complex anion $[MnCl_4]^{2-}$ of tetrahedral symmetry, whereas the ligands of the second complex do not form an octahedral crystal field. The dependence of the emission luminescence spectral parameters on temperature was examined and the equations of the configurational coordinate diagram were determined.

(Received 26 December 1980)

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Basolo, R. C. Johnson, „*Coordination Chemistry*", W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park, California 1964, p. 81
2. I. Burić, K. Nikolić, A. Aleksić, *Phys. Status Solidi b*, **64** 581 (1974)
3. I. Burić, K. Nikolić, A. Aleksić, *Fizika*, **6**, 165 (1974)
4. I. Burić, K. Velašević, A. Aleksić, B. Drašković, *Fizika*, **8**, *Suppl. 8*, 11 (1976)
5. I. Burić, K. Nikolić, A. Aleksić, *Czech. J. Phys.*, **B 27**, 224 (1977)
6. I. Burić, K. Nikolić, A. Aleksić, *Ibid.*, **B 27**, 583 (1977)
7. I. Burić, K. Nikolić, A. Aleksić, *Bull. Soc. chim.* Beograd, **43**, 25 (1978)
8. I. Burić, K. Nikolić, A. Aleksić, *Ibid.*, **44**, 325 (1979)
9. B. Drašković, I. Burić, K. Nikolić, *Fizika*, **10**, 179 (1978)
10. M. Larignon, H. Payen de la Garanderie, A. Aleksić, K. Nikolić, I. Burić, *Ibid.*, **11**, 77 (1979)
11. K. Velašević, S. Šljivić, K. Nikolić, *Compt. rend.*, **257**, 325 (1963)
12. И. Бурић, К. Николић, А. Алексић, VI *Конгрес мат. физ. и астр. Југославије, Билтен* I, p. 32—34.
13. И. Славић, А. Алексић, И. Бурић, *Саопштење на* 5. *Југословенском симпозијуму о физици кондензиране материје, Сарајево*, 1976. Кратак садржај саопћења, p. 11.
14. L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1004 (1955)
15. K. Bingham, S. Parke, *Phys. Chem. Glasses*, **6**, 224 (1965)
16. C. Furlani, E. Cervone, P. Cancellieri, *Atti Accad. Nazl. Lincci, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat.*, **37**, 446 (1964)
17. Д. Кири, „*Люминесценция кристаллов*", ИЛ, Москва 1961, стр. 40—70.

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (4) 107—112 (1981)

GHDB-719

678.744 : 66.095.262.3

Original scientific paper

UTJECAJ VRSTE DISPERGATORA I INTENZITETA MIJEŠANJA REAKCIJSKE SMJESE NA SUSPENZIJSKU POLIMERIZACIJU VINILACETATA

JASENKA JELENČIĆ i MLADEN BRAVAR

Institut kemijskog inženjerstva, Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Savska c. 16, 41000 Zagreb

(Primljeno 27. septembra 1980; revidirano 8. decembra 1980)

Izvršen je niz polimerizacija vinilacetata u suspenziji kod istog omjera monomera i vode. Dispergator su bili različiti tipovi poli(vinilalkohola). Omjer svih komponenata u reakcijskoj smjesi bio je konstantan. Proučen je utjecaj intenziteta miješanja reakcijske smjese, a prvenstveno vrste poli(vinilalkohola) na tok suspenzijske polimerizacije, na veličinu i kvalitetu dobivenih perli, te na granični viskozitetni broj dobivenih poli(vinilacetata). Primijećeno je da je granični viskozitetni broj to manji što je veća brzina miješanja reakcijske smjese. Slično vrijedi i za veličinu perli, jer što je veći broj okretaja mješalice, dobivene su sitnije čestice. Vrsta upotrijebljenog poli(vinilalkohola) utječe na veličinu perli poli(vinilacetata). Isto tako se granični viskozitetni broj mijenja s vrstom upotrijebljenog poli(vinilalkohola).

Radovi na suspenzijskoj polimerizaciji vinilacetata su malobrojni i većina se podataka nalazi u starijoj, patentnoj literaturi, kojoj manjka potpunost u pogledu podataka o provedbi procesa, a produkt je većinom vrlo slabo karakteriziran.

Pri jednokratnim diskontinuiranim postupcima obično se postiže svega 90%-tno iskorištenje na perlpolimerizatu. Uzročnik tome je proces emulzijske polimerizacije, koji se neželjeno i paralelno sa suspenzijskom polimerizacijom, zbiva u većoj ili manjoj mjeri zbog topljivosti monomera vinilacetata u vodi. Zaštitni koloid, a i drugi faktori, potpomažu emulzijsku polimerizaciju. Pri završetku suspenzijske polimerizacije dobivene perle polimera ispiru se vodom, kako se pri sušenju ne bi, zbog prisustva zaštitnog koloida slijepile. Pri ispiranju se najveći dio stvorenog emulzijskog poli(vinilacetata) emulgira u vodi za ispiranje produkta i tako ukloni. Uklanjanje emulzijskog poli(vinilacetata), također je neophodno žele li se dobiti sipke i odijeljene perle suspenzijskog poli(vinilacetata)[1].

Tok suspenzijske polimerizacije obuhvaća tri faze. Prva faza predstavlja period inhibicije, u toku kojega se stvara samo mala količina polimera. U ovoj fazi kapljice monomera sudaraju se i slijepljuju, ali se mehaničkim miješanjem mogu ponovo razdvojiti. U drugoj fazi, u vrlo kratkim vremenskim intervalima nastaju makromolekule, koje postaju sve viskoznije i ljepljivije. Miješanjem se teško razdvajaju, pa dodatak zaštitnog koloida spriječava nastajanje velikih aglomerata čestica. U trećoj fazi suspendirane kuglice postaju sve čvršće zbog povišenja temperature, pa se sudaranjem ne mogu više slijepiti.

Intenzitet miješanja je, prema tome, jedan od najvažnijih uvjeta za održavanje suspenzije, ono omogućuje efikasno odvođenje topline, spriječava taloženje

Digitized by Google

produkta na stijenke reaktora, te utječe na molekulsku masu polimera, a osobito na veličinu polimernih čestica.

Empirijsku jednadžbu za veličinu perli dali su Hopff i suradnici[2-4]:

$$\log L_0 = a_n{}_D + b_n \log n + b_D \log D + b_w \log N_w$$

gdje su: L_0 — veličina perli, (m), D — promjer reaktora, (m), N_w — viskozitet zaštitnog koloida, (Pa s), n — broj okretaja, (s^{-1}) i a, b — konstante.

Oni su proveli niz laboratorijskih pokusa pri kojima su proučene suspenzijske polimerizacije metilmetakrilata, stirena i vinilacetata. U tim radovima nisu prikazane krivulje raspodjele veličina perli poli(vinilacetata) i utjecaj raznih parametara na njihovu veličinu.

U ranijem radu[1] odredili smo utjecaj brzine miješanja od 6,0—6,67 okretaja u sekundi na suspenzijsku polimerizaciju vinilacetata, u drugom radu[5] određen je utjecaj različite količine inicijatora od $0{,}20 \cdot 10^{-3}$ do $1{,}75 \cdot 10^{-3}$ kg na dobiveni perlpolimerizat.

U posljednjem radu[6] znatno je prošireno područje brzina miješanja, tj. one su se kretale od 0,33—8,50 okretaja u sekundi. Osim toga, korištene su tri različite vrste inicijatora, dok je prije polimerizacija provođena samo uz dodatak dibenzoilperoksida kao inicijatora. U ovom radu područje brzina miješanja bilo je od 0,33—5,67 okretaja u sekundi, a kao zaštitni koloid korištene su različite vrste poli(vinilalkohola).

EKSPERIMENTALNI DIO

Proveden je niz suspenzijskih polimerizacija vinilacetata[7] uz različite vrste poli(vinilalkohola) i pri različitom intenzitetu miješanja reakcijske smjese. Upotrijebljeni poli(vinilalkoholi), Mowioli, firme Hoechst, su se razlikovali po viskoznosti 4%-tne otopine i po stupnju hidrolize, gdje prvi broj označava viskozitet 4%-tne otopine poli(vinilalkohola) u cP kod 20°, a drugi broj predstavlja stupanj hidrolize, u molarnim postocima, poli(vinilacetata) iz kojeg je dobiven poli(vinilalkohol). Reakcijska smjesa miješana je pri 0,33, 2,83 i 5,67 okretaja u sekundi.

TABLICA I TABLE

Upotrijebljeni poli(vinilalkoholi) pri suspenzijskoj polimerizaciji vinilacetata
Used poly(vinyl alcohols) in the suspension polymerization of vinylacetates

Oznaka PVA Type of PVA	Viskozitet 4*H*-tne otopine, cP Viscosity of 4% soln., cP	Stupanj, hidrolize mol % Degree of hydrolysis, mol %	Stupanj polimerizacije Degree of polymerization
PVA 4—88	4	87—89	350—450
PVA 18—88	18	87—89	
PVA 26—88	26	87—89	1700—1800
PVA 40—88	40	87—89	240—2500
PVA 4—98	4	98	500—600
PVA 10—98	10	98	
PVA 56—98	56	98	2400—2500

Sve polimerizacije provedene su u termostatiranom staklenom reaktoru na način opisan ranije[1,5,7]. Omjer monomera, vinilacetata i vodene faze bio je 1 : 2. Količina inicijatora diben-

Digitized by Google

zoilperoksida bila je uvijek konstantna i to 0,03% računato na monomer. Temperatura reakcije iznosila je 353,15 K. Reakcija polimerizacije trajala je 5 sati.

Dobiveni uzorci poli(vinilacetatnih) perli podvrgnuti su nakon sušenja granulometrijskoj analizi, upotrebom sita sa standardnim veličinama očica[8].

Uzorci poli(vinilacetata) karakterizirani su i s obzirom na njihov granični viskozitetni broj $[\eta]$, kg m^{-3}, priređivanjem otopina različite koncentracije u acetonu. Kapilarnim viskozimetrom po Ubbelohde-u ASTM D 2515, koji je imao konstantu $K = 0{,}00971$, određeni su viskozitetni brojevi pri 298,15 K za svaku otopinu.

REZULTATI I RASPRAVA

Granični viskozitetni brojevi dobivenih poli(vinilacetata) prikazani su u tablici II.

TABLICA II TABLE

Granični viskozitetni brojevi, $[\eta]$, kg m^{-3} *suspenzijski dobivenih poli(vinilacetata) uz različite zaštitne koloide, pri različitim intenzitetima miješanja reakcijske smjese*

Intrinsic viscosities, $[\eta]$, kg m^{-3}, *of suspension poly(vinyl acetates) obtained with different protective colloids and by various intensities of mixing of reaction mixture*

Broj okretaja mješalice, okr. s^{-1} Stirrer speed, rps	PVA 4—88	PVA 18—88	PVA 26—88	PVA 40—88	PVA 4—98	PVA 10—98	PVA 56—98
0,33	0,85	1,28	1,30	1,38	nije dobiven perlpolimerizat*		
2,83	0,51	0,75	0,80	1,01	nije dobiven perlpolimerizat		
5,67	0,15	0,65	0,75	0,85	nije dobiven perlpolimerizat		

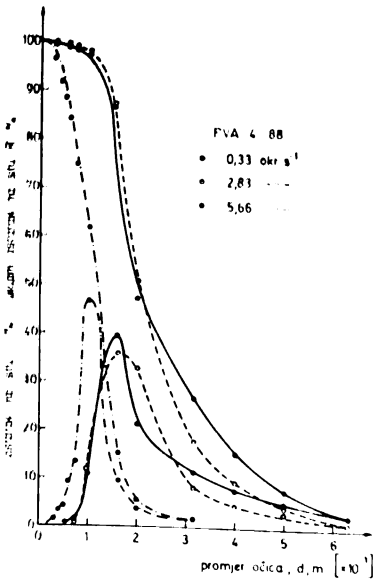
* Polymerizate in bead form not obtained

Kako se polimerizacija vodila do vrlo visokih konverzija, može se pretpostaviti da je došlo do reakcije prijenosa lanca s rastućeg polimernog radikala na terminirane polimere i da nastaju razgranati lanci poli(vinilacetata)[9]. U zadnjoj fazi polimerizacije kada je reakcijska masa vrlo viskozna, povećani broj okretaja mješalice omogućuje veći broj sudara specija, što dovodi do učestalije reakcije prijenosa lanca, tj. stvaraju se razgranatije molekule poli(vinilacetata) i smanjuje se granični viskozitetni broj. Granični viskozitetni broj poli(vinilacetata) niži je za razgranate nego za linearne poli(vinilacetate)[10–13]. Iz tablice II vidljivo je da je kod veće brzine miješanja manji granični viskozitetni broj bez obzira na upotrijebljeni poli(vinilalkohol). Upotrebom različitih poli(vinilalkohola) pri suspenzijskoj polimerizaciji dobivamo poli(vinilacetat) različitog viskozitetnog broja. Poli(vinilalkoholi) sa stupnjem hidrolize 88% dali su povoljne rezultate odnosno normalan perlpolimerizat, dok upotrebom poli(vinilalkohola) sa stupnjem hidrolize 98% nisu dobiveni normalni produkti. Granični viskozitetni broj je to manji što je veća brzina miješanja, ali i manji je što je manji viskozitet otopine upotrijebljenog poli(vinilalkohola).

Sitenom analizom, perle poli(vinilacetata) dobivene pri različitim intenzitetima miješanja reakcijske smjese i uz različite poli(vinilalkohole), okarakterizirane su u pogledu težinske raspodjele perli.

Digitized by Google

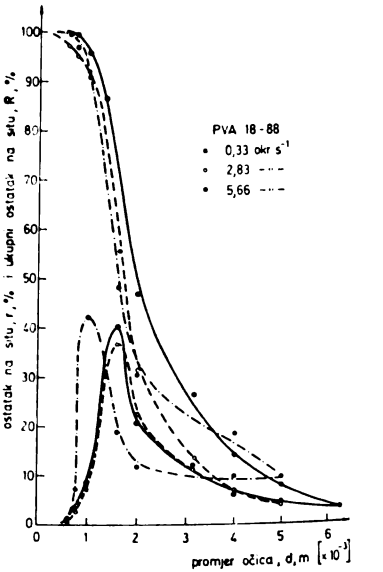
Promatranjem diferencijalnih i integralnih krivulja težinskih raspodjela perli uočava se da krivulje imaju više ili manje oblik Gaussove krivulje, te da pokazuju slučajeve normalne raspodjele. Krupne čestice predstavljene su na desnoj strani diferencijalnih krivulja. Udio čestica većih od $2 \cdot 10^{-3}$ m je relativno nizak. Te



Slika 1 Figure

Ostatak na situ, r, % i ukupni ostatak, R, % perli poli(vinilacetata) uz PVA 4—88 kod 0,33, 2,83 i 5,67 okr s^{-1}

Cumulative and differential percentage of oversize of poly(vinyl acetates) with PVA 4—88 at 0.33, 2.83 and 5.67 rps



Slika 2 Figure

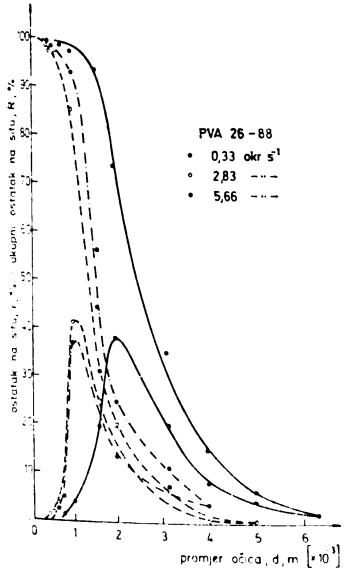
Ostatak na situ, r, % i ukupni ostatak, R, % perli poli(vinilacetata) uz PVA 18—88 kod 0,33, 2,83 i 5,67 okr s^{-1}

Cumulative and differential percentage of oversize of poly(vinyl acetates) with PVA 18—88 at 0.33, 2.83 and 5.67 rps

čestice nisu više perle nego mali aglomerati od nekoliko slijepljenih perli. Maksimumi krivulja su na $2 \cdot 10^{-3}$ m kod brzine od 0,33 okretaja u sekundi, nešto niži su kod 2,83 okretaja u sekundi, a na $1 \cdot 10^{-3}$ m kod 5,67 okretaja u sekundi, dakle najniži su na najvećoj brzini miješanja. To znači da kako se povećava brzina miješanja reakcijske smjese imamo sve veći udio manjih perli, odnosno, što je veća brzina miješanja, čestice su sitnije. Diferencijalne krivulje ne pokazuju sekundarne maksimume ni lijevo ni desno od normalnog maksimuma raspodjele. To je indikator da nema nepoželjne pojave većeg aglomeriranja perli.

Promatranjem krivulja raspodjele, uočava se jače procentualno učešće finih perli pri energičnom miješanju reakcijske smjese. Finije perle, također, su učestalije kod [illegible]cetata) dobivenih suspenzijskom polimerizacijom uz PVA 4—88, [illegible] miješanja, a najveći procentualni udio finih perli je normalno [illegible] sekundi i s PVA 4—88.

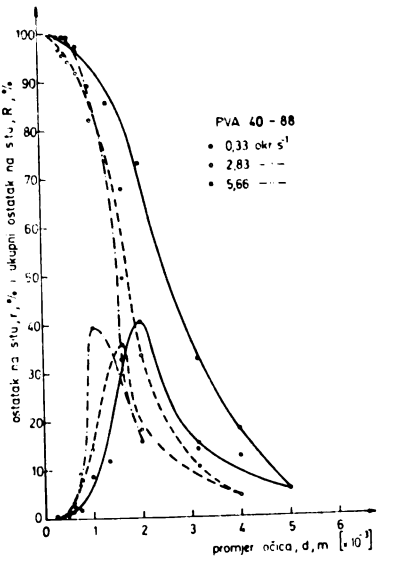
Digitized by Google



Slika 3 Figure

Ostatak na situ, r, % i ukupni ostatak, R, % perli poli(vinilacetata) uz PVA 26—88 kod 0,33, 2,83 i 5,67 okr s^{-1}

Cumulative and differential percentage of oversize of poly(vinyl acetates) with PVA 26—88 at 0.33, 2.83 and 5.67 rps



Slika 4 Figure

Ostatak na situ, r, % i ukupni ostatak na situ, R, % perli poli(vinilacetata) uz PVA 40—88 kod 0,33, 2,83 i 5,67 okr s^{-1}

Cumulative and differential percentage of oversize of poly(vinyl acetates) with PVA 40—88 at 0.33, 2.83 and 5.67 rps

ZAKLJUČAK

Ispitivan je utjecaj različitih vrsta poli(vinilalkohola), različitog stupnja hidrolize i različitog viskoziteta 4%-tne otopine poli(vinilalkohola) i utjecaj intenziteta miješanja reakcijske smjese na suspenzijsku polimerizaciju vinilacetata. Dobivenom produktu određivan je granični viskozitetni broj i provedena je sitena analiza perli poli(vinilacetata).

Vidjelo se da pri intenzivnijem miješanju reakcijske smjese nastaju poli(vinilacetati) s niskim graničnim viskozitetnim brojem i da je taj broj to manji što je veća brzina miješanja reakcijske smjese. Znači na brzini miješanja od 0,33 okretaja u sekundi dobijaju se poli(vinilacetati) s najvećim, a na brzini miješanja od 5,67 okretaja u sekundi s najmanjim graničnim viskozitetnim brojem.

Upotreba različitih poli(vinilalkohola) kod suspenzijske polimerizacije vinilacetata daje produkte s različitim graničnim viskozitetnim brojem. Što je dispergator viskozniji, tj. što mu je veća molekulska masa dat će i poli(vinilacetat) s većim graničnim viskozitetnim brojem i obratno. Poli(vinilalkoholi) sa stupnjem hidrolize od 88% dali su reakcijske produkte na sve tri brzine miješanja reakcijske smjese,

Digitized by Google

dok poli(vinilalkoholi) sa stupnjem hidrolize od 98% nisu dali normalni perlpolimerizat, niti na jednoj brzini miješanja reakcijske smjese.

Sitenom analizom perli suspenzijskog poli(vinilacetata) dobija se slika o udjelu pojedinih frakcija s obzirom na veličinu perli. Kod većeg intenziteta miješanja dobivene su perle poli(vinilacetata) manjeg promjera. Najsitnije perle poli(vinilacetata) se dobiju kada se suspenzijska polimerizacija provodi uz poli(vinilalkohol) najnižeg viskoziteta i na najvećoj brzini miješanja reakcijske smjese od 5,67 okretaja u sekundi, u našim uslovima ispitivanja.

SUMMARY

INFLUENCE OF THE TYPE OF DISPERSING AGENT AND THE INTENSITY OF MIXING OF THE REACTION MIXTURE ON VINYL ACETATE POLYMERIZATION

JASENKA JELENČIĆ and MLADEN BRAVAR

Institute of Chemical Engineering, Faculty of Technology, Zagreb University, Savska c. 16, YU-41000 Zagreb

Polymerizations of acetate in suspension at the same monomer-to-water ratio were carried out. The dispersing agents were various types of poly(vinyl alcohols). The ratio of all the components in the reaction mixture was kept constant. The influence of the mixing intensity and of the type of poly(vinyl alcohol) on the course of polymerization, on the bead dimensions, and on the intrinsic viscosity of obtained poly(vinyl acetates) were examined. It was observed that the limiting viscosity number was lower with increased intensity of mixing. The same holds for the dimensions of beads: a greater stirring speed produces smaller beads. The type of poly-(vinyl alcohol) used influences also at the magnitude of poly(vinyl acetate) beads, as revealed by the shift of the maximum of the distribution curves. In the same manner the limiting viscosity number changes with the type of poly(vinyl alcohol) used.

(Received 27 September 1980; revised 8 December 1980)

LITERATURA

1. J. Rolich, M. Bravar, N. Ban, *Kemija u industriji*, **22,** 281 (1973)
2. H. Hopff, E. Lutz, *Kunststoffe-Plastics*, **5,** 341 (1958)
3. H. Hopff, H. Lüssi, E. Hammer, *Makromol. Chem.*, **82,** 175, 184 (1965); **84,** 274, 282, 286 (1965)
4. H. Hopff, H. Lüssi, P. Gerspacher, *Ibid.*, **78,** 24, 37 (1964)
5. J. Rolich, M. Bravar, N. Ban, *Hemijska industrija*, **31,** 572 (1977)
6. J. Rolich, U. Bravar, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **44,** 573 (1979)
7. B. M. Marks *(E. I. du Pont de Nemours and Co. Inc.)*, *U. S. Pat.* 2245040 (1940)
8. Z. K. Jelinek, *„Particle Size Analysis"*, Wiley, New York 1970, str. 58
9. L. M. Hobbs, V. C. Long, *Polymer*, **4,** 479 (1963)
10. W. [illegible]ssley, H. M. Mittelhauser, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **5,** 431 (1967)
11. [illegible]mura, T. Katto, T. Masuda, N. Miyanaga, *Ibid., Part C*, **15,** 381 (1966)
[illegible]lasuda, N. Miyanaga, S. Kimura, *Ibid., Part A-2*, **5,** 899 (1967)
[illegible]anian, O. Saito, W. W. Graessley, *Ibid., Part A-2*, **7,** 1955 (1969).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (4) 113—122 (1981)

GHDB-720

669.715' 5' 721' 3'

Original scientific paper

ИДЕНТИФИКАЦИЈА ИНТЕРМЕТАЛНИХ ФАЗА У СТРУКТУРИ ЛЕГУРА ТИПА AlZnMgCu

ЗОРИЦА М. ЦВИЈОВИЋ и ДРАГИЊА В. МИХАЈЛОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, п. пр. 494, 11001 *Београд*

(Примљено 16. децембра 1980)

Испитиван је фазни састав реалне структуре легура типа AlZnMgCu. Металографском анализом одређен је утицај садржаја легирајућих елемената (Zn, Mg, Cu, Cr и Mn), садржаја нечистоћа (Fe, Si) и брзине хлађења при очвршћавању на врсту крупних честица интерметалних фаза, које се издвајају при кристализацији. Промене у структури праћене су у легурама сукцесивно растућег броја и садржаја легирајућих елемената и садржаја нечистоћа. Утврђена је природа, растворљивост и услови настанка неравнотежних фаза. Показана је расподела легирајућих елемената на нерастворне фазе и доказано да у присуству гвожђа бакар, хром и манган учествују у изградњи ових фаза и осетно доприносе повећању њихове количине. Резултати металографске анализе допуњени су испитивањем на електронској микросонди.

Савремене техничке легуре алуминијума типа AlZnMgCu, високе статичке чврстоће, су у суштини вишекомпонентне легуре стварног састава који одговара систему Al-Zn-Mg-Cu-Mn-Cr-(Zr)-Si-Fe. Према садашњем стању знања овако сложен састав је неопходан да би се остварила висока способност ојачавања термичким таложењем, умањио негативни утицај пратећих појава, првенствено интеркристалног слабљења легура стварањем зона без талога и остварила друга побољшања[1].

Најбоље комбиноване особине ове легуре постижу се оптималним искоришћењем ојачавајућег потенцијала основних легирајућих елемената, првенствено цинка и магнезијума, хомогеном расподелом додатних легирајућих елемената, мангана, хрома и/или цирконијума и свођењем на минимум садржаја нечистоћа, гвожђа и силицијума. Међутим, у реалним условима очвршћавања техничких легура ови захтеви се тешко могу остварити. Настаје, наиме, неравнотежно структурно стање. Поред нехомогеног чврстог раствора на основи алуминијума, који чини основу структуре, при кристализацији се, услед сегрегације легирајућих елемената и мале растворљивости нечистоћа, издвајају у знатној количини грубе честице интерметалних фаза и то:

а) неравнотежне честице фаза које граде основни легирајући елементи и које се могу мање или више успешно растворити при накнадној термичкој или термомеханичкој обради, и

б) нерастворене честице фаза које граде атоми нечистоћа везујући и део основних и додатних легирајућих елемената.

Digitized by Google

Присуство ових честица у структури је непожељно, јер везују атоме основних легирајућих елемената и на тај начин смањују потенцијал легуре за ојачавање таложењем, а при пластичној деформацији се дробе, због тога што су мање пластичне од основе, усмерено се распоређују у низовима и представљају један од основних узрока анизотропије механичких особина и превременог лома[2].

У условима кристализације, који су одређени технологијом израде полупроизвода, на врсту и количину честица секундарних фаза се може у одређеним границама позитивно утицати правилним избором састава легуре, како у погледу садржаја наведених елемената појединачно, тако и међусобног односа ових садржаја. Литературни подаци показују све уже дозвољене распоне садржаја појединих елемената, корекције уобичајених састава и знатно строжије захтеве за чистоћу код легура високог квалитета, што потврђује да се даље побољшање квалитета високочврстих легура развија и у овом правцу.

За пројектовање састава легуре са овог аспекта потребно је познавање дијаграма фазне равнотеже, а како реални услови очвршћавања увек одступају од равнотежних, неопходни су и подаци о реалним структурама. Међутим, одговарајући равнотежни дијаграм стања сложеног система о коме је реч не постоји, па чак ни дијаграм четворног система Al-Zn-Mg-Cu није потпуно дефинисан[3–5]. Преглед литературе[3,6–17] исто тако показује да реална структура ових легура није једнозначно описана, како у погледу врсте неравнотежних фаза и механизма и кинетике њиховог растварања тако још мање у погледу врсте нерастворних фаза. Потребно је дакле поуздано идентификовати секундарне интерметалне фазе, да би се сагледало на који начин, у којој мери и колико економично се оне могу елиминисати из структуре корекцијом хемијског састава легуре. Металографска анализа фазног стања структуре у функцији састава и услова кристализације је према томе још увек актуелна и она је предмет истраживања чије резултате излажемо.

ПОДАЦИ О ЕКСПЕРИМЕНТУ

Концепција експеримента је била да се прати промена фазног састава легуре при сукцесивном повећању броја легирајућих елемената, степена легираности и удела нечистоћа и на тај начин одреди допринос појединих елемената настанку честица интерметалних фаза у одређеним условима кристализације. На овој основи изабране су легуре чији је састав (одређен анализом) приказан у таблици I.

ТАБЛИЦА I TABLE

Хемијски састав легура (%)
Chemical composition of alloys (%)

Ознака легуре Alloy	Zn	Mg	$\frac{Zn}{Mg}$	Cu	Mn	Cr	Fe	Si	Zr*
L1	6,45	2,45	2,6	1,5	—	—	0,001	0,008	0,12
L2	6,45	2,45	2,6	1,5	0,11	0,13	0,001	0,008	0,12
L3	6,42	2,20	2,9	1,7	—	—	0,45	0,17	+
L4	5,80	2,15	2,5	1,4	0,24	0,23	0,26	0,11	0,15
L5	7,15	3,15	2,2	1,5	0,23	0,22	0,25	0,11	0,15
L6	8,30	3,40	2,5	1,5	0,23	0,23	0,25	0,11	0,15

* став
osition

Digitized by Google

Легура L1, L2 и L3 израђене су у лабораторији. Ливене су у металне кокиле. Брзина хлађења при кристализацији била је око 50°/s. L1 и L2 су високочисте легуре израђене из Al 99,999% док је L3 техничке чистоће израђена из Al 99,5%. Легуре L4, L5 и L6 су индустријске легуре, израђене стандардним поступком полуконтинуираног ливења у облику трупца Ø 220 mm. Брзина хлађења према литературним подацима износи 8 до 1,4°/s у функцији места на пресеку. Све легуре садрже цирконијум ради уситњавања зрна у количини која не би требало да проузрокује издвајање засебних интерметалних фаза при кристализацији.

Основна легура је L1 и садржи само основне легирајуће елементе. Легура L2 омогућава испитивање утицаја додатних легирајућих елемената, мангана и хрома, на фазно стање легуре врло високе чистоће (L1 легуре), а легура L3 утицај само атома нечистоћа, гвожђа и силицијума. У легурама L4, L5 и L6 присутни су сви легирајући елементи испитиваног система у границама састава који одговара стандардизованим индустријским легурама и легурама које су у развоју. Фазно стање ових легура одржава истовремени утицај свих присутних елемената и прати при томе утицај растућег садржаја цинка и магнезијума, а карактеристично је за реалне структуре индустријских легура.

Испитана је структура легура у ливеном стању, јер је то полазна структура при изради легура уопште, и по данашњем стању знања има одлучујући утицај на наследне структурне карактеристике легуре. Истовремено, због величине честица ова структура је најпогоднија за металографску анализу.

Узорци за испитивање су припремани уобичајеним металографским поступком а структура је откривена хемијским и колор нагризањем. За сукцесивно хемијско нагризање коришћени су реагенси који имају широку примену у рутинској анализи[18,19] и то:

1. 0,5 cm^3 HF + 100 cm H_2O
2. Келеров реагенс: 0,5 cm HF + 1,5 cm^3 HCl + 2,5 cm^3 HNO_3 + 95,5 cm^3 H_2O
3. 25 cm HNO_3 + 75 cm^3 H_2O, 70°
4. 20 cm^3 H_2SO_4 + 80 cm^3 H_2O, 70°
5. 1 g NaOH + 100 cm^3 H_2O, 50°

За откривање структуре једноструким нагризањем примењене су методе колор нагризања:

1. интензивно нагризање реагенсом наведеним под (5)
2. нагризање Franchini-евим реагенсом[20] састава:
   5 g $(NH_4)_6$ Mo_7O_{24} · $4H_2O$ + 10 g $Na_2S_2O_3$ + 20 cm^3 NH_3 + 200 cm^3 H_2O.

Идентификација фаза извршена је на основу упоредне анализе њиховог хемијског понашања при селективном нагризању и морфолошких карактеристика са литературним подацима[18,21] полазећи при томе од познатог састава легуре и литературних података о равнотежним фазама у одговарајућем систему и узимајући у обзир специфичност металографског понашања вишекомпонентних интерметалних фаза у хетерогеној структури. Подаци металографске анализе су у ограниченом обиму проверени анализом на електронској микросонди. Растворљивост присутних фаза испитана је термичким растварањем на 465°.

РЕЗУЛТАТИ ИСПИТИВАЊА И ДИСКУСИЈА

При разматрању резултата квалитативне металографске анализе промене фазног стања испитиваних легура у зависности од састава и услова кристализације указаћемо на податке које сматрамо да су поуздано утврђени али и на оне који представљају само оправдану претпоставку и захтевају даља испитивања.

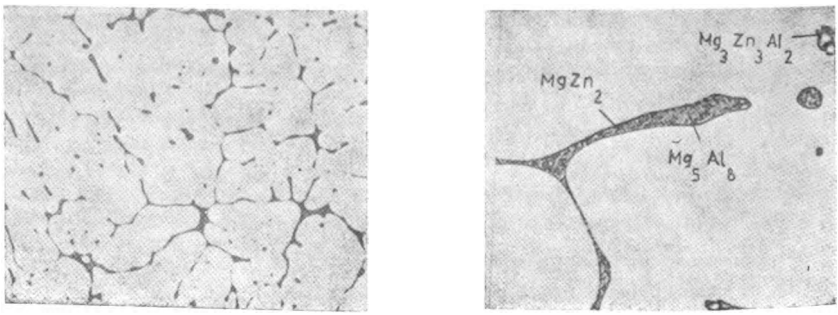
При опису структура подразумевамо да се, поред грубих честица које су предмет ове анализе и које се издвајају при кристализацији, сваки раство-

Digitized by Google

ран елемената може у одређеној количини налазити у чврстом раствору на основу алуминијума (Al_{cr}) и у талогу који се издваја при хлађењу легуре испод солвус температуре уколико постоје услови за таложење. Узимајући ово у обзир на основу извршених испитивања смо закључили да се елементи присутни у високолегираним легурама типа AlZnMgCu распоређују у реалним структурама на следећи начин.

Основни легирајући елементи, магнезијум, цинк и бакар граде неравнотежне фазе претежно типичне еутектичке морфологије што значи да је сегрегација у испитаном дијапазону брзина хлађења довољно велика да се растоп испред фронта кристализације обогати до еутектичке концентрације. Истовремено степен обогаћења, а тиме и тип реакције, количина неравнотежног микроконституента и дисперзија фаза у њему у истом дијапазону брзина знатно варирају.

У високочистој легури L1 доказали смо колор нагризањем реагенсом са NaOH и мерењем микротврдоће изразиту сегрегацију у чврстом раствору. Као последица јавља се еутектички микроконституент распоређен у виду скоро континуалне мреже међудендритно и на границама зрна, слика 1a.



a b

Слика 1 Figure

Легура L1, Келеров реагенс, 3 s. a) × 150, b) × 750

Alloy L1, Keller's reagent, 3 s. a) ×150, b) × 750

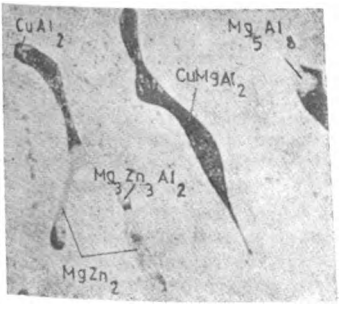
У еутектикуму највећи део интерметалне фазе чине честице које садрже цинк и магнезијум, слика 1b и врло мала количина Mg_5Al_8 фазе. Теоријски, честице са магнезијумом и цинком могу бити $MgZn_2$ и $Mg_3Zn_3Al_2$ фаза издвојене у виду двојног или тројног еутектикума. По саставу, па према томе и по хемијском понашању ово су блиске фазе и металографски их нисмо могли сигурно раздвојити иако извесне индикације о различитом хемијском понашању постоје. Због фине дисперзије нисмо их могли раздвојити ни методом електронске микросонде али смо доказали присуство бакра у овој фази. На основу овога може се рећи да је за сада најкоректнији опис фазног стања: $Al_{cr} + Al(Zn,Mg,Cu)$ фаза[8–11] док је децидирано навођење фаза [redacted][3,6,7,12] и вероватно се заснива на претпоставкама на основу подата[redacted]зне равнотеже.

Digitized by Google

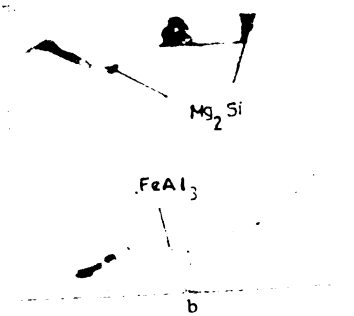
У истим или врло блиским условима хлађења у легури L3 јављају се два еутектичка микроконституента. Изванредно добро се разликују и раздвајају колор нагризањем реагенсом са NaOH, слика 2a. Металографски смо показали да је један, кога има знатно мање, типа: $Al_{čr} + Al(Zn,Mg,Cu)$ фаза, а други: $Al_{čr} + CuAl_2 + CuMgAl_2$. Промена типа реакције значи да је из неких разлога дошло до повећане сегрегације бакра у растопу до састава који омогућава реакцију[5]

$$R \xrightarrow{570°} Al_{čr} + CuAl_2 + CuMgAl_2.$$

С обзиром да је разлика у брзини хлађења мала, претпостављамо да разлог повећаној сегрегацији може бити разлика у садржају бакра, а како је и ова само 0,2%, вероватно се ради о критичној концентрацији за границу фазних области у дијаграму стања. Даље, ова реакција претходи нискотемпературним реакцијама по којима настају микроконституенти типа $Al_{čr} + Al(Zn,Mg,Cu)$, око 475—450°, и с обзиром на количину издвојеног еутектикума „троши"



a



b

Слика 2 Figure

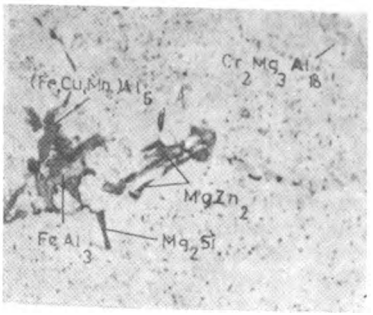
Легура L3, × 750. a) 1% NaOH, 50°, 30 s,
b) 0,5% HF, 15 s
Alloy L3, × 750. a) 1% NaOH, 50°, 30 s,
b) 0.5% HF, 15 s

знатну количину расположивих атома магнезијума и бакра. Како је легура L3 мање чиста то се издваја Mg_2Si, слика 2b, такође изнад 475°, па је логично очекивати мању количину првог еутектикума. Потврда ове претпоставке била би доказ о повећаном пресићењу $Al_{čr}$ цинком. Уочене појаве значе да при врло блиском саставу и блиским условима хлађења бакар може бити у чврстом раствору у фази са цинком и магнезијумом (према подацима фазне равнотеже могућ је непрекидан низ чврстих раствора изоморфних фаза), или поред овога гради и сопствене фазе. Може се претпоставити да је ово разлог врло различитој интерпретацији фазног састава легура истог номиналног састава у различитим литературним изворима[3,6-12].

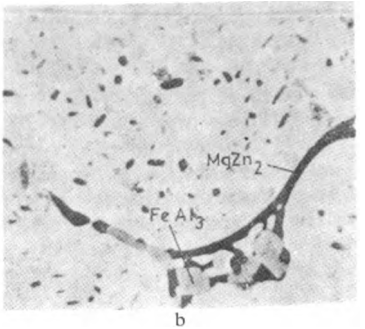
У индустријским легурама L4, L5 и L6 са блиским или већим садржајем магнезијума и цинка и истим садржајем бакра, доказали смо знатно мању количину најчешће раздвојеног еутектикума, слика 3a, а само понегде типичног еутектичког облика, слика 3b. Металографски смо доказали да је

Digitized by Google

фаза у еутектикуму $MgZn_2$, а помоћу електронске микросонде да поред магнезијума и цинка садржи и бакар. Други еутектикум са фазама бакра се не јавља. Ове фазе смо доказали само местимично у малој количини и увек у заједници са другим, нерастворним, фазама слике 4 и 5. Једини разлог уоченој различи у количини еутектикума, с обзиром да састав иде у прилог повећању, је мања



a

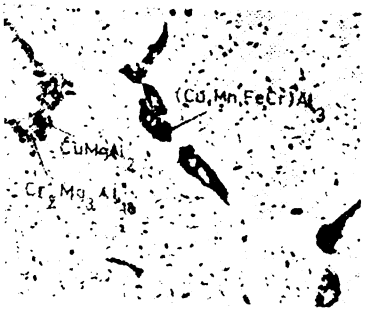


b

Слика 3 Figure

a) Легура L4, × 500, Келеров реагенс, 3 s.
b) Легура L5, × 750, Келеров реагенс, 3 s
a) Alloy L4, × 500, Keller's reagent, 3 s
b) Alloy L5, ×750, Kellers, reagent 3 s

брзина хлађења и с тога мања сегрегација елемената и обогаћење растопа. Поред тога, атоми бакра и магнезијума везују се на вишим температурама у нерастворне фазе. Доказ првој претпоставци је велика количина талога богатог цинком и магнезијумом, слике 3a и b, 4, 5 и 7, а другој повећање количине Mg_2Si и нерастворних фаза са бакром.



Слика 4 Figure

Легура L4, Келеров реагенс, 3 s, × 500
Alloy L4, Keller's reagent, 3 s, × 500



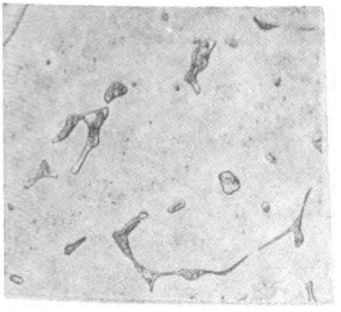
Слика 5 Figure

Легура L6, 20% H_2SO_4, 70°, 30 s × 750
Alloy L6, 20% H_2SO_4, 70°, 30 s, × 750

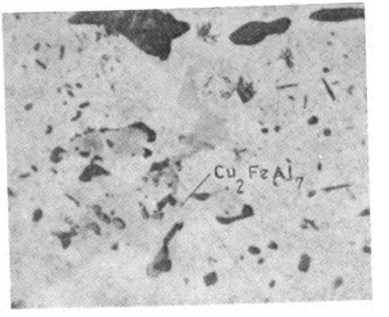
Фазе типа Al(Zn,Mg,Cu), $CuAl_2$ и $CuMgAl_2$ су у испитаним легурама неравнотежне односно потпуно растворне. Кинетика растварања међутим знатно зависи од дисперзије фаза. У легурама L1 и L2 паралелно са процесом

Digitized by Google

растварања уочено је коагулација још нерастворених фаза и успоравање растварања са временом до практичне стабилизације на нивоу од око 0,6 запреминских процената честица, што може навести на мишљење да се ради о не-

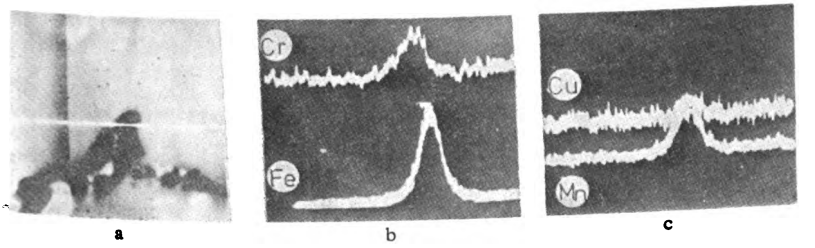


Слика 6 Figure
Легура L2, 1% NaOH, 50°, 20 s, × 150
Alloy L2, 1% NaOH, 50°, 20 s, × 150



Слика 7 Figure
Легура L5, Келеров реагенс, 3 s, × 750
Alloy L5, Keller's reagent, 3 s, × 750

потпуном растварању. Са дисперзијом честица димензија мањих од 2μm растварање се завршава у времену краћем од 10 минута[22]. Анализа на електронској микросонди показује да честице за време растварања не мењају састав, што није сагласно са неким мишљењима[8,9], да фаза Al(Mg,Zn,Cu) прелази при хомогенизацији у $CuAl_2$ која се спорије раствара. Вероватније



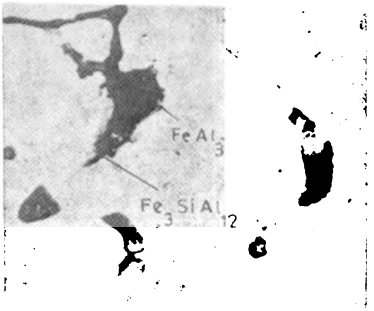
Слика 8 Figure
Легура L5, деформисана 80%, хомогенизована: 465°—10 h + 495°—24 h. a) Електронска слика, b) FeK_α, CrK_α, c) MnK_α, CuK_α
Alloy L5, deformed 80%, homogenized: 465°—10 h + 495°—24 h. a) Electron image, b) FeK_α, CrK_α, c) MnK_α, CuK_α

је да се ова фаза у случају када је већ присутна у структури спорије раствара. Интересантно је да се и врло крупне честице фазе која садржи магнезијум, цинк и бакар присутне у индустријским легурама врло брзо растварају. Како се у литератури наводи да је фаза типа $Mg_3Zn_3Al_2$ теже растворна од $MgZn_2$ сматрамо да уочено понашање иде у прилог претпоставци да су у лабораторијским легурама у еутектикуму присутне обе фазе.

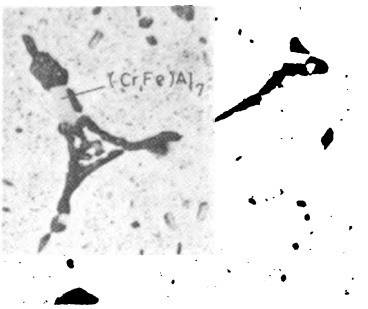
Додатни легирајући елементи манган и хром у високочистој легури L2 у количини до 0,12% појединачно нису утицали на фазни састав. Количина,

Digitized by Google

природа, морфологија и расподела неравнотежног еутектикума исте су као у основној легури L1. Кинетика растварања неравнотежне фазе је врло блиска па се може претпоставити да манган и хром нису ушли у ову фазу. Микротврдоћа и хемијска нехомогеност, слика 6, $Al_{čr}$ су убедљиво порасли. На основу укупног ефекта закључујемо да су додатни легирајући елементи, сагласно литератури[10,11] задржани у нехомогеном пресићеном чврстом раствору.



Слика 9 Figure
Легура L3, 1% NaOH, 50°—30 s, × 1000
Alloy L3, 1% NaOH, 50°—30 s, × 1000



Слика 10 Figure
Легура L6, 25% HNO_3, 70°, 40 s, × 750
Alloy L6, 25% HNO_3, 70°, 40 s, × 750

Други, тежи део проблема представља питање — шта су нерастворне фазе. За случај да легура садржи само основне легирајуће елементе, легура L3, утицај железа и силицијума је једноставан. Железо се јавља у виду сиве плочасте фазе, која је идентификована као $FeAl_3$, слика 2b и количина ове фазе је пропорционална садржају железа. Силицијум се, услед високог садржаја магнезијума највећим делом везује као Mg_2Si али је металографски доказана и мала количина Fe_3SiAl_{12} фазе, слика 9. И код сложенијих легура је уобичајено да се, полазећи од равнотежне растворљивости основних и додатних легирајућих елемената у $Al_{čr}$, као основни носиоци нерастворних фаза сматрају железо и силицијум и да се на бази ових елемената прави процена могуће количине нерастворних фаза. На основу квалитативне а посебно квантитативне анализе[23] ми смо дошли до закључка да у изградњи нерастворних фаза учествују у великој мери и други елементи. Покушали смо да расподелу ових елемената на нерастворне фазе утврдимо металографском идентификацијом фаза. Треба одмах истаћи да је металографско раздвајање ових фаза доста тешко. Хемијско понашање је наиме зависно од промене у садржају присутних елемената у фази а облик зависи често од пресека честица са испитиваном површином. Ипак смо металографски са доста сигурности, утврдили поред Mg_2Si и следеће фазе[24]:

— Легура L3 — $FeAl_3$, слика 2b
— Легура L5 — Cu_2FeAl_7, слика 7
— Легура L4, L5, L6 — $FeAl_3 + (Fe,Cu,Mn)Al_6$ — перитектички микроконституент, слика 3a
— Легура L4, L5, L6 — $(Fe,Cu,Cr,Mn)Al_3$, слика 4

Digitized by Google

— Легура L4 — $Cr_2Mg_3Al_{18}$, слике 3а и 4

— Легура L3, L4 — $(Fe,Mn)_3SiAl_{12}$.

Идентификацију ових фаза, које представљају највећи део присутних нерастворних фаза, извршили смо и на електронској микросонди. Поред ових, присутне су и фазе $CrAl_7$, која садржи и железо (легуре L5 и L6), слика 10 и фаза $Cu_2Mg_8Si_6Al_5$, слика 5, али у знатно мањој количини. Фазе са цирконијумом нису уочене.

Све наведене фазе су нерастворне. Легура L5 је у циљу уситњавања фазе деформисана 80% и затим хомогенизована по режиму: 465°—10h + +495°—24h, а затим испитана на електронској микросонди. Утврђено је да у нерастворном остатку преовлађује фаза типа $(Cu,Mn,Fe,Cr)Al_3$ која садржи елементе по наведеном редоследу у односу 9:3:1:мала количина. Резултати испитивања приказани су на слици 8. И при врло великој дисперзији фаза у легури L5, нагло хлађеној из растопа, доказане су фазе типа Al(Fe,Cu) и Al(Fe,Mn,Cu,Cr) које остају нерастворене.

Резултати металографске анализе нерастворних фаза због сложености састава и понашања не могу се сматрати поузданим у оној мери у којој је то утврђено за растворне фазе. Они међутим сигурно указују на сложеност фазног стања ових легура, расподелу елемената и представљају полазне податке које треба проверити и допунити систематским испитивањем хемијских, морфолошких и кристалографских карактеристика ових фаза.

На крају можемо закључити следеће:

— У реалним условима очвршћавања легура испитиваног састава постоји увек могућност да се легирајући елементи издвоје у виду неравнотежних микроконституената, чија количина, морфологија издвајања и дисперзија, а тиме и могућност растварања хомогенизацијом, зависе знатно од брзине хлађења, садржаја ових елемената и међусобног односа њиховог садржаја.

— Бакар и додатни легирајући елементи манган и хром у присуству железа и силицијума граде низ нерастворних фаза. Квалитативном анализом је утврђено да се бакар, хром и манган чешће растварају у фазама на бази железа, а у мањој мери граде сопствене фазе. Растварање је могуће и у фазама типа алуминијум-железо-силицијум. Може се рећи да фазе на бази нечистоћа делују као „сакупљачи" ових легирајућих елемената смањујући њихов корисни потенцијал и повећавајући количину штетних честица интерметалних фаза. Оваква расподела легирајућих елемената убедљиво је доказана квантитативном металографском анализом[23].

— Садржај нечистоћа у испитиваним индустријским легурама, који одговара легурама побољшане чистоће, још увек не обезбеђује задовољавајућу структуру. Наведена запажања такође наводе на питање колико је оправдан садржај хрома и мангана у индустријским легурама ако се већ садржај бакра не може снизити због отпорности према корозији. Несумњиво је да се однос садржаја свих ових елемената мора комплексно разматрати.

Аутори се захваљују Републичкој заједници науке СР Србије која је омогућила реализацију овог рада.

Digitized by Google

SUMMARY

IDENTIFICATION OF INTERMETALLIC PHASES IN AlZnMgCu ALLOYS

ZORICA M. CVIJOVIĆ and DRAGINJA V. MIHAJLOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade

The phase constitution in AlZnMgCu type alloys with nonequilibrium structure was investigated. Using metallographic methods in the microstructure analysis, the influence of the amount of alloying elements (Zn, Mg, Cu, Cr and Mn), the amount of impurities (Fe and Si) and the cooling rate on the type of coarse secondary intermetallic phases, which form during solidification, was determined. The change of microstructure was studied in alloys whose amount of alloying and impurity elements was being progressively increased. The identity, solubility and conditions for the formation of nonequilibrium phases were determined. It was shown that in the presence of iron, constituents such as copper, chromium and manganese take part in the formation of insoluble phases, increasing significantly their amount. The results of the metallographic analyses are backed up by electron microprobe examinations.

(Received 16 December 1980)

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Van Lancker, „*Metallurgy of Aluminium Alloys*", Chapman and Hall, Ltd., London 1967, p. 127
2. E. R. Petty, *J. Inst. Metals*, **91**, 274 (1962—63)
3. И. Н. Фридлендер, „*Высокопрочные деформируемые алюминиевые сплавы*", изд „Металлургия", Москва 1960
4. А. М. Захаров, „*Диаграммы состояний четверных систем*", изд. „Металлургия", Москва 1964
5. L. F. Mondolfo, „*Aluminium Alloys: Structure and Ptoperties*", Butterworths, London 1976
6. Б. К. Вулф, „*Тройные металлические фазы в сплавах*", изд. „Металлургия", Москва 1964
7. T. F. Bower, S. N. Singh, U. C. Flemings, *Metall. Trans.*, **1**, 192 (1970)
8. S. N. Singh, M. C. Flemings, *Trans. AIME*, **245**, 1803 (1969)
9. A. M. Retty, M. C. Flemings, *Met. Trans.*, **3**, 1869 (1972)
10. M. Conserva, E. Di Russo, A. Guarda, *Metallography*, **6**, 367 (1973)
11. E. Di Russo, M. Conserva, M. Burati, F. Gato, *Mater. Sci. Eng.*, **14**, 23 (1974)
12. G. Fortina, *Aluminio*, **45**, 204 (1976)
13. H. W. Antes, S. Lipson, H. Rosental, *Trans. AIME*, **239**, 1634 (1967)
14. L. Backerud, *Z. Metallk.*, **37**, 260 (1966)
15. S. N. Singh, H. C. Flemings, *Trans. AIME*, **246**, 1819 (1969)
16. A. H. Thomas, 6. Internat. Aluminium Tagung, Leoben, 1975 p. 58
17. G. T. Hahn, A. Rosenfelld, *Metall. Trans.*, **6A**, 653 (1975)
18. H. Hanemann, A. Schrader, „*Ternäre Legierungen des Aluminiums*", Verlag Stahleisen MBH, Düsseldorf 1952
19. M. Beckert, H. Klemm, „*Handbuch der Metallographischen Ätzverfahren*", Leipzig 1962
20. W. Gerstlauer, M. Franchini, *Prakt. Metallographie*, **6**, 623 (1969)
21. „*Metals Handbook*", Vol. 8, „Metallography, Structures and Phase Diagrams", AMS, Ohio, 1973
22. D. Mihajlović, A. Mihajlović, Z. Cvijović, 7th International Symposium on Physical Metallurgy and Heat Treatment, Bucharest, 1979, Vol. 3, 814
23. З. Цвијовић, Д. Михајловић, *Гласник Хем. друштва Београд*, предато у штампу
24. Д. Михајловић, З. Цвијовић, необјављени резултати.

Digitized by Google

СЛОЖЕНА ОРГАНИЗАЦИЈА УДРУЖЕНОГ РАДА
ХЕМИЈСКА ИНДУСТРИЈА „ЗОРКА“ ШАБАЦ
РО „ЗОРКА“ — НЕМЕТАЛИ И ГРАЂЕВИНСКИ МАТЕРИЈАЛ
ООУР „Керамичке плочице“
Телефон: центр. (015) 21-331. лок. 495, 489.
Телекс: 10744 TU „Зорка“ — KP.

Хемијска индустрија „Зорка“ Шабац производи синтероване керамичке плочице намењене облагању подова у индустрији. Нови производ је означен као СЕРИЈА KD и има димензије $200 \times 100 \times 17$ mm.

Синтероване керамичке плочице серије KD могу бити глазиране или неглазиране. Неглазиране плочице имају бело-сиву боју паљене керамичке масе. Глазиране плочице могу бити у одређеној мери храпаве 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 KD:

— чврстоћа на притисак JUS B.D8.012 (kp/cm²)	2000—2360
— савојна чврстоћа JUS B.D8.010 (kp/cm²)	250—320
— тврдоћа глазуре (mos)	7—9
— упијање воде JUS B.D8.300 (%)	1—2
— отпорност на киселине DIN 51102 (2) (%)	1,05—1,12
— густина JUS B.D8.302 (g/cm³)	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 KD 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,
— фармацеутска 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.

Digitized by Google

PROGRES INVEST

РАДНА ОРГАНИЗАЦИЈА ЗА ИСТРАЖИВАЊЕ, ПРОЈЕКТОВАЊЕ, ИЗГРАДЊУ И ИСПОРУКУ ОПРЕМЕ ЕНЕРГЕТСКИХ, ИНДУСТРИЈСКИХ, РУДАРСКИХ И ВОДОПРИВРЕДНИХ ОБЈЕКАТА СА ПОТПУНОМ ОДГОВОРНОШЋУ

Београд
Булевар револуције број 84
П.пр. 829
Телеграм: ПРОИНВЕСТ Београд
Телекс: 11101
Тел. централа 431-624

ПРОГРЕС ИНВЕСТ је од Удружења машиноградње и електромашиноградње основаног 1961. године са задатком да се бави изградњом инвестиционих објеката и развојем и пласманом процесне — нестандардне опреме прерастао у савремену и снажну инжењеринг радну организацију.

У три основне групе могла би се у најкраће сврстати делатност ПРОГРЕС ИНВЕСТА.

ИНЖЕЊЕРИНГ — организација и вођење изградње комплетних индустријских и других привредних објеката.

ПРОГРЕС ИНВЕСТ, заједно са партнерима — оснивачима и другим извођачима организује за сваки конкретан пројект групу произвођача опреме и извођача радова, који заједнички преузимају све обавезе за реализацију комплетних пројеката. У таквим случајевима радна организација ПРОГРЕС ИНВЕСТ обично има функцију носиоца посла испред организоване групације и представља је у односима према инвеститору и другим лицима. У том својству ПРОГРЕС ИНВЕСТ обавља комплетну координацију свих техничко-комерцијалних, финансијских и других активности, као и вођење комплетне изградње.

КОНСАЛТИНГ — пружање услуга инвеститорима при изградњи инвестиционих објеката. Ово подразумева следеће:

припрема прединвестиционе документације, израда економско-техничких елабората, израда тендерске документације и помоћ при уговарању, вођење изградње и надзор на извођењу радова.

ПРОЈЕКТОВАЊЕ КОМПЛЕТНИХ ОБЈЕКАТА ИЗ ДЕЛАТНОСТИ — што подразумева оспособљеност за обављање наведених послова првенствено у следећим областима:

Хемијска индустрија

Производња основних хемијских производа, вештачких ђубрива, пластичних маса, вештачких и синетичких влакана, фармацеутских производа,

Digitized by Google

сапуна, детерџената и козметичких производа, боја и лакова, те прераду пластичних маса.

Петрохемија

Прерада нафте, рафинерије, гасовода и нафтоводи. Производња етилена, винилхлорида, полиетилена, поливинил хлорида и осталих деривата из нафте.

Индустрија неметала

Производња ватросталних материјала, порцулана, керамике, стакла и кухињске соли.

Индустрија грађевинског материјала

Производња креча и гипса, цигле и црепа, цемента и азбест цементних производа, грађевинских префабриката и битуминозних производа.

Обојена металургија

Производња бакра и пратећих метала, олова, цинка и пратећих метала, глинице и алуминијума, феролегура и осталих обојених метала.

Црна металургија

Производња сировог гвожђа и челика и прерада сировог гвожђа и челика.

Рударство

Експлоатација неметалних сировина, металних сировина и угља. Припреме и обогаћивање неметалних и металних сировина и угља.

Енергетика

Термоелектране и топлане на чврста, течна и гасовита горива. Хидроелектране и постројења за трансформацију и пренос електричне енергије.

Водопривреда

Израда брана, засуна, устава и бродских преводница.

ПРОГРЕС ИНВЕСТ послује као самостална радна организација од 1971. године — с тим да је своје односе са оснивачима бившег Удружења имала регулисане до 1976. године уговором, а од 1976. године Самоуправним споразумом.

Овим Самоуправним споразумом са радним организацијама из области машиноградње и електромашиноградње регулисани су односи у стицању заједничког прихода и дохотка.

Оно што посебно чини ове самоуправне споразуме значајним јесте чињеница да је са сваким потписником регулисан домен сарадње. Ови домени сарадње иду по технологијама.

Digitized by Google

ПРОГРЕС ИНВЕСТ обједињује у својству генералног извођача све учеснике у испорукама и изградњи. Поред тога ПРОГРЕС ИНВЕСТ пружа помоћ инвеститору у вођењу извођачког инжењеринга и у изради домаћих пројеката.

Од 1971. год., од када ПРОГРЕС ИНВЕСТ послује као радна организација за истраживање, пројектовање, израду и испоруку опреме енергетских, индустријских, рударских и водопривредних објеката са потпуном одговорношћу, дошло је до наглог развоја свих пословних активности.

Тако је укупан промет повећан за више од 15 пута и очекује се да ће у 1980. години достићи 4 милијарда динара. Укупан приход радне организације ПРОГРЕС ИНВЕСТ увећан је за више од 11 пута и од сса 17 мил. динара у 1971. год. Очекује се да ће у 1980. години достићи вредност од 200 мил. динара.

За исто ово време ПРОГРЕС ИНВЕСТ је значајно увећао своја пословна средства — конац 1979. године 170 мил. динара. Увећао је и свој пословни простор за више од 2 пута.

Концем 1980. год. ПРОГРЕС ИНВЕСТ завршиће са преко 280 радника, од чега је преко 60% са факултетском школском спремом. Када буде завршен нови пословни објекат који је започет да се гради у 1979. години (угао М. Толбухина и Курсулине ул.) ПРОГРЕС ИНВЕСТ ће запошљавати око 400 радника.

Упоредо са материјалним јачањем своје основе удруженог рада ПРОГРЕС ИНВЕСТ је удружио рад и средства у износу од 50 мил. динара са МИН-ом, Ниш, „14. ОКТОБРОМ“, Крушевац, ЗОРКОМ, Шабац и ГОШОМ, Смедеревска Паланка на заједничким програмима.

ПРОГРЕС ИНВЕСТ рачуна да ће у планском периоду 1981—1986, године још више ојачати али да ће остварити и нове пословне активности. До сада је ПРОГРЕС ИНВЕСТ радио у иностранству успешно али недовољно. Још у 1979. години предузете су мере за јаче ангажовање ПРОГРЕС ИНВЕСТА на тржиштима земаља у развоју са нуђењем комплетних технологија и ова активност ће бити посебно ојачана у наредном планском периоду.

Digitized by Google

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 70,00 $ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga", B. p. 36, YU-11001 Belgrade, Yougoslavie.

The **Bulletin de la Société chimique Beograd** publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian, and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US $ 70.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga". P. O. Box 36, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемијског друштва Београд" публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 70 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „ Југословенска књига", почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

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

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, 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. ĆELAP, 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. ŠĆEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

Digitized by Google

YU-ISSN 0017—0941
Гласник Хем. друштва Београд
Bull. Soc. chim. Beograd, 46, No. 4 (1981)

САДРЖАЈ

М. Милосављевић, А. Ђелинео, В. Ђермановић и Ђ. Петровић: Микробиолошка трансформација стрептомицина. II. Деградација стрептомицина помоћу *Penicillium notatum* 71
В. Ванђел, Б. Барл, А. Ђелинео, М. Милосављевић, В. Ђермановић и Ђ. Петровић: Имобилизација глукоамилазе. III. Ковалентно везивање ензима за целулозу 75
Ж. Чековић и Љ. Димитријевић: Дехидрогенизација удаљених неактивираних угљеникових атома при термичком и феро-јон индукованом разлагању диалкил пероксида катализованом купри-ацетатом 79
Н. Р. Миљевић, В. Р. Докић и Ј. Д. Пупезин: Изотопски ефекат у напону паре ацетонитрила 87
М. Ловрић и Ш. Коморски-Ловрић: О адсорпцији контролираној дифузијом . . 93
И. Ђ. Бурић, А. Ђ. Алексић, К. Р. Велашевић и Б. Ј. Драшковић: Спектри луминесценције и структура комплекса манган(II) хлорида са папаверин-хидрохлоридом у чврстом стању 99
Ј. Јеленчић и М. Бравар: Утјецај врсте диспергатора и интензитета мијешања реакцијске смјесе на суспензијску полимеризацију винилацетата 107
З. М. Цвијовић и Д. В. Михајловић: Идентификација интерметалних фаза у структури легура AlZnMgCu 113

* На страном језику

CONTENTS

M. Milosavljević, A. Gelineo, V. Đermanović and *Đ. Petrović:* Microbial transformation of streptomycin. II. Degradation of streptomycin by *Penicillium notatum* . . . 71
V. Vanđel, B. Barl, A. Gelineo, M. Milosavljević, V. Đermanović and *Đ. Petrović:* Immobilization of glucoamylase. III. Covalent bonding of the enzyme to cellulose . . . 75
Ž. Čeković and *Lj. Dimitrijević:* Hydrogenation of remote nonactivated carbon atoms by thermal and ferrous ion induced decompositions of dialkyl peroxides promoted by cupric acetate 79
N. R. Miljević, V. R. Dokić and *J. D. Pupezin:* Vapour pressure isotope effect of acetonitrile 87
**M. Lovrić* and *Š. Komorsky-Lovrić:* Diffusion-controlled adsorption 93
**I. Đ. Burić, A. Đ. Aleksić, K. R. Velašević* and *B. J. Draško vić:* Luminescence spectra and structure of complexes of manganese (II) chloride with papaverine hydrochloride in the solid state 99
**J. Jelenčić* and *M. Bravar:* Influence of the type of dispersing agent and the intensity of mixing of the reaction mixture on vinyl acetate polymerization 107
**Z. M. Cvijović* and *D. V. Mihajlović*: Identification of intermetallic phases in AlZnMgCu alloys 113

* In Serbo-Croatian with English abstracts

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд
Штампа: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

Digitized by Google

Phys. Sci.
QD
41
.S77

GHDBAX 46 (5) 123—202 (1981)
YU-ISSN 0017—094X

Srpsko hemijsko

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА BULLETIN БЕОГРАД DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

КЊИГА 46 VOLUME СВЕСКА 5 NO

PHYSICAL SCIENCE
DEC 1 1981



БЕОГРАД
1981

Digitized by Google

Гласник Хемијског друштва Београд је ласило Српског хемијског друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део трошкова 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 120,00 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 800,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУГАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Б. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРШИНАЦ 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. ЋЕЛАП и В. ШЋЕПАНОВИЋ

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

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (5) 123—133 (1981)

GHDB-721

661.685:666.792.6

Review paper

REVUE — ПРЕГЛЕД

PHASE RELATIONS AND CRYSTAL CHEMISTRY IN NITROGEN CERAMICS*

G. PETZOW and J. WEISS

Institut für Werkstoffwissenschaften, Max-Planck-Institut für Metallforschung, 7000 Stuttgart 80, F. R. Germany

(Received 31 January 1981)

Introduction
Phase equilibria in Si_3N_4 containing systems
Densification of Si_3N_4 materials
Microstructure formation
Mechanical properties of Si_3N_4 ceramics
Oxidation resistance of Si_3N_4 ceramics
Conclusions

Introduction

Ceramic materials attract increasing attention for their possible use as engineering materials. Special interest is focused for the use of silicon nitride and carbide. These two materials exhibit a good high temperature strength superior to that of any metal alloy. However, in order to produce such a material several aspects have to be known. We shall concentrate here on silicon nitride only, although the problems with silicon carbide are principally the same. These problems can be divided into three main categories, which are closely interrelated between each other: The material composition, the fabrication parameters and the material properties.

This paper shall outline the results of the study of silicon nitride ceramics in each of these three categories and the most important factors of their interrelation.

Phase equilibria in Si_3N_4 containing systems

Silicon nitride is a mainly covalently bonded material. To densify such materials the use of a sintering aid is necessary. These sintering aids promote the densification by increasing the diffusivity. For Si_3N_4 mostly oxide additives are

* Plenary lecture at the First Yugoslav Symposium on Ceramics, Belgrade, 19—21 January 1981

Digitized by Google

used which form a melt. In order to choose the right comp
tering conditions the knowledge of the phase equilibria of
is essential. A literature survey reveals that several oxid
to Si_3N_4. This chapter shall describe the phase equilibri
the material composition. We shall also pay attention to
intermediate compounds in such systems.

The system studied most intensively in literature
— this nomenclature nowadays generally used refers to
the two nitrides and two oxides as shown in Fig. 1 and s

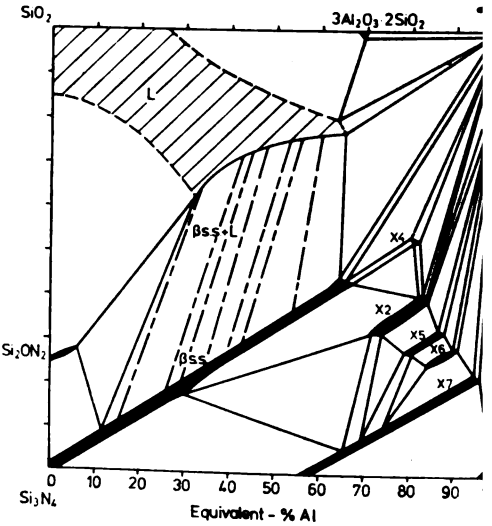


Fig. 1. The SiAlON system at 2053 K[1]

other systems. The most important feature of this syste
formation of β Si_3N_4 (βss) with equal molar amounts o
solution formation as found in refs 1 and 2 is purely su
not require vacancies or interstitial atoms and thereby r
a constant cation:anion (C:A) ratio of 3:4. A similar sol
AlN polytype phases for C:A ratios ranging from 3:4 to
type phases exhibit structures of $C:A_2$ layers which are i
terrupted by a C:A layer[3]. The only other cation element w
in β Si_3N_4 is Be^{2+} which forms the same type of solid solu
for phases with an antitypic AlN polytype structure[5] wh
that because in this system the C:A ratio ranges from 3:4
anions can exchange their lattice sites. This system is sh
more extensive solubility is found by a combination of bo
which is expressed by an atomic formula $Si_{3-x}Al_xBe_{2y}N_{4-}$
a concentration plane of constant C:A ratio[6]. Such a s
results in a very homogeneous material without seconda
yields a good high temperature strength and oxidation res

Digitized by Google

in case of Be^{2+} is its toxity and in both systems, the presence of impurities, which get enriched in an amorphous grain boundary phase.

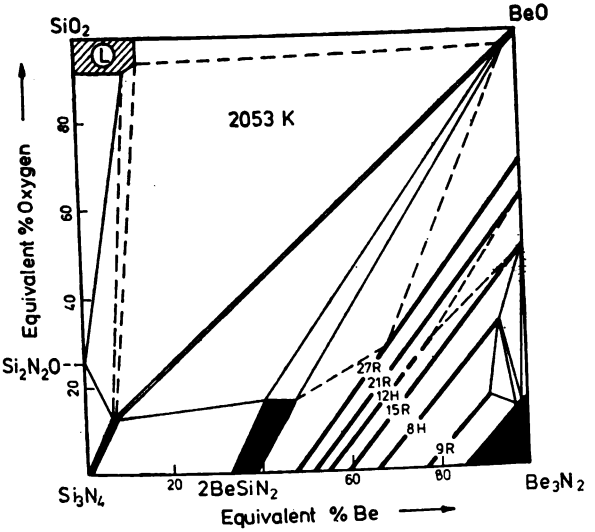


Fig. 2. The SiBeON system[4,5]

Y_2O_3, also a common additive, does not dissolve in β Si_3N_4 but forms several intermediate compounds. The composition of these compounds has been discussed with contradicting results[7–9], but were determined with more detailed experiments[10], shown in Fig. 3. The intermediate compounds are present as secondary crystalline phases in the material. This improves the high temperature strength but in case of the presence of silicon yttrium oxynitride compounds weakens the oxidation resistance as is to be discussed later. The presence of such oxynitrides can be avoided if Al_2O_3 is added as well. Then we end up with βss solution formation as in the SiAlON system and the Y_2O_3 reacts to $Y_2Si_2O_7$ and/or $5Al_2O_3 \cdot 3Y_2O_3$ (garnet), which are neutral upon oxidation. The further subsolidus phase relations in this *SiAlYON* system were disclosed recently[11].

The most common additive to Si_3N_4 so far probably is MgO. Nevertheless the phase equilibria in the *SiMgON* system exhibit a number of contradictions[12–14]. These contradictions arise due to different conditions under which the equilibria are maintained. The important factor thereby is whether or not a liquid phase is formed. If this is the case, then the subsolidus equilibria as shown in Fig. 4[15] are formed. The main problem for materials in this system is the sluggish crystallization of this liquid phase, which normally after cooling is present as an amorphous grain boundary phase and thus limits the high temperature strength.

A number of other systems have been studied as well. The rare earth oxide systems generally behave like the *SiYON* system[16]. Here only one other system is mentioned which is the *SiAlZrON* system. The interest in this system is to improve the fracture toughness of Si_3N_4 ceramics by ZrO_2 additions as this was possible

Digitized by Google

in Al_2O_3 ceramics[17]. If ZrO_2 is added alone to Si_3N_4 we end u sirable chemical reaction[18] and no densification. This problem adding Al_2O_3 and AlN. Then we obtain a dense material by consisting of βss and ZrO_2[19].

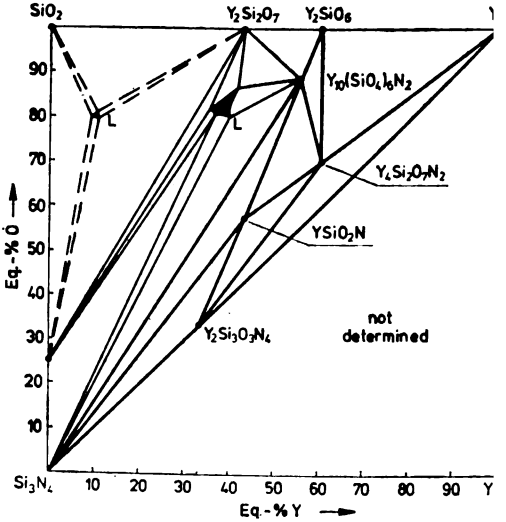


Fig. 3. The SiYON system[10]

Here, as in all other systems the densification is control formation. This liquid is being formed from the SiO_2 impuri

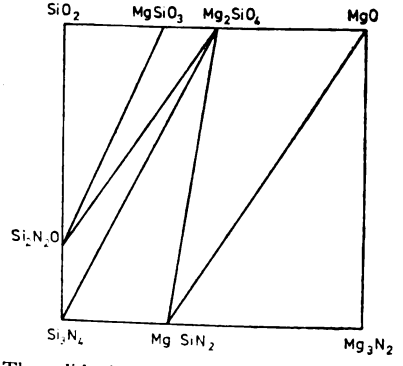


Fig. 4. The solid phase relations in the SiMgON systen

the oxide addition. The temperature at which this liquid forms presence of impurities generally has an important effect on the in Si_3N_4 systems.

Digitized by Google

Another possibility for studying the phase equilibria in Si_3N_4 systems exists in thermodynamic calculations, which allow the inclusion of the vapour phase in such equilibria. This makes the calculation a valuable tool since the vapour phase exerts an important influence on the densification of these materials at elevated temperatures. One result of such calculations is shown in Fig. 5[20] being

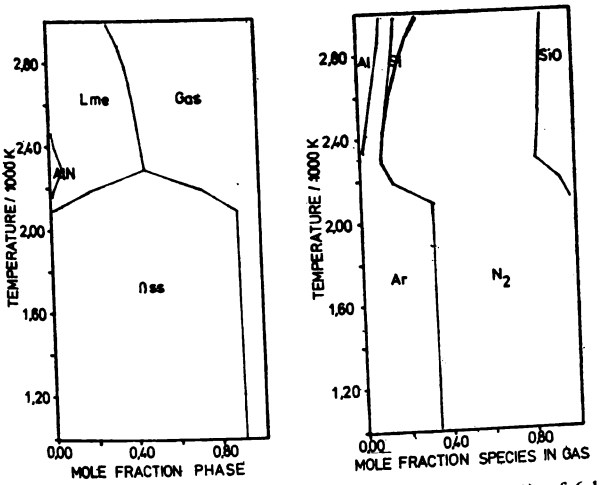


Fig. 5. Calculated phase equilibria for a composition (at. %) of 6.1 O, 54.6 N, 30.3 Si, 6.1 Al and 3.0 Ar[15,20]

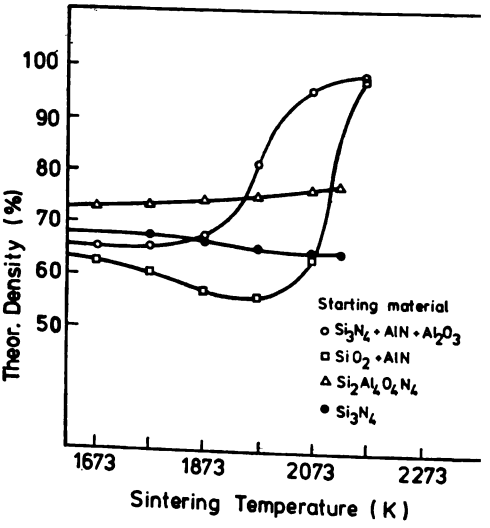
represented in a so called phase stability diagram[21], where the composition and the amount of phases for the chemical composition for which the calculation was made is drawn versus the temperature. The variables in these calculations are the chemical composition, temperature and pressure.

Densification of Si_3N_4 materials

Now we have to turn to the parameters and mechanisms which control the densification. The densification rate follows the models as described in powder metallurgy[22]: First we observe a fast densification by a particle rearrangement process upon the first liquid formation. The second stage sets in already which is controlled by dissolution of the α Si_3N_4 grains in the liquid phase and reprecipitation of β Si_3N_4. This stage can be either diffusion or reaction controlled. The third stage will normally not be observed in Si_3N_4 materials. It is the agglomeration of the reprecipitated crystals after all liquid phase has disappeared. This model applies as well for the pressure sintering. In order to densify the material the amount of liquid phase has to be large enough to obtain complete density at the end of stage two. These mechanisms have been studied extensively in Si_3N_4 ceramics and generally the results agree fairly well with the models for pressureless sintering or the Coble model[23–25] for pressure sintering. However, a number of parameters is not included in the rate laws of these models: the amount of

Digitized by Google

liquid formed depends on composition, temper
factor is the atmosphere. Vaporization can inhi
the kinetics of the chemical reaction taking pla
is of importance. This has been studied for βss
where two different mixtures can be chose.[26–28]
Al_2O_3. The first mixture forms some liquid a
amount of liquid formed is not sufficient to res
chemical reaction. Higher temperatures incre
but this liquid is thermodynamically instable a
ification. The loss of SiO can only be avoidec
K/min) and temperatures above 2123 K. In su
the pores rapidly and thus avoids vaporizati
mixture forms a liquid only at temperatures ab
content the liquid is more stable and allows den
cient amount of liquid is formed. These two type
in Fig. 6 where additionally it is show.n that th
haves like Si_3N_4 as a covalent material and d



One more factor has to be maintained dur
place. This is to obtain a complete transformati
we have to stop for a moment and discuss th
modifications at first, which has been the cau
literature. Both modifications are of hexagonal
twice the *c* lattice spacing of β Si_3N_4. The α m
rotation around an axis perpendicular to *c*. Th
considers β Si_3N_4 to be more stable at all tempe
special kinetical conditions upon the nitridatio
material with optimal strength a complete trans
grains into the more fibrous β Si_3N_4 grains has

Digitized by Google

formation parallels the densification rate during the solution reprecipitation stage. This means, the order of activation energies for both processes has to be of the same order of magnitude. The transformation requires the rearrangement of groups of atoms which necessitates a high activation energy. Therefore so far only transformation in presence of a liquid phase, which lowers such an activation energy, has been observed[24,25].

Microstructure formation

Next we shall consider the microstructure formation. This is influenced by the material composition and by the fabrication parameters and in return influences the material properties. The difference of the various additives on the phase composition has already been mentioned in the first chapter. Not desirable is the presence of amorphous fractions, which weakens the high temperature strength. A secondary heat treatment can crystallize out the amorphous phase and thus improve the strength. Yttria containing materials show a better crystallization behaviour than magnesia containing ones. Impurities have also a significant effect on the high temperature strength because they accumulate in the amorphous phase[29,30] and lower the softening point of it. The most important impurity elements in this respect are Ca, Mg (if not added as MgO) and Fe. If the amorphous phase is present in small volume fractions only ($<10^{-1}$ Vol%), it is concentrated in triple points and high angle grain boundaries, low angle grain boundaries do not exhibit any amorphous phase as can be detected by transmission electron microscopy. A higher amount of liquid present during sintering rises the grain size. The grain size has an influence on the strength, if the flaw size is smaller than the grain size, the Hall-Petch relation applies. If flaw size is larger than the grain size the latter has no influence on the strength. An optimal microstructure also must not contain pores or metallic inclusions, which act as centres for crack formation. An optimal strength furthermore can only be obtained by a smooth surface.

Mechanical properties of Si_3N_4 ceramics

Since Si_3N_4 is meant to be used as a high temperature engineering material the mechanical properties will be of greatest importance. However, before we can discuss and compare the various mechanical properties we have to pay some attention to the kind of test performed on the material. First the size and shape of the specimen tested needs to be considered, because the flaws are statistically distributed in the material. Furthermore the kind of test and the testing conditions all exert an influence on the final result. This makes it very difficult to compare the measurements under entirely different conditions. It can be only noted that so far the best room temperature strength has been obtained by Si_3N_4 containing small amounts of Al_2O_3 and Y_2O_3. While at room temperature a sudden catastrophic failure can be observed, there is some plastic deformation by grain boundary creep at elevated temperatures before failure[31]. Thus the failure gets time dependent. From the softening point of the amorphous phase the strength begins to degrade. The influence of amount and composition for this strength degradation have been noted already. A different failure mechanism appears in βss materials according

Digitized by Google

to ref. 32 where the grain boundary creep is controlled by diffusion through the bulk material. Due to the lower activation energy of this process the strength degradation in such materials, which of course must contain only minimal amounts of amorphous phase, sets in at lower temperatures. But the effect of this degradation is weaker than that controlled by the amorphous phase. For both effects the crack starts by cavity formation in triple points upon the grain boundary creep. If this proceeds, the various cavities unite resulting in subsequent failure.

The thermoshock resistance is another important factor for the application as a high temperature material. The presence of an amorphous phase here as well is a limiting factor[33]. However, even materials with low amounts show a strength degradation at critical temperatures above 500 K. Most of the strength degradation results not from transient thermal stresses and subsequent crack formation but from a change in the surface morphology due to the heat treatment. A significant improvement for the thermoshock resistance can be found by adding ZrO_2 dispersions. Above a critical temperature of 1100 K the martensitic phase transformation from tetragonal to monoclinic ZrO_2, which is connected with a volume increase, produces compressive stresses inside the material which oppose the thermal stresses. This is shown in Fig. 7 as compared to βss material without ZrO_2 dispersions[15].

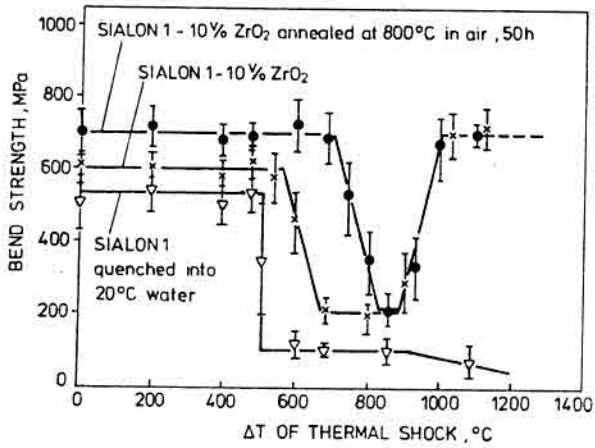


Fig. 7. Influence of thermal shock on the room temperature strength of β solid solution material containing ZrO_2 dispersions[15]

Oxidation resistance of Si_3N_4 ceramics

Si_3N_4 is thermodynamically unstable in air at room temperature. However it is protected against further oxidation by a thin surface layer of amorphous SiO_2. Generally there are two oxidation reactions, which can cause an oxidation of Si_3N_4. These can be measured by the weight grain

$$Si_3N_4(s)+3O_2 \rightleftharpoons 3SiO_2(s)+2N_2. \quad (1)$$

This reaction leads to the above mentioned so called passive oxidation. Unde special conditions, for example at an oxygen partial pressure of less than $8.08 \times 10^{-}$ bar at 1600 K a different type of reaction occurs[34]

$$Si_3N_4(s) + 3SiO_2(s) \rightleftarrows 6SiO + 2N_2 \quad (2$$

$$2Si_3N_4 + 3O_2 \rightleftarrows 6SiO + 4N_2. \quad (3$$

This is the so called active oxidation reaction, which does not form a protectiv layer and thus proceeds as long as the oxygen is not consumed completely. In th further course we shall only consider the passive oxidation reaction.

Once the oxide layer is formed the rate of the further reaction is controlle by the oxygen diffusion through this layer and shows a parabolic rate law. How ever, there is a number of further parameters which influence the oxidation The presence of other elements can both increase or decrease the oxida ion. A increase can occur if they tend to dissolve and enrich in the amorphous SiO_2 laye or if they are already present in an amorphous phase. This increases the oxyge diffusivity and by lowering the viscosity, enables bubbling of the nitrogen. Th pores formed thereby again increase the oxidation rate.

A different type of behaviour occurs if these elements promote the crystalli zation of oxide phases on the surface. The presence of such phases lowers th oxygen diffusivity. This is the case for the oxidation of βss material where increasin Al^{3+} content promotes mullite formation, shown in Fig. 8[35].

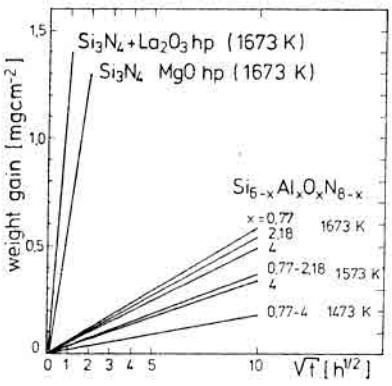


Fig. 8. Oxidation rate of β solid solution materials compared to other Si_3N_4 materials[35]

The presence of crystalline oxide phases as secondary phases normally improves the oxidation resistance. The contrary occurs if easily oxidizing oxynitrides are present, above all if the oxidation reaction involves a significant volume increase as is the case with the silicon yttrium oxynitrides. The volume increase produces surface flaws and thereby creates new surface area. Therefore the presence of such phases should be avoided at least at the surface[36].

Conclusions

The purpose of this paper is to show the various problems that arise in the development of silicon nitride materials. In the beginning these problems were

divided in the three categories: materials composition, fabri
and material properties. In the discussion of each of these three
lations were outlined. These interrelations are the main factor tl
plexity in the studies of these materials and although many i
been carried out, still not all problems are solved in the cour
of these materials in order to enable their application.

ИЗВОД

ОДНОСИ ФАЗА И КРИСТАЛОХЕМИЈА У НИТРИДНОЈ

Г. ПЕЦОВ и Ј. ВАЈС

Макс Планков институт за истраживање метала, Штутгарт,

Нитрид силицијума, Si_3N_4 може се денсификовати једино уз дод
најчешће оксида. У циљу разумевања фазног састава и параметара п
теријала, неопходно је познавање односа фаза у системима нитриди —
су односи фаза различитих система са Si_3N_4 и повезани са механичк
треба размотрити састав и структуру интермедијарних фаза у овим с
било могуће, изнети су општи услови постојања и карактеристике струк

(Примље

REFERENCES

1. L. J. Gauckler, H. L. Lukas, G. Petzow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 34
2. I. K. Naik, L. J. Gauckler, T. Y. Tien, *Ibid.*, **61**, 332 (1978)
3. D. P. Thompson, „*Nitrogen Ceramics*“, ed. F. L. Riley, *NATO Adv Series*, Noordhoff, Leyden 1977, p 129—135.
4. I. Huseby, H. L. Lukas, G. Petzow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 377 (
5. D. P. Thompson, L. J. Gauckler, *Ibid.*, **60**, 470 (1977)
6. L. J. Gauckler, H. L. Lukas, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 503 (1976)
7. F. F. Lange, S. C. Singhal, R. C. Kucnecki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**
8. R. R. Wills, J. A. Cunningham, J. M. Wimmer, R. W. Stewart, *Ibid.*,
9. R. R. Wills, S. Halmquist, J. M. Wimmer, J. A. Cunningham, *J. Mat.*
10. L. J. Gauckler, H. Hohnke, T. Y. Tien, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 35
11. I. K. Naik, T. Y. Tien, *Ibid.*, **62**, 642 (1979)
12. K. H. Jack, „*Phase Diagrams: Materials Science and Technology*“, ed. A. Press, New York 1978, pp 241—285.
13. F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 53 (1978)
14. Y. Inomata, Y. Hasagewa, T. Matsuyama, *Yogyo Kyokai Shi*, **85**, 29
15. J. Weiss, G. Petzow, *Final Report, Bundesministerium für Forschung und* No NTS 27 (1980).
16. Tai-Il Mah, K. S. Mazdiyashni, R. Ruh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 12
N. Claussen, *Ibid.*, **59**, 49 (1976)
I. Weiss, L. J. Gauckler, T. Y. Tien, *Ibid.*, **62**, 632 (1979)

Digitized by Google

19. J. Weiss, *Interim Report, Bundesministerium für Forschung und Technologie*, Project No 27 (1979).
20. P. Dörner, L. J. Gauckler, H. Krieg, H. L. Lukas, G. Petzow, J. Weiss, *Calphad*, **3**, 241 (1979)
21. R. O. Williams, *Met. Trans.*, **8A**, 1008 (1977)
22. G. Petzow, and W. A. Kaysser, to be published in *Sci. Ceram.*, **10**
23. R. L. Coble, *J. Appl. Phys.*, **41**, 4798 (1970)
24. L. J. Bowen, T. G. Carruthers, R. J. Brook, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 335 (1978)
25. L. J. Bowen, R. J. Weston, T. G. Carruthers, R. J. Brook, *J. Mat. Sci.*, **13**, 341 (1978)
26. L. J. Gauckler, S. Boskovic, G. Petzow, T. Y. Tien, *Powder Metall Int.*, **9**, 185 (1977)
27. S. Boscovic, L. J. Gauckler, G. Petzow, T. Y. Tien, *Ibid.*, **10**, 184 (1978)
28. S. Boscovic, L. J. Gauckler, G. Petzow, T. Y. Tien, *Ibid.*, **11**, 169 (1979)
29. A. Arias, J. Mat. Sci., **14**, 1353 (1979)
30. D. R. Clarke, G. Thomas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 491 (1977); **61**, 114 (1978)
31. R. Kossowsky, D. G. Miller, E. S. Diaz, *J. Mat. Sci.*, **10**, 983 (1975)
32. J. A. Palm, C. Greskovich, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 447 (1980)
33. K. Anzai, H. Hashimoto, *J. Mat. Sci.*, **12**, 2351 (1977)
34. S. C. Singhal, *Ibid.*, **11**, 500 (1976)
35. J. Schlichting, L. J. Gauckler, *Powder Metall. Int.*, **9**, 36 (1977)
36. C. L. Quackenbush, J. T. Smith, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 533 (1959).

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (5) 135—151 (1981)

GHDB-722

543.422.8/.23:543.51

Original scientific paper

CHARGE STRIPPING REACTIONS IN MASS SPECTROMETRY: IONISATION ENERGIES OF SOME MONO- AND DISUBSTITUTED BENZENE IONS

TEODOR AST

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 *Belgrade, Yugoslavia*

CHRISTOPHER J. PORTER, CHRISTOPHER J. PROCTOR and JOHN H. BEYNON

Royal Society Research Unit, University College of Swansea, Singleton Park, Swansea SA 28PP, *U.K.*

(Received 26 January 1980)

Charge stripping reactions of gaseous organic ions of the type $m^+ + N \rightarrow m^{2+} + N + e^-$, where N represenrs a neutral particle of collision gas, have been used to determine ionisation energies of m^+ ions in a double focusing mass spectrometer. A number of mono- and disubstituted benzenes has been studied; it is shown that the method is equally applicable to molecular and fragment ions. The overall energy balance of the charge stripping process is discussed, as well as the effects of varying the collision gas type and pressure and the accelerating voltage.

When high translational energy ions collide with neutral gas molecules in a mass spectrometer drift region, a charge stripping process can take place as represented by

$$m_1^+ + N \rightarrow m_1^{2+} + N + e^- \qquad (1)$$

The products of the above reaction were first observed in conventional mass spectra at apparent mass values of $m_1/4$ [1,2]. The development of ion kinetic energy spectroscopy offered new possibilities for studying such charge stripping processes and this has resulted in a number of different applications.

If reaction (1) is taking place in the first field free region of a double focusing mass spectrometer, the product ions will be transmitted through the electric sector when its value is set close to $E/2$, where E represents the value at which the main beam of stable ions is transmitted. If the magnet current is now scanned, a mass spectrum will be recorded representing all singly charged ions which have become doubly charged as a result of the charge stripping reaction (1). Such a mass spectrum has been called an „$E/2$ mass spectrum" and it was shown that it exhibits significant differences in comparison with the mass spectra of both singly- and doubly-charged ions, thus providing additional, often complementary, information on the compound studied[3].

The cross-section for the charge stripping reaction is a very sensitive function of ion structure and in a number of studies it has been used to distinguish between

Digitized by Google

isomeric structures[4]. In yet another study, nitrogen-containing compounds in complex liquid mixtures were recognised by their enhanced tendency for charge stripping[5].

From an energetic point of view, the charge stripping reaction (1) takes place as an isolated system in which the high translational energy ion m_1^+ provides, through its translational energy, the only available source of energy to drive the reaction. For the second electron to be removed, it is necessary that some of the translational energy of the m_1^+ ions be converted to internal energy. The translational energy loss can be measured by passing the product m_1^{2+} ions through the electric sector analyser of a mass spectrometer, and provided certain conditions are met (*vide infra*), the translational energy loss will reflect the ionisation energy of m_1^+.

This approach was first taken in studies carried out on a double focusing mass spectrometer of „conventional" geometry, i.e. an instrument in which the electric sector analyser precedes the magnetic sector analyser. The charge stripping processes are studied in the first field free region (region preceding the electric sector). A study involving a number of organic ions[6], as well as another involving rare gas ions[7], both gave encouraging results in that good agreement with literature values of double ionisation energies was obtained.

Single ionisation energies of organic compounds or appearance energies of singly charged fragment ions can be obtained by a variety of techniques; the largest compilation of such data[8] lists 19 different methods which have been utilised for providing such information. Obtaining double ionisation energies of organic compounds or appearance energies of doubly charged ions has proved to be a much more formidable task. Few techniques have been utilised for such determinations; in fact, more than 90% of the values listed in the above mentioned compilation were obtained by electron impact threshold measurements. The major difficulties involved in these measurements are the low abundances of most doubly charged ions when produced directly from the neutral species and the interference from singly charged ions that may have the same m/z ratio as the doubly-charged ions being studied. To overcome the latter difficulty, it is often necessary to study the ^{13}C isotope of the correspondingly doubly-charged ion so as to give a non-integral value of m/z. This has the disadvantage that it further reduces the sensitivity. The fact that double ionisation follows a quadratic threshold law[9] makes the extrapolation procedure for determining the ionisation energy inherently more ambiguous and the results less reliable. In view of these problems it is not surprising that very few double ionisation energies of organic molecules have been determined so far, and the few literature values often have large probable errors.

The determination of double ionisation energies by the charge stripping method represents an entirely new concept in which most of the drawbacks of the „classical" electron impact threshold measurement technique are overcome. Most notably, the interference from singly-charged ions of the same m/z value as the measured doubly-charged ions is eliminated, since the two species differ in their kinetic energy-to-charge ratio (this will be discussed in the experimental section). Furthermore, the charge stripping peaks are very narrow and in most cases exhibit sharp and well defined onsets, which enables more precise measurement of their position than is possible using the threshold extrapolation procedure of the conventional method.

Digitized by Google

In continuation of our early experiments performed on a „conventional" geometry mass spectrometer[6], we now report studies carried out on a „reversed" geometry double focusing mass spectrometer. In this geometry, the magnetic analyser precedes the electric sector; the ion studied is first mass selected, then charge stripping is performed in the second field free region; energy analysis of the product doubly-charged ion is performed in the electric sector. There are certain advantages to this arrangement, to be discussed later.

A number of mono- and di-substituted benzenes has been chosen for this study. Values of their double ionisation energies have been determined; in addition, various aspects of the overall technique and instrumental parameters are discussed.

All the experiments were performed on a reversed geometry VG Micromass ZAB-2F double focusing mass spectrometer[10], schematically represented in Figure 1. In a typical experiment, ions m_1^+ formed in the source, are accelerated through

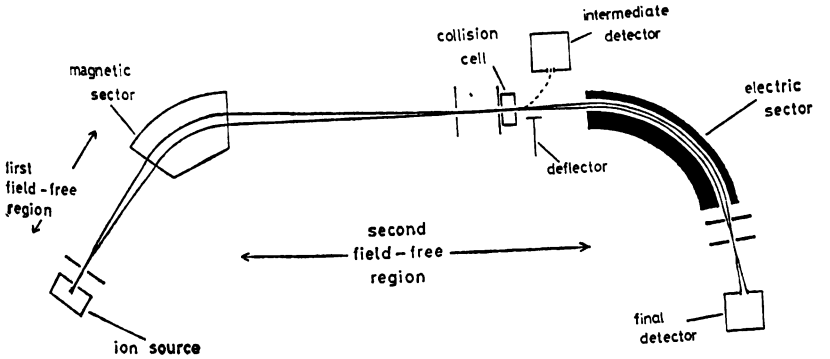


Fig. 1. Schematic representation of the ZAB-2F double focusing mass spectrometer.

a voltage V, thus acquiring a translational energy eV (where e represents the ion charge). The ions are then mass selected by the magnet; only m_1^+ and m_2^{2+} ions (where $m_2=2m_1$) will be transmitted at an appropriate setting of the magnet current. Next, the selected ions are passed through the collision gas N, located inside a collision cell, where the charge stripping reaction takes place (see equation (1)). Ignoring, for the moment, the amount of energy necessary to remove the second electron from the reactant ion, the product m_1^{2+} ion will still have translational energy eV, but two positive charges. Since the electric sector separates the ions according to their translational energy-to-charge ratio, the product ions m_1^{2+} will be transmitted when the sector voltage is set to the value $E/2$, where E represents the voltage at which the main beam of stable ions is transmitted. Note that the doubly charged m_2^{2+} ions, formed in the source, which have passed through the magnet together with the m_1^+ ions, cannot be transmitted through the electric sector set at $E/2$, since they have the translational energy-to-charge ratio of $2eV/2$, and it is only the ratio $eV/2$ which is accepted.

Digitized by Google

In fact, the m_1^{2+} ions will have somewhat less translational energy than eV, by the amount necessary to remove the second electron from the m_1^+ ions (this is discussed in detail later). Therefore, if the electric sector voltage is scanned from the value $E/2$ downwards, the peak due to the charge stripping process (1) will be recorded; the displacement of this peak from the exact value $E/2$ reflects the translational energy lost in the charge stripping process.

EXPERIMENTAL

Ions were produced in the source by bombardment with 70 eV electrons, with a trap current of 100 μA and sample pressure typically of 3×10^{-4} Pa. An accelerating voltage of 5 kV was used, except in experiments where the effect of acceleration voltage variation was studied. Nitrogen collision gas was used at an indicated pressure of 7×10^{-4} Pa; it is estimated that the actual pressure in the collision cell is a factor of $\sim 10^3$ times higher than the indicated pressure.

All spectra were recorded and stored on a PDP8e computer system interfaced to the spectrometer, which permits a peak to be signal averaged by successive scans[11]. The signal to noise ratio is improved by a factor $\sqrt{n}$ after n scans. To ensure that no loss of resolution occurred during the signal averaging process, the position of the incident beam of m_1^+ ions was monitored and controlled using a 'beam-lock' circuit[10].

In most cases, individual measurements on peak onsets could be made with a precision of ± 0.1 eV. The uncertainty was greater for peaks of poorer signal to noise ratio or in cases where interference was encountered (see later). Taking all effects into account, we estimate the reliability of our measurements to be better than ± 0.5 eV in all cases. The ionisation energy of $C_7N_8^{+\cdot}$ ions measured for toluene (15.7 eV) was used as a standard for calibrating the energy scale throughout all measurements.

RESULTS AND DISCUSSION

A typical charge stripping peak is shown in Figure 2a; it represents the process $C_7H_8^{+\cdot} \rightarrow C_7H_8^{2+}$ in toluene, using nitrogen as collision gas. Figure 2b shows

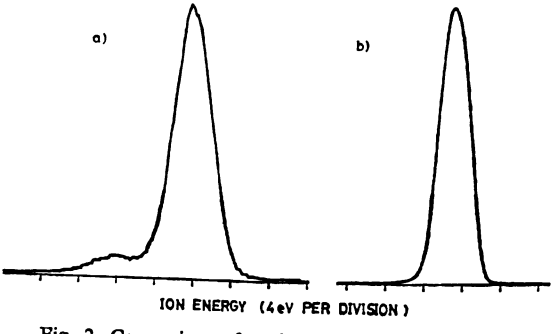


Fig. 2. Comparison of peak widths a) for the charge stripping process $C_7H_8^{+\cdot} \rightarrow C_7H_8^{2+}$, and b) for the main beam of stable $C_7H_8^{+\cdot}$ ions in toluene.

the appearance of the peak due to the main beam of stable $C_7H_8^{+\cdot}$ ions plotted under identical conditions and on the same energy scale, so that the two can be compared.

Digitized by Google

Before going into somewhat more detailed description and discussion of the overal process, the main features of a charge stripping peak can be summarised as follows:

(*i*) The peak is very narrow, typically only 20% wider than the corresponding main beam at half-height;

(*ii*) It shows a steep rise on the high energy side;

(*iii*) There is some broadening on the low energy side, with a fairly well defined second maximum some 8 eV from the centre of the main peak.

In view of these basic observations, let us now examine the energetics of the charge stripping process (1). The relevant parameters involved are represented by the equation

$$Q_{min}=IE(m^+)+KE(N)+EE(N)+E(e)+E(\Delta m)+EE(m^{2+})-EE(m^+) \qquad (2)$$

where Q_{min} is the translational energy difference between m^+ and m^{2+} ions, i.e. the translational energy loss in reaction (1)

$IE(m^+)$ is the ionisation energy of m^+

$KE(N)$ is the translational energy acquired by the molecules of collision gas N during the collision

$EE(N)$ is the excitation energy imparted to the collision gas

$E(e)$ is the energy of the ejected electron less the energy of an electron having a velocity equal to that of m^+

$E(\Delta m)$ is the correction of the measured translational energy required because of the mass change due to the loss of an electron.

$EE(m^{2+})$ is the excitation energy of m^{2+}

$EE(m^+)$ is the excitation energy of m^+

For large organic ions (of more than a few atoms) with translational energies in the keV range, the translational energy lost by the reactant ion m^+ can be, to a good approximation, equated with its ionisation energy, i.e.

$$Q_{min}=IE(m^+) \qquad (3)$$

Obviously, for equation (2) to reduce to equation (3), it is necessary for all other energy terms to be either zero or negligibly small. But before examining the rationale for the above assumptions, it should be pointed out that the quantity Q_{min}, which is experimentally measured, represents the *minimum* energy required for the charge stripping process (1) to be carried out; it is therefore measured as the peak onset. To obtain the Q_{min} value, the high energy side of the charge stripping peak is extrapolated to the base line and corrected for the initial energy spread of the ion beam, as represented by the half width at base line of the main beam of non-reacting m^+ ions. Therefore, the peak onset represents the m^+ ions which have lost minimum translational energy to become m^{2+} ions; all other processes, if any, involving additional translational energy loss, contribute to the peak broadening on the low energy side.

Digitized by Google

Let us now examine the nature and the expected magnitude of various energy terms appearing in equation (2). KE(N), the kinetic energy acquired by the collision gas particles, can be estimated by applying the laws of conservation of energy and momenta to the reaction system[12]. In a typical case, ions of m/z 100, having kinetic energy of 5000 eV, and ionisation energy of 15 eV will impart some 0.04 eV of translational energy to the nitrogen collision gas molecules. This value has been calculated for zero scattering angle and it increases only negligibly with increase of this angle over the acceptance range of the spectrometer.

It is possible that some of the collisions will result in excitation of the collision gas molecules. In the case of diatomic or polyatomic collision gases, both vibrational and electronic excitation must be considered, while with rare gases, only electronic excitation is possible. We have used nitrogen collision gas in all our experiments; any vibrational excitation would show as broadening of the charge stripping peaks on the low energy side. In fact, most of the peaks are narrow and almost symmetrical, pointing to the fact that vibrational excitation of the collision gas does not make a significant contribution to the overall process. On the other hand, the first excited electronic states of N_2 lie 6.2 eV (triplet) and 8.5 eV (singlet) above its ground state. Therefore, if excitation to these states were taking place, we would expect to observe this through the appearance of separate peaks under our energy resolution conditions. Indeed, a weak peak, at approximately 8 eV lower energy than the main charge stripping peak, is always present (Figure 2a). When helium collision gas, which has a first excited state at 19.8 eV, is used, no such extra peak is observed. The main conclusion is that whatever the nature or extent of the collision gas excitation process, it will not influence the Q_{min} value measured at peak onset.

For the term E(e), the energy of the ejected electron, to be of any significance, the velocity of the electron would need to be considerably larger than the velocity of the m^+ ions; it is very likely that this contribution to the overall translational energy loss is negligible; the symmetry and narrowness of the charge stripping peaks bear this out, once again.

The value of the term $E(\Delta m)$ can be easily calculated: it will reflect the portion of the initial translational energy of m^+ ions which is proportional to the mass of an electron. Thus, for an ion of m/z 100, having the translational energy of 5000 eV, this change in energy due to the change in mass when the second electron is ejected is 0.03 eV.

Let us, finally, consider the last two terms of equation (2), i.e. the amount of excitation energy in the product and reactant ions. The value of $EE(m^+)$ is of special importance, since this is the only term of equation (2) which could make the approximation (3) invalid. If this term were significant, then the experimental value of the ionisation energy $IE(m^+)$ would be reduced by the same amount. However, for large organic ions, the internal energy of m^+, which may be as large as 1 eV, would be expected to be randomised over its many degrees of freedom by the time the ion reaches the second field free region. Typically, the time required for an ion to reach the collision cell is of the order of 10^{-5} s and it will thus have undergone 10^8—10^9 vibrations before it meets the molecule of collision gas. The collision occurs rapidly (an ion of mass 50 and energy 8 keV traverses 1 nm in 6×10^{-15} s) and cannot be accompanied by vibrational energy transfer. Therefore, it can be postulated that $EE(m^+) \simeq EE(m^{2+})$, i.e. the energy required for the removal of one further electron is essentially independent of the internal energy

Digitized by Google

of the ion. On the other hand, considering the m^{2+} ions only, which have been formed in this almost 'vertical' or Franck-Condon process, it is possible that many of them might be formed in electronically excited states, especially if the electron removed during their formation is a bonding one. However, if they are to be collected without fragmenting, the product m^{2+} ions must have life-times of the order of a few microseconds (time needed to travel the distance between the collision cell and detector). It is reasonable to assume that by that time, most of the m^{2+} ions formed with excess excitation energy in the charge stripping process, would have fragmented, and thus would not be observed.

In summary, the foregoing arguments suggest that none of the energy terms of equation (2) would be expected greatly to influence the translational energy loss measurement at peak onset; in other words, equation (3) would be expected to be valid at threshold.

This assumption has been experimentally tested for a number of organic compounds with known double ionisation energies. In each case, good agreement with literature values was found as shown in Table 1. This evidence, together

Table 1 Comparison of experimental and literature values of ionisation energies of some organic molecular ions.

Compound	IE(m^+), eV[a]	IE(m^+), eV[b]
Benzene	16.8	16.9[c]
Toluene	15 7	15.7[c]
Benzonitrile	16.9	16.9[d]
Naphthalene	15.0	14.7[c]
Biphenyl	13.3	13.6[c]
Anthracene	14.0	14.0[c]

a This work
b Literature value
c See reference 8
d See reference 6

with the previous results obtained on an instrument with 'conventional' geometry[6,7], points to the validity of our interpretation of the Q_{min} data discussed above.

Ionisation energies of a number of monosubstituted benzene molecular ions have been determined and the results are presented in Table 2. The last column of the table gives literature values for the corresponding ionisation energies of the neutral molecules.* The latter show that substituents which have strong electron withdrawing effects (NO_2, CN, CHO) increase the ionisation energy relative to benzene; substituents with electron-donating effects reduce the value of *IE*(m). A good correlation has been found between *IE*(m) values and σ^+ values for substi-

* Ionisation energy of a molecule, *IE*(m), is used to denote what is commonly known as „single ionisation energy". Ionisation energy of an ion, *IE*(m^+) represents the difference between the double and single ionisation energies of m. The terms „first ionisation energy" and „second ionisation energy", should be discouraged, since their meaning is ambiguous.

Digitized by Google

tuents[13]. Ionisation energies of molecular ions of m not follow this pattern; however, the overall size of th major factors in determining the value of $IE(m^+)$. T the fact that the product doubly charged ions would b stable as the intercharge distance within the ion incre lombic repulsion energy contained in it.

Table 2. Ionisation energies of some monosub benzene molecular ions $C_6H_5X^{+\cdot}$

Substituent	$IE(C_6H_5X^{+\cdot})$, eV	$IE(C_6H_5$
$COOCH_3$	12.8	9.3
COC_2H_5	13.2	9.2
CH_2NH_2	13.7	8.6
NHC_2H_5	13.9	7.5
$N(CH_3)_2$	14.5	7.1
I	14.9	8.7
NH_2	15.4	7.7
CHO	15.7	9.5
CH_3	15.7	8.8
Br	15.7	8.9
OH	16.1	8.5
Cl	16.2	9.0
CN	16.7	9.7
H	16.8	9.2
F	17.2	9.2

a Ref. 8. All values obtained by photoionis unless specified otherwise. b Electron c Charge transfer method.

Table 3 gives the ionisation energies of some d ular ions. For all compounds studied (except those co sation energy of m^+ for the disubstituted benzene is lo value for the compound monosubstituted with either level of experimental uncertainty prevents definitive co in some cases there seems to be a trend for $IE(m^+)$ they decrease in the order meta>ortho>para.

The charge stripping method is readily applicabl energies of fragment ions as well. As an example, ionis present in the mass spectrum of toluene have been

Digitized by Google

obtained are listed in Table 4. The relatively large cross-sections for the charge stripping processes and the sensitivity available on the instrument used enabled even such reactions as $C_7^{+\cdot} \rightarrow C_7^{2+}$ to be observed with reasonable signal-to-noise ratio; $C_7^{+\cdot}$ ions were present to the extent of only 0.1% relative abundance in

Table 3. Ionisation energies of some disubstituted benzene molecular ions.

Compound	Ionisation energy, eV		
	ortho	meta	para
Fluorotoluene	16.1	16.0	16.0
Chlorotoluene	15.5	15.8	15.1
Bromotoluene	14.7	15.1	14.6
Iodotoluene	14.0	14.2	13.5
Fluorophenol	16.2	16.7	16.1
Chlorophenol	15.9	15.9	15.9
Bromophenol	15.3	15.6	15.0
Iodophenol			14.1
Fluoroaniline	15.5		
Chloroaniline	15.1		
Bromoaniline	14.7		
Iodoaniline	14.0		
Hydroxyphenol		15.2	
Allylphenol	13.3		

the mass spectrum of toluene. It is interesting to note that the Q_{min} values do not follow a smooth trend in going form the molecular ion down to the smaller fragments; this may be an indication that some doubly charged ions have particularly stable structures. One such example is thought to be the $C_7H_6^{2+}$ ion, which is the eighth most abundant ion in the mass spectrum of toluene (4%), and which also has a low Q_{min} value for charge stripping. It has been suggested that doubly charged ions of the type $C_nH_6^{2+}$ exhibit stable cumulene structures; they are abundant in all hydrocarbon doubly charged ion mass spectra[14].

In order to obtain further proof that the ions reaching the collision cell, some 10^{-5} s after their formation, are essentially in their ground states, the charge stripping processes were carried out for a number of $C_7H_7^+$ ions obtained from different compounds. If, as is believed, the $C_7H_7^+$ ions have the same structure irrespective of their source, and if their ionisation energies turn out to be identical, this would provide evidence that we are indeed dealing with ground state ions; it would be very unlikely that the same amount of excitation energy would be involved in each case. The results obtained are shown in Table 5; all values fall within a range of ± 0.2 eV, which is less than the experimental uncertainty. There-

Digitized by Google

fore, the conclusion is that the $C_7H_7^+$ ions are in the same electronic state in each case, presumably the ground state.

Table 4. Ionisation energies of ions in toluene

Ion	IE(m^+), eV	Ion	IE(m^+), eV
$C_7H_8^{+\cdot}$	15.7	$C_5H_3^+$	17.2
$C_7H_7^+$	15.9	$C_5H_2^{+\cdot}$	16.3
$C_7H_6^{+\cdot}$	14.6	C_5H^+	17.9
$C_7H_5^+$	15.7	$C_4H_5^+$	16.2
$C_7H_3^+$	14.9	$C_4H_4^{+\cdot}$	16.2
$C_7H_2^{+\cdot}$	14.8	$C_4H_3^+$	17.4
C_7H^+	16.3	$C_4H_2^{+\cdot}$	18.0
$C_7^{+\cdot}$	16.1	C_4H^+	17.7
$C_6H_5^+$	15.5	$C_3H_5^+$	17.7
$C_6H_4^{+\cdot}$	14.2	$C_3H_4^{+\cdot}$	17.2
$C_6H_3^+$	15.2	$C_3H_3^+$	19.0
$C_6H_2^{+\cdot}$	16.6	$C_3H_2^{+\cdot}$	16.7
C_6H^+	16.7	C_3H^+	19.7
$C_5H_6^{+\cdot}$	16.0	$C_2H_3^+$	19.8
$C_5H_5^+$	16.3	$C_2H_2^{+\cdot}$	20.8
$C_5H_4^{+\cdot}$	15.4		

The effect of the collision gas pressure on the charge stripping process is demonstrated by the results shown in Table 6. In a typical case, the increase in

Table 5. Ionisation energies of $C_7H_7^+$ ions from different compounds.

Compound	IE($C_7H_7^+$), eV
Toluene	15.9
Ethylbenzene	16.1
p-Xylene	16.0
p-Chlorotoluene	15.8
p-Fluorotoluene	16.1
Naphthalene	15.7
Average : 15.9 ± 0.2	

Digitized by Google

pressure attenuates the main beam intensity ($m^{+\cdot}$ ion current) and increases the abundance of the product ions (m^{2+} ion current). For the charge stripping reaction of the molecular ions in chlorobenzene, the optimum indicated collision gas pressure

Table 6. The effect of changing the collision gas pressure on the charge stripping process $C_6H_5Cl^{+\cdot} \rightarrow C_6H_5Cl^{2+}$ in chlorobenzene.

Indicated collision gas pressure, torr.	% Attenuation of the $C_6H_5Cl^{+\cdot}$ beam	Relative abundance of the $C_6H_5Cl^{2+}$ peak
$4x10^{-8}$	0	1
$1.2x10^{-7}$	30.8	8
$5x10^{-7}$	35.8	18
$1x10^{-6}$	47.7	32
$4.8x10^{-6}$	68.3	87
$2x10^{-5}$	96.4	41

is between 5 and 8×10^{-4} Pa, which causes attenuation of the main beam by about 70%. Further increase in pressure results in a sharp drop of the charge stripping peak intensity, which is mainly due to the excessive scattering of the ion beam; as seen from Table 6, at a pressure of 3×10^{-3} Pa, more than 96% of the $m^{+\cdot}$ ions do not reach the collector.

Another point of interest is the influence of the type of collision gas used on the appearance of the charge stripping peaks. Experiments were performed with a number of different collision gases; significant changes in peak abundances and widths were observed, but the position of peak onset remained constant. The results of these experiments are given in Table 7. Oxygen seems to be the most efficient collision gas for charge stripping; however, due to its detrimental effects on the instrument, nitrogen, the next most efficient gas, was used throughout this study. Helium collision gas causes considerable broadening of the charge stripping peak, which becomes almost twice as wide as the main beam. Figure 3 illustrates this point by comparing the charge stripping process $C_7H_8^{+\cdot} \rightarrow C_7H_8^{2+}$ in toluene with nitrogen collision gas (lower trace) and helium collision gas (upper trace). Kim and McLafferty[15] have studied the collisional activation efficiencies of a number of different gases. For the reaction $CH_4^{+\cdot} \rightarrow C^{+\cdot}$ at 7.8 kV, which requires ~15 eV of translational energy to be converted to internal energy, they found helium to be the most efficient target. For the five collision gases studied (He, Ar, D_2, CH_4 and NH_3), they concluded that their efficiencies increased proportionately to the increase in their ionisation energies. Our results, shown in Table 7, do not reflect any such regularity for collision gas efficiencies in the charge stripping process, although the amount of energy to be transferred is of the same order of magnitude (13—20 eV for most processes).

The effect of changing the accelerating voltage is shown in Table 8; the intensity of charge stripping peaks increases steadily with increasing accelerating voltage; however, this does cause considerable broadening of the peak. While this effect might not be important for studies of large organic ions, where only

Digitized by Google

one charge stripping peak is observed for each process, it is an important consideration for studies involving monoatomic ions. The charge stripping processes of rare gas ions[7], for example, exhibit three peaks, one due to the ground state

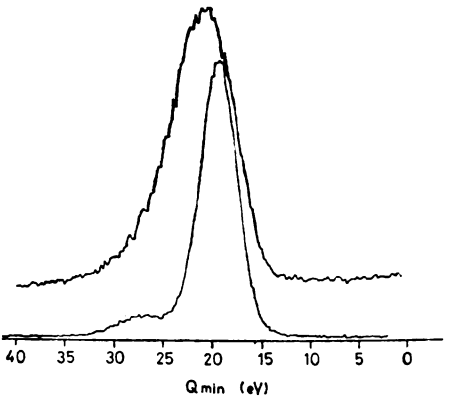


Fig. 3. The peak due to the charge stripping process $C_7H_8^{+\cdot} \rightarrow C_7H_8^{2+}$ in toulene obtained with nitrogen collision gas (lower trace), and helium collision gas (upper trace).

ion m^+, and the other two to long lived excited states. In such cases, good resolution of the peaks is desirable in order to enable precise onset measurements on each

Table 7 Effect of different collision gases on the charge stripping process $C_7H_8^+ \rightarrow C_7H_8^{2+}$ in toluene [a]

Collision gas	$C_7H_8^{+\cdot}$ peak width at half-height, eV	$C_7H_8^{2+}$ peak width at half-height, eV	Abundance ratio $C_7H_8^+ / C_7H_8^{2+}$
Ar	3.79	5.01	6.2×10^7
CH_4	3.92	5.47	9.9×10^7
CO_2	3.84	5.31	3.0×10^6
He	4.03	7.79	5.3×10^6
CO	3.84	4.67	2.2×10^5
N_2	3.87	4.46	3.9×10^5
O_2	3.83	4.11	4.6×10^4

[a] The pressure of the collision gas was adjusted in each case so as to effect an 80% attenuation of the main beam.

one. Since the energy difference between the peaks is constant (does not change with accelerating voltage), and the peaks become broader as this voltage is increased,

Digitized by Google

some peak overlap may eventually result; therefore, it might be advantageous to employ lower accelerating voltages in such cases, with some sacrifice in sensitivity.

Table 8. The effect of accelerating voltage change on the charge stripping process $C_7H_8^{+\cdot} \rightarrow C_7H_8^{2+}$ in toluene.

Accelerating voltage, kV	$C_7H_8^{+\cdot}$ peak width at half-height, eV	$C_7H_8^{2+}$ peak width at half-height, eV	Abundance ratio $C_7H_8^{+\cdot}/C_7H_8^{2+}$
2	1.77	3.47	4.2×10^7
3	2.82	3.96	2.4×10^6
4	3.23	4.32	5.9×10^6
5	3.79	4.67	1.1×10^5
6	4.16	5.05	1.4×10^5
7	5.03	5.68	1.8×10^5
8	5.77	6.72	2.2×10^5

Finally, some experimental difficulties which may occasionally be encountered in studying charge stripping processes will be discussed. These are mainly due to collision induced decompositions of the type

$$m_1^+ \rightarrow (m_1/2)^+ + m_1/2 \qquad (4)$$

which can take place within the collision cell, together with the charge stripping reaction (1). Since the amount of translational energy that needs to be converted into internal energy in order to drive this reaction is small, the product $(m_1/2)^+$ ions will have almost exactly half the translational energy to charge ratio of their parent m_1^+ ions; thus, they will be recorded as a peak centered almost exactly at $E/2$. It has already been pointed out that the products of the charge stripping reaction appear at an electric sector voltage lower than $E/2$, by an amount Q_{min}, which, as seen from the data reported above, usually falls in the range between 13 and 20 eV for organic ions. However, reaction (4) is a decomposition process which always involves release of translational energy, giving rise to broad peaks. These peaks can often be more intense than the charge stripping peaks; in such cases the charge stripping peak will appear as a sharp spike on the broad peak due to reaction (4). A typical case is illustrated in Figure 4a: the broad peak centered at $E/2$ is due to the reaction $C_6H_6^{+\cdot} \rightarrow C_3H_3^+ + C_3H_3^{\cdot}$, while the spike located some 17 eV lower, represents the charge stripping process $C_6H_6^{+\cdot} \rightarrow C_6H_6^{2+}$. Figure 4b shows the upper portion of the peak from Figure 4a, on an expanded energy scale. It is obvious that the onset of the charge stripping peak cannot be measured precisely; thus this particular scan would not be suitable for obtaining the Q_{min} value for the molecular ion of benzene. The way of overcoming this difficulty is to carry out the charge stripping process for the ^{13}C isotope of the molecular ion, i.e. to use the peak at m/z 79. The collision induced decompositions of this ion corresponding to the molecular ion breaking almost in half would be $79^+ \rightarrow 40^+ + 39$ or $79^+ \rightarrow 39^+ + 40$. In the former case, the peak is centered at $(40/79)E$, and in the

Digitized by Google

latter, at (39/79)E. Both of these two peaks are well displaced from the $E/2$ position, thus leaving this region fairly clear for observing the process $79^{+} \rightarrow 79^{2+}$, as illustrated by Figure 5.

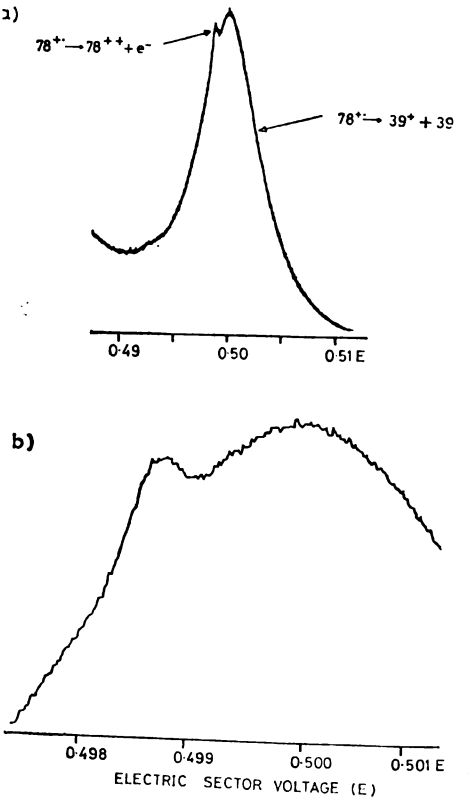


Fig. 4. Electric sector voltage scan of the m/z 78 ion in benzene around the value $E/2$. Part b) shows the upper part of the peak on an expanded scale.

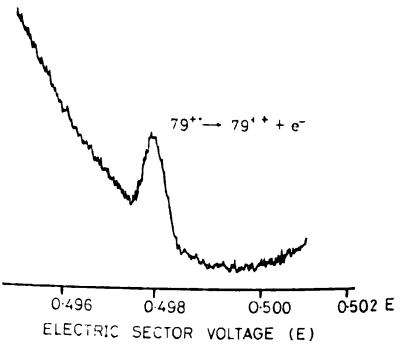


Fig. 5. Electric sector voltage scan of the m/z 79 ion in benzene around the value $E/2$.

Digitized by Google

Molecular ions of *m*-chlorophenol undergo the following collision-induced fragmentation processes.

$$C_6H_5OCl^{+\cdot} \begin{cases} \nearrow & C_5H_5^+ + COCl^\cdot \\ \rightarrow & C_5H_4^+ + HCOCl^\cdot \\ \searrow & C_5H_3^+ + H_2COCl^\cdot \end{cases}$$

If the ^{35}Cl molecular ions are selected for study (m/z 128), the products of the above decompositions will be centered at electric sector voltages $0.508E$, $0.500E$ and $0.492E$, respectively. The three peaks are not resolved, as shown in Figure 6a. The charge stripping peak due to reaction $C_6H_5OCl^{+\cdot} \rightarrow C_6H_5OCl^{2+}$ appears as a sharp signal superimposed on the left side of the broad triplet. Figure 6b shows the region around the charge stripping peak on an expanded scale. The onset measurement can be taken, but with some uncertainty. If, however, the ^{37}Cl molecular ion is chosen for study (m/z 130), the peaks due to the three decompositions will be centered at $0.500E$, $0.492E$ and $0.484E$, respectively (Figure 7a). The charge stripping peak is now situated in a more favourable position at the top of the broad ensemble; when plotted on an expanded scale (Figure 7b), it can be seen that measurement of its onset becomes more reliable than in the previous case.

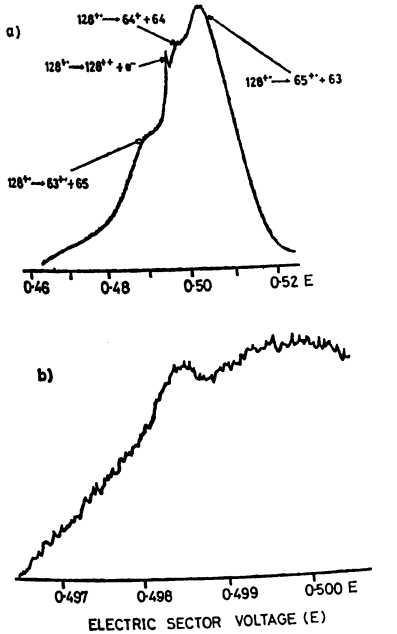


Fig. 6. Electric sector voltage scan of the m/z 128 ion in *m*-chlorophenol around the value $E/2$. Part b) shows the charge stripping peak on an expanded scale.

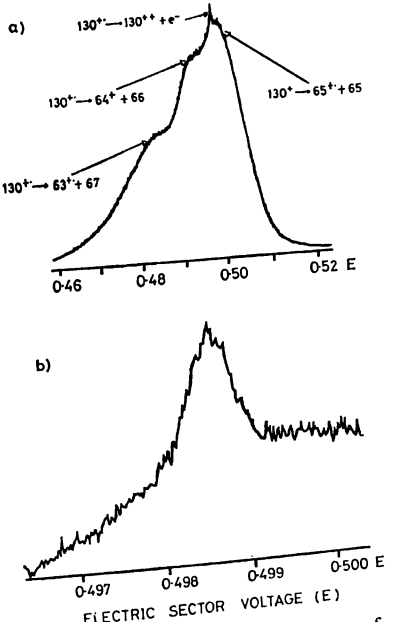


Fig. 7. Electric sector voltage scan of the m/z 130 ion in *m*-chlorophenol around the value $E/2$. Part b) shows the charge stripping peak on an expanded scale.

Digitized by Google

The two examples described show the type of interference that can be encountered in studying charge stripping peaks. In both cases, the collision induced decompositions were much more intense than the charge stripping peaks, yet this did not prevent the Q_{min} values for the processes being obtained. Indeed, we have very rarely encountered cases where measurement of the onsets of charge stripping peaks was rendered impossible due to such interference.

CONCLUSIONS

Charge stripping reactions of large organic ions present a very convenient method for obtaining their double ionisation energies. The technique is simple, fast and yields results of generally higher accuracy than the classical electron impact threshold method. Both molecular and fragment ions can be studied; occasional interference from peaks due to collision-induced decompositions are encountered, but these can usually be overcome by studying ions containing heavy isotopes. Typical m^{2+} ion currents are a factor of 10^5 smaller than the corresponding m^+ ion currents; oxygen and nitrogen have been shown to be the most efficient collision gases for inducing the charge stripping process.

Acknowledgements. We thank the Royal Society, the Science Research Council and the Science Research Community of Serbia for financial support of this work.

ИЗВОД

РЕАКЦИЈЕ ОТКИДАЊА НАЕЛЕКТРИСАЊА У СПЕКТРОМЕТРИЈИ МАСА: ЕНЕРГИЈЕ ЈОНИЗАЦИЈЕ НЕКИХ МОНОСУПСТИТУИСАНИХ И ДИСУПСТИТУИСАНИХ ЈОНА БЕНЗЕНА

Т. АСТ, К. Ц. ПОРТЕР, К. Ц. ПРОКТОР и Ц. Х. БАЈНОН

Технолошко-металуршки факултет, Београд, и Универзитетски колеџ Свонсија, Синглтон Парк, Свонси, В. Британија

Реакције откидања наелектрисања гасних органских јона типа $m^+ + n \rightarrow m^{2+} + N + e^-$, где је N неутрална честица сударајућег гаса, коришћене су за одређивање енергије јонизације јона m^+ у двоструко-фокусирајућем спектрометру масе. Проучавано је више моносупституисаних и дисупституисаних бензена. Показано је да је метод једнако применљив на молекулске и фрагментне јоне. Дискутован је општи баланс енергије реакције откидања наелектрисања, као и ефекти варирања типа и притиска сударајућег гаса и напона убрзања.

(Примљено 26. јануара 1981)

Digitized by Google

REFERENCES

1. K. R. Jennings, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **1**, 227 (1968)
2. J. Seibl. *Org. Mass Spectrom.* **2**, 1033 (1969)
3. a) R. G. Cooks, J. H. Beynon, T. Ast, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1004 (1972)
   b) D. L. Kemp, J. H. Beynon, R. G. Cooks, *Org. Mass Spectrom.*, **11**, 857 (1976)
4. a) R. G. Cooks, J. H. Beynon, J. F. Litton, *Ibid.*, **10**, 503, (1975)
   b) G. L. Glish, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6720 (1978)
   c) A. Maquestiau, Y. V. Haverbeke, R. Flammang, C. D. Meyer, A. Menu, *Org. Mass Spectrom.*, **12**, 706 (1977)
5. D. Zakett, U. M. Shaddock, R. G. Cooks, *Anal. Chem.*, **51**, 1849 (1979)
6. R. G. Cooks, T. Ast, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **11**, 490 (1973)
7. T. Ast, J. H. Beynon, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6611 (1972)
8. H. M. Rosenstock, K Draxl, B. W. Steiner, J. T. Herron, „*Energetics of Gaseous Ions*", National Bureau of Standards, Washington D. C., 1977
9. F. H. Dormau, J. D. Morrison, *J. Chem. Phys.*, **35**, 575 (1961)
10. R. P. Morgan, J. H. Beynon, R. H. Bateman, B. N. Green, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **28**, 171 (1978)
11. P. D. Bolton, G. W. Trott, R. P. Morgan, A. G. Brenton, J. H. Beynon, *Ibid.*, **29**, 179 (1979)
12. R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, G. R. Lester, „*Metastable Ions*", Elsevier, Amsterdam 1973, p. 133
13. G. F. Crable, G. L. Kearns, *J. Phys. Chem.*, **66**, 436 (1962)
14. T. Ast, J. H. Beynon, R. G. Cooks, *Org. Mass Spectrom.*, **6**, 749 (1972)
15. M. S. Kim, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3279 (1978).

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (5) 153—163 (1981)

GHDB-723

543.423:543.51/.53:537.58

Original scientific paper

THERMOCHEMICAL REACTIONS IN ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY

R. RAUTSCHKE and A. UDELNOW

Department of Chemistry, Martin Luther University, 402 Halle/S., German D.R.

(Received 6 January 1981)

Abstract. The dependence of the degree ot enhancement of the relative intensity of spectral lines of transition elements of the 7th to 8th groups ot the periodic table on the contents of thermochemical reagents in the sample was studied. The reagents used were LiF, C_2Cl_6, C_3Cl_8, Li_2CO_3, Ga_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3, ZnO, CdO and HgO. Spectroanalytical and X-ray-diffraction measurements extended the knowledge about the underlying mechanisms in the electrode and in the plasma.

Zusammenfassung. Es wurde der Einfluß thermochemischer Reagenzien auf die Linienintensitäten von Elementen der 4. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems untersucht. Als thermochemische Reagenzien dienten LiF, C_2Cl_6, C_3Cl_8, Li_2CO_3, Ga_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3, ZnO, CdO und HgO. Spektralanalytische und röntgenographische Untersuchungen trugen zur Kenntnis der Reaktionsmechanismen in der Elektrode und im Plasma während der Anregung im Bogen bei.

Evaporation and excitation processes in the electrode as well as in the plasma are decisive factors determining the atomic emission and atomic absorption spectral analysis. The thermochemical reactions between the sample constituents, occurring during heating up to high temperatures yield reaction products which fundamentally differ from the original substances with regard to their evaporation behaviour. A definite element in various matrices or working atmospheres can reveal entirely different reaction products and therefore evaporate in different ways.

The reaction equations demonstrate that compounds of medium and low volatility are formed under the specified conditions.

without C: $2\ TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3 + O$

with C: $2\ TiO_2 + C \rightarrow Ti_2O_3 + CO$

$Ti_2O_3 + 5\ C \rightarrow 2\ TiC + 3\ CO$

with SiO_2+C: $2\ TiO_2 + 2\ SiO_2 + 9\ C \rightarrow TiC + TiSi_2 + 8\ CO$

with CaO: $TiO_2 + CaO \rightarrow CaTiO_3$

with C+Ar/O_2: $2\ TiO_2 + C \rightarrow Ti_2O_3 + CO$

Accordingly, very different numbers of atoms to be excited and ionized, reach the plasma in the course of the evaporation[1–4]. Moreover this evaporation process is even more complicated, if at the beginning and at the end of the excitation proc-

Digitized by Google

ess different compounds are formed. A decrease of the sample content of highly volatile constituents can result in an enrichment of carbon, which first of all favours the formation of low volatile compounds. In this case a large part of the analysed element is transferred only very slowly from the electrode into the plasma.

These considerations show that the relation between the atoms to be excited in the plasma and the actual concentration of the element in the sample are greatly modified, and wrong results of the analysis may arise.

Because of this reason the spectroscopist is aiming at those volatilization and excitation conditions which guarantee: 1) reaction products which are highly volatile as well as stable during long excitation times and 2) low dissociation energies of the molecules in the plasma.

These conditions may be reached by adding those reagents to the sample, which reinforce thermochemical reactions. Already Schroll[5,6] specified a great variety of substances, which favour the formation of highly volatile compounds. In particular alkaline and alkaline earth halides proved applicable, also some halides of heavy metals and some oxides (Table I).

TABLE I

	Thermochemical reagents					Ionization potential (eV)	
1.	LiF	NaF	KHF_2	BaF_2	LaF_3	Li	5.39
		NaCl	KCl			Na	5.14
	LiBr	NaBr	KBr			K	4.34
		NaI	KI			Ba	5.21
						La	5.61
2.		CuF_2	CdF_2	PbF_2		Ag	7.57
	AgCl	CuCl		$PbCl_2$		Cu	7.72
	AgBr					Cd	8.99
	AgI	CuI	CdI_2	PbI_2		Pb	7.42
3.	Li_2CO_3		Li_2SO_4				
	Na_2CO_3		Na_2SO_4				
			$K_2S_2O_7$				
4.	Ga_2O_3						
	In_2O_3					Ga	6.00
	AgCl					In	5.78
	GeO_2					Ag	7.57
						Ge	8.13

These thermochemical reagents may be subdivided into the following groups: The first group is formed by the alkaline and alkaline earth halides. They are effective by halogenation of the analysed elements. Furthermore the small ionization potential of the elements of the 1st and 2nd group lower the plasma temperature. The whole evaporation process proceeds thus under less extreme conditions.

The ionization potential of the cations of the second group is above 7 eV. Thus only a small decrease of the plasma temperature is to be expected. However, these co proved to be good evaporation aids, first of all owing to their halo ties. The evaporation process is characterized by the fact the ictor and thus the number of atoms of the analysed elements

Digitized by Google

passing the excitation zone during the evaporation time are widely determined by those physical and thermochemical processes, which occur within the electrode cavity. Simultaneously these processes affect the dependence of the evaporation rate on time.

The reagents of the third group contribute by developping gas to a rapid evaporation of the analysed elements. This carrier effect is not necessarily connected with a chemical reaction.

The fourth group contains those compounds, which stabilize the arc first of all by forming a cloud of metal vapour and not by appreciably lowering the temperature. The stability results mainly from the fact that the compounds specified yield reduction products within the electrode cavity which form eutectic systems. While in case of halogenation highly volatile fluorides and chlorides are formed in the starting phase of the excitation, and the evaporation is accelerated, addition of compounds of the just mentioned group achieves a prolongation of the transit time of the elements in the plasma.

It is the composition of a sample, which determines that specific reagent to effect an optimal evaporation of the sample.

HALOGENATING REAGENTS

Experimental

Generally it may be stated that — comparable excitation conditions provided — an appreciable enhancement of the intensities by halogenation is achievable with the elements of the 4th to 6th transition groups of the periodic table, which undergo a rapid conversion to the metal by a reducing matrix[7,8] (Table II).

TABLE II. *Spectrographic Apparatus and Operation Conditions*

Spectrograph	Q 24, middle quartz spectrograph (VEB Carl Zeiss Jena)
Wavelength range nm	250 — 400
Slit width mm	0.030
Filter	quartz-Pt-filter 10/100/50 %
Photographic emulsion	ORWO WU 3, blue sensitized
Developer	ORWO M-H 28, 1:4
Electrodes	anode: Electrokohle Lichtenberg, TO/107 cathode: Electrokohle Lichtenberg, TO/102
Analytical gap mm	3
Excitation source	ABR 3 (VEB Carl Zeiss Jena) d.c.arc, a.c.arc, 6 A, 9A
Excitation conditions	
Atmoshpere	air or argon or Ar/O_2 4:1
Flow rate l/min	Ar or Ar/O_2 0.5 l/min
Preburn time s	0
Exposure time s	total burning time

Results and Discussion

A combined application of Li_2CO_3 and LiF effects also an enhancement of the intensities (Fig. 1). It is clearly to be realized that the carrier effect of the emerging CO_2 pushes the fluoride into the plasma. This carrier effect is the most

Digitized by Google

important if the danger exists that the halide molecules formed decompose within the electrode and are still yet transformed into a carbide.

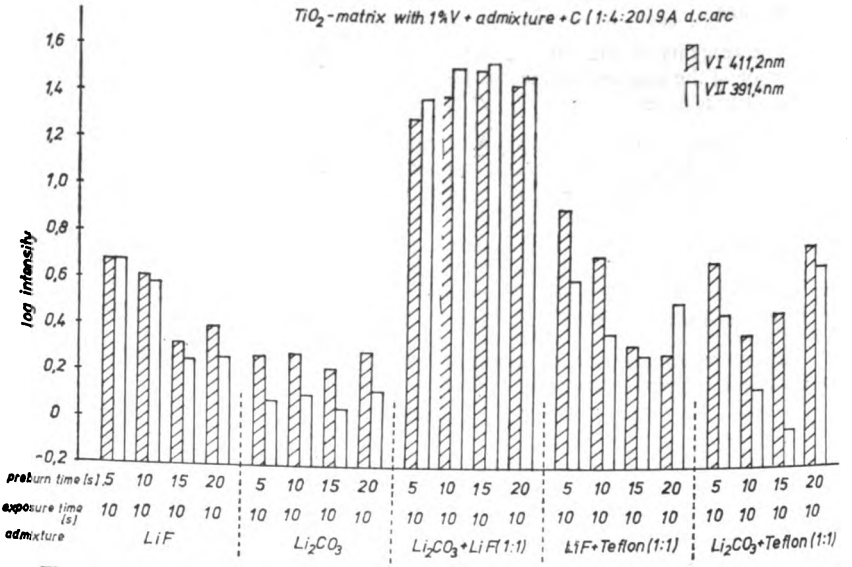


Fig. 1. Dependence of the atomic and ionic line intensities of vanadium in a TiO_2/C-matrix on the admixtures in various burning times

Fig. 2 presents the results of investigations of titanium in the carbon and quartz-carbon matrices. Various thermochemical reagents as well as various working atmospheres were applied. These results reveal that the effects of the halogenating reagents under various working conditions are very different from each other.

HEAVY METAL REAGENTS

Experimental

The action of those reagents like Ga_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3 etc. is based on an entirely different chemical mechanism. Schroll[5,6] explained the efficiency of those compounds by the formation of a metal vapour cloud. Our investigations were aimed at clarifying the effects of these reagents and the reactions involved.

The investigations were carried out with the elements Ti, Zr, Mo, W, Mn, and Cr (0.1 % element) using a carbon matrix and a d.c. arc. The thermochemical reagents used were Ga_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3, ZnO, CdO and HgO (Table III).

Results and Discussion

As also other research groups had found[9,10,14] the influence on the line intensities of the investigated elements turned out to be dependent on the concen-

Digitized by Google

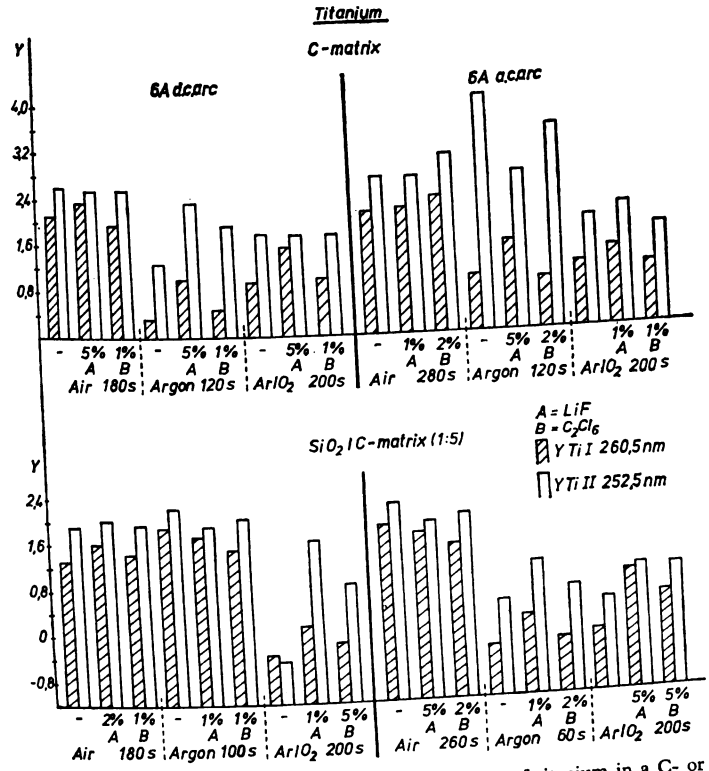


Fig. 2. Dependence of the atomic and ionic line intensities of titanium in a C- or SiO_2/ /C-matrix on the working conditions

TABLE III. *Spectrographic Apparatus and Operation Conditions*

Spectrograph	Q 24, middle quartz spectrograph (VEB Carl Zeiss Jena)
Wavelength range nm	250 — 400
Slit width mm	0.020
Filter	quartz-Pt-filter 10/100/50 %
Photographic emulsion	ORWO WU 3, blue sensitized
Developer	ORWO M-H 28, 1:4
Electrodes	anode: Electrokohle Lichtenberg T 1/107 cathode: Electrokohle Lichtenberg T 1/102
Analytical gap mm	3
Excitation source	UBI 1 (VEB Carl Zeiss Jena), d.c.arc, 10 A
Excitation conditions	
Atmosphere	air
Preburn time s	0
Exposure time s	205
Chemical reagents	TiO_2, ZrO_2, MoO_3, WO_3, Cr_2O_3, MnO_2 p.a. Ga_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3, ZnO, CdO, HgO p.a.

Digitized by Google

tration of the thermochemical reagent added (Fig. 3). Admixtures of less than 0.3 % cause — if any — only a small enhancement of the intensities. However, the increase of the intensities is remarkable at higher concentrations up to 10 %,

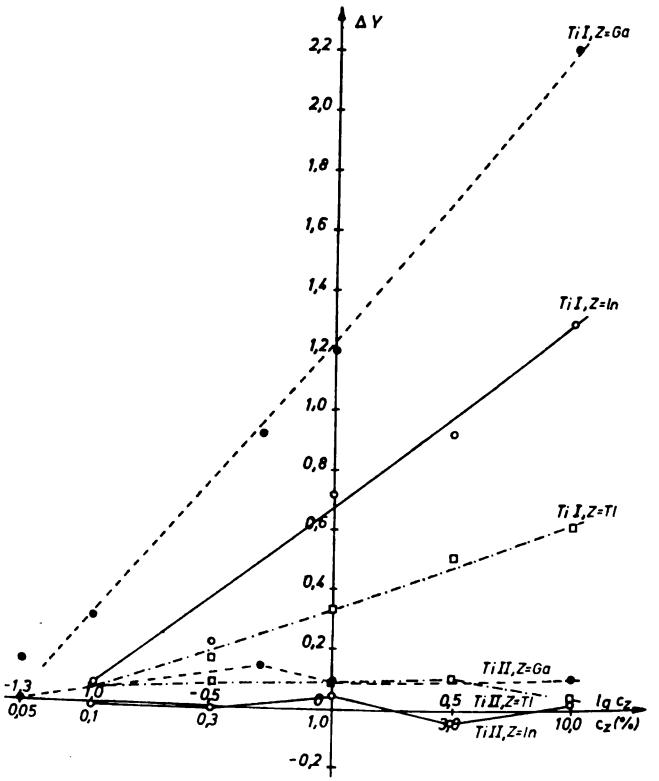


Fig. 3. The atomic and ionic line intensities of titanium in a C-matrix in dependence on the concentration ot the thermochemical reagents (Z) Ga_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3 in a d.c.arc of 9 A and an exposure time ot 205 s. Ti I 319.20 nm, Ti II 319.09 nm

first of all with Ga_2O_3, In_2O_3 and Tl_2O_3. This statement is valid only with regard to the atomic line intensity but not to the ion line, the intensity of which even decreases at higher concentrations of the thermochemical ragent.

These statements are confirmed in the case of the elements Ti, Cr, and Mn (Figs 4—6). Furthermore these figures show clear differences between the effects of these thermochemical reagents. While ZnO, CdO, and HgO hardly enhance the intensities, those of the atomic lines in the series Tl_2O_3, In_2O_3, Ga_2O_3 are clearly increased.

Digitized by Google

Fig. 7 still demonstrates a further relation. Titanium as an element of the 4th transition group is preferably forming carbides and will be transported to the excitation in the plasma by addition of Ga_2O_3, In_2O_3 or Tl_2O_3 more easily

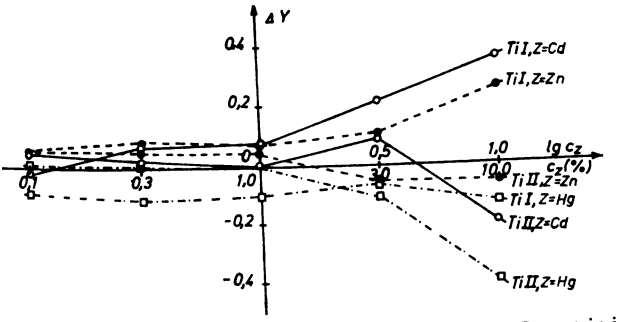


Fig. 4. The atomic and ionic line intensities ot titanium in a C-maxtrix in dependence on the concentration of the thermochemical reagents (Z) ZnO, CdO, HgO in a d.c.arc of 9 A and an exposure time of 205 s. Ti I 319.20 nm, Ti 319.09 nm

than the elements Cr or Mn, which form less stable carbides under the specified conditions. That means, the influence of the thermochemical reagents is the stronger

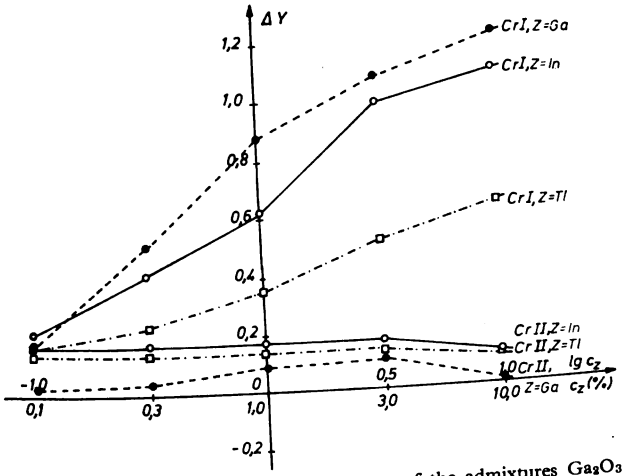


Fig. 5. The influence of various concentrations of the admixtures Ga_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3 on the atomic and ionic line intensities of chromium in a C-matrix in a d.c.arc of 9A and an exposure time of 205 s. Cr I 278.1 nm, Cr II 284.3 nm

the more the element involved tends to the formation of carbides and the higher the stability of the carbides is. Just this formation of carbides is suppressed by the respective admixtures, thus the more volatile reaction products can evaporate.

Digitized by Google

Schroll[5,6] already supposed the formation of binary compounds, which form metal vapour clouds during the evaporation. To clarify the reaction processes we used a graphite electrode heatable by means of a programmed control unit.

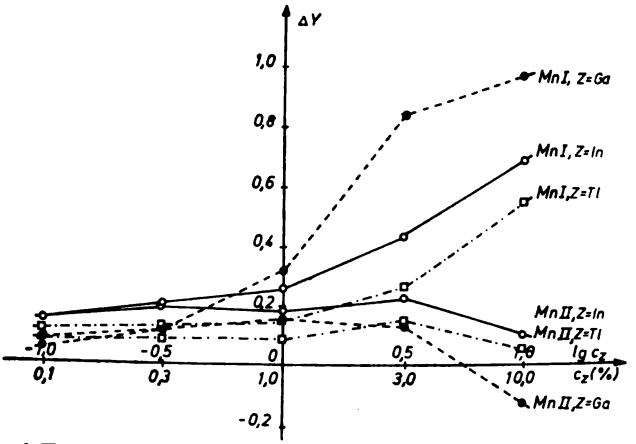


Fig. 6. The influence of various concentrations of the admixtures (Z) Ga_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3 on the atomic and ionic line intensities of manganese in a C-matrix in a d.c.arc of 9 A and an exposure time of 205 s. Mn I 279.8 nm, Mn II 284.3 nm (Ga_2O_3), Mn II 294.9 nm (In_2O_3) (Tl_2O_3)

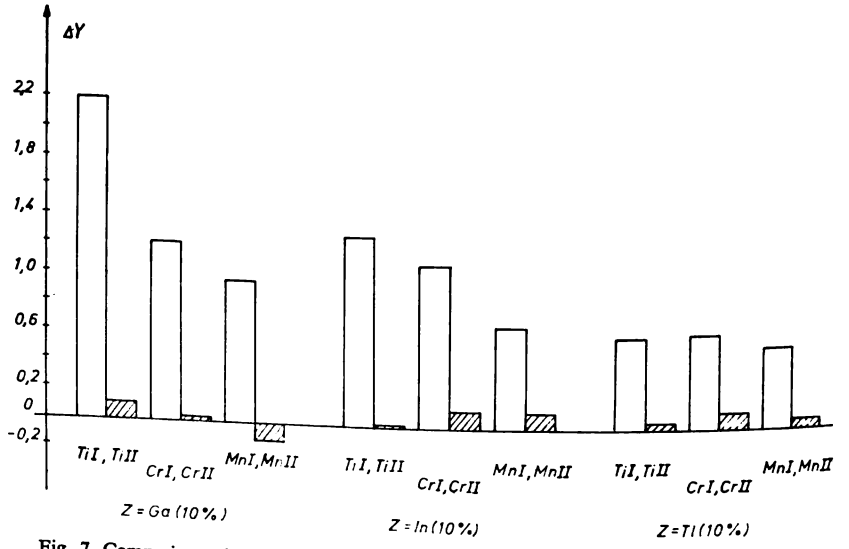


Fig. 7. Comparison of the effects of the admixtures Ga_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3 on the atomic and ionic line intensities of Ti, Cr, Mn in a d.c. arc of 9 A and an exposure time of 205 s

Digitized by Google

Thus reproducible temperatures within the furnace could be maintained. The X-ray investigation of the reaction products revealed that dependent on the carbon content of the TiO_2-sample, at first Ga_2TiO_5 is found from Ga_2O_3. At higher carbon contents the binary $TiGa_2$ is predominantly formed. The formation of the carbide was rather small even at high carbon contents.

Measurements of the half maximum width of the carbon line C I 247.85 nm yielded that the plasma temperature decreases with increasing concentrations of the thermochemical reagent. The smallest decrease of the temperature was observed, if Tl_2O_3 had been added, but an appreciably stronger one, if In_2O_3 or Ga_2O_3 had been used. This decrease of the temperature is in turn the reason for the high atomic line intensities and the very weakly affected ionic line intensities of the investigated elements.

The different effects of the thermochemical reagents on the atomic lines can be explained in the following manner. Obviously the addition of Ga_2O_3 causes the strongest and the addition of Tl_2O_3 causes the least increase of the intensities of the atomic lines of the analysed elements. Therefore we may state, that the influence of the thermochemical reagents on the atomic line intensities decreases with increasing atomic or molecular weight (Table IV).

TABLE IV

Element	Ionization potential (eV)	Atomic weight	Melting point of the metal (K)	Melting point of the oxide (K)
Ga	6.00	69.7	303	460
In	5.78	114.8	428	551
Tl	6.11	204.4	577	730
Zn	9.39	65.4	419	1800
Cd	8.99	112.4	321	—
Hg	10.43	200.6	− 38.9	100

Moreover, there exists also a relation between the increase of the intensity and the melting points of the thermochemical reagents. This relation is no longer valid in the case of ZnO, CdO and HgO, the addition of which does not affect the analysed element. Therefore still further factors must determine the evaporation and excitation. As has been proven by the investigations of several research groups[11-15] generally the enhancement of the intensities is to be achieved only in case of elements, which are easily ionized. Admixtures possessing low ionization potentials, extend the transit time τ of the evaporated substances in the plasma of the arc. Moreover, the electron density in the plasma, the field strength, temperature and the temperature distribution are altered. The ionization potentials of the added elements are given in Table IV. The values show, that a clear distinction can be made between the elements Zn, Cd and Hg on the one and Ga, In and Tl on the other hand. According to Boumans[11] we consider the relation between the transport parameter of the arc and the average transit time τ in terms of

$$\tau = V/\psi$$

where V denotes the volume of the arc and ψ the transport parameter.

Digitized by Google

If we consider the transport parameter or the average transit time of the particles, in both cases we have to deal with a function of the degree of ionization of the element involved. The transport parameter increases with increasing degree of ionization. The density of the particles in the plasma of the arc and the intensity of the spectral line are directly proportional to each other. The particle density n depends on the evaporation rate Q and the transport parameter ψ of the arc arrangement, according to

$$n = Q/\psi .$$

The degree of ionization of an element within the plasma is lowered by addition of substances possessing a small ionization potential because of the decrease in temperature. This decrease of the degree of ionization lowers the transport parameter and causes therefore a higher particle density and elevated line intensities.

The effect of admixtures with small ionization potentials is according to Nickel and Schaeps[9] mainly due to the following circumstances. Because the added substances can easily be ionized, the number of charged particles in the plasma and thus its electrical conductivity is enhanced. Because all ionization equilibria of all kinds of particles are connected to each other by the electron density, an increase of the electron concentration by means of admixtures also affects the ionization equilibria of all reaction partners involved. These additional electrons cause higher atomic concentration of the plasma and thus also an increase of the intensities of the atomic lines.

These explanations show, that in the case of the thermochemical reagents Ga_2O_3, In_2O_3 and Tl_2O_3, a combined action of the thermochemical reactions in the electrode and the corresponding plasma parameters causes the increase of the line intensities. The formation of carbides is widely prevented, thus rather highly volatile reaction products evaporate. The low ionization potentials of the elements cause an increase of the intensities due to the higher particle density.

The knowledge of these evaporation and excitation processes allows the application of the specially suitable thermochemical reagents in order to improve the detection limits in the sample.

ИЗВОД

ТЕРМОХЕМИЈСКЕ РЕАКЦИЈЕ У АТОМСКОЈ ЕМИСИОНОЈ СПЕКТРОСКОПИЈИ

Р. РАУЧКЕ и А. УДЕЛНОВ

Хемијски одсек, Универзитет „Мартин Лутер", 402 Халле, Немачка Д.Р.

Истраживан је утицај термохемијских реагенаса на интензитете спектралних линија елемената од 4. до 8. групе периодног система. Термохемијски реагенси су били LiF, C_2Cl_6, C_3Cl_8, Li_2CO_3, Ga_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3, ZnO, CdO и HgO. Спектрално-аналитичка и рендгенофрафска истраживања допринела су познавању реакционих механизама у електроди плазми при лучном побуђивању.

(Примљено 6. јануара 1981)

Digitized by Google

REFERENCES

1. R. Rautschke, *Spectrochim. Acta*, **23B**, 55 (1967)
2. R. Rautschke, M. Holdefleiss, *Ibid.*, **24B**, 125 (1969)
3. R. Rautschke, Chr. Dowe, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **80**, 147 (1974)
4. R. Rautschke, G. Amelung, N. Nada, P. W. J. M. Boumans, F. J. M. J. Maessen, *Spectrochim. Acta*, **30B**, 397 (1975)
5. E. Scholl, *Z. Anal. Chem.*, **198**, 40 (1963)
6. E. Schroll, *Proc. Coll. Spectr. Int. XIV*, Debrecen 1967, p. 397
7. R. Rautschke, *Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig*, **4**, 415 (1979)
8. R. Rautschke, P. Michael, U. Zander, *Spectrochim. Acta*, **33B**, 359 (1978)
9. H. Nickel, R. Schaeps, *Z. Anal. Chem.*, **281**, 193 (1976)
10. H. Nickel, R. Schaeps, *Ibid.*, **281**, 273 (1976)
11. P. W. J. M. Baumans, *Coll. Spectr. Int. XVI Heidelberg 1971, Plenary Lectures and Reports*, p.268
12. P. W. J. M. Boumans, F. J. M. J. Maessen, *Spectrochim. Acta*, **24B**, 585 (1969)
13. P. W. J. M. Boumans, „*Theory of Spectrochemical Excitation*", Hilger and Watts Ltd., London 1966
14. V. M. Vukanović, M. M. Simić, D. D. Vukanović, H. Nickel, M. Mazurkiewicz, *J. Eng. Phys.*, **18**, 17 (1978)
15. M. M. Simić, D. D. Vukanović, V. M. Vukanović, *Proc. Coll. Spectr. Int. XVII Florenz 1973*, p. 371.

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (5) 165—173 (1981)

GHDB-724

553.43:66.061.4

Original scientific paper

LEACHING OF LOW GRADE CHALCOCITE — COVELLITE ORE IN SULPHURIC ACID SOLUTION. I. KINETICS OF COPPER LEACHING WITH AGITATION

ALEKSANDAR N. GRIZO, FILIMENA A. POPOSKA and ŽANETA N. KONESKA

Institute of Chemical and Control Engineering, Faculty of Technology, Skopje University, YU-91001 *Skopje*

(Received 19 January 1981)

The kinetics of copper leaching from a chalcocite-covellite ore was investigated. Leaching was carried out in sulphuric acid solution at different pH-values and particle sizes. Three periods of leaching were established which could be described with three dependences. The influence of the hydrogen ion concentration on the quantity of leached copper could be described with two dependences.

A number of papers have been reported concerning the leaching kinetics of pure or synthetic minerals chalcocite and covellite. Thomas *et al.*[1,2] investigated the kinetics of leaching of synthesized chalcocote in acidic ferric sulphate solutions, and have found — according to the apparent energies of activation — that leaching occurs in two stages. The results of Mulak[3], who investigated the kinetics of leaching of pure chalcocite in acidic ferric solution, are similar. King *et al.*[4] reported the results of the kinetics of leaching of a synthesized chalcocite in acidic ferric chloride solution, which are also similar to the above mentioned as far as the kinetics and periods of leaching are concerned.

Warren[7] has reported the energies of activation for the dissolution of chalcocite and covellite in the presence of oxygen as oxidizing agent.

In all the above mentioned papers the first period is attributed to the formation of one mole of covellite from one mole of chalcocite, while the second period is attributed to the formation of sulphur and copper sulphate, according to the equations:

$$Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + CuS + 2FeSO_4 \quad (1)$$

$$CuS + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + S^0. \quad (2)$$

Marcantonio[5] has described the leaching of pure chalcocite in acidic ferric solution as occurring in three periods, the first being characterized with the conversion of chalcocite to digenite, the second with formation of blue remaining covellite, while the third period being characterized with dissolution of covellite and formation of copper sulphate and sulphur.

The formation of an intermediate product, copper rich covellite — $Cu_{1.4}S$, by the dissolution of chalcocite, has been observed by Frenzel.[6]

Digitized by Google

Thomas and Ingraham[8] have investigated the kinetics of dissolution of synthetic covellite in aqueous acidic ferric sulphate solutions and have found a linear dependence of the function $C_{Cu}=f(t)$, wht the exception of the initial induction period which was very short.

In the available published papers there could not be found data neither concerning the analytical expressions of the function $C_{Cu}=f(t)$, for the dissolution of copper from chalcocite, nor data concerning the influence of the pH-value of the solution on the kinetics of leaching of chalcocite and covellite.

The aim of the present work was to investigate the influence of the pH-value of the solution and particle size on the kinetics of copper leaching from a low grade copper ore containing chalcocite and covellite, in sulphuric acid solution in the presence of ferric sulphate.

Also, in the available published data no relation describing the influence of the hydrogen ion concentration on the kinetics of copper leaching could be found. An attempt was made to derive such a relation according to the experimental data.

EXPERIMENTAL

Leaching experiments were carried out in a 500 ml three necked reaction vessel. One of the necks held a condenser, the other the thermometer or the pH-meter electrode, while the third one was used for sampling or pH-adjustment.

For the investigation three fractions of the ore were used: -0.063 mm, $-0.1+0.063$ mm and $-0.2+0.1$ mm from the Bučim deposit in Macedonia. The investigations were carried out with agitation at pH-values ranging from 0.7 to 2.4, which were kept constant during the experiment, at a temperature of 20 ± 2°.

The chemical composition of the ore is given in Table I.

TABLE I

	Cu	Fe^{2+}	Fe^{3+}	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	S
weight %	0.47	0.42	0.93	63.4	20.11	0.77	0.23	5.50	4.80	0.77

According to the mineralogical analysis the ore which was investigated contained chalcocite, covellite, pyrite, haematite, magnetite and limonite, very small quantities of chalcopyrite, malachite and traces of digenite (and remaining blue covellite).

According to the densities of chalcocite (5.77) and covellite (4.67 g/cm³), by counting the grains of the above minerals in a number of preparations, the possible ratio of chalcocite to covellite was found to be 1:1—2. Microscopic analysis on preparations were made after each period of leaching in order to follow the qualitative changes.

RESULTS AND DISCUSSION

1. *Kinetics of copper leaching*

The results of the kinetics obtained at different pH-values, are shown in Figs 1 to 3.

Digitized by Google

To obtain an analytical dependence of the leaching curves, the linearization of the function $C_{Cu}=f(t)$ was carried out in a log-log plot, and showed that all the experimental points could be encompassed only with three dependences,

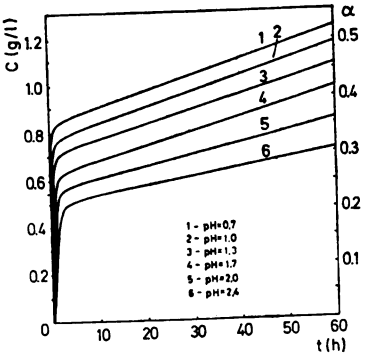


Fig. 1. Influence of pH on the rate of copper leaching from chalcocite — covellite ore. Particle size −0.063 mm

showing three periods of leaching. The attempt to treat the first two periods as one, resulted in an exponential dependence with a value of the exponent lower than one, although from Fig. 1 it is seen that the first period of leaching is characterized by linear kinetics. Therefore the linearization of the function $C_{Cu}=f(t)$

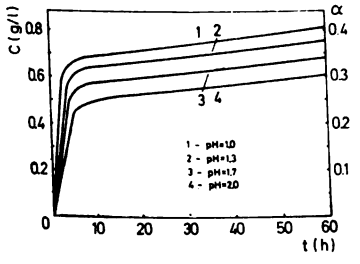


Fig. 2. Influence of pH on the rate of copper leaching from chalcocite — covellite ore. Particle size −0.1+0.063 mm

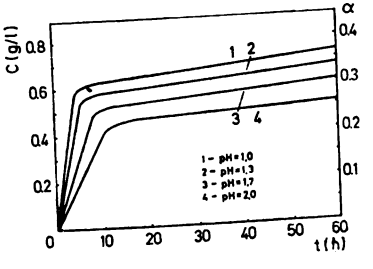


Fig. 3. Influence of pH on the rate of copper leaching from chalcocite — covellite ore. Particle size −0.2+0.1 mm

was carried out for each period separately, by moving the intercept of the coordinate system for the corresponding time of the duration of each period, and by subtracting the leached quantities of copper in the time corresponding to that period.

The change of the concentration in the first period could be described by the analytical expression:

$$C_1=a_1 t \quad \text{or} \quad \alpha_1=a'_1 t \tag{3}$$

where: C_1 and α_1=concentration, respectively fraction of copper leached, a_1 and a'_1=constants representing the slopes (mg/dm^3 h), or (portion of leached copper/h).

Digitized by Google

The second period could be described by a power function having the form:

$$C_2 = C - C_1 = a_2(t - t_1)^b \tag{4}$$

or

$$\alpha_2 = \alpha - \alpha_1 = a'_2(t - t_1)^b \tag{5}$$

where: C=total copper leached in time t (mg/dm^3), α=fraction of copper leached in time t, a_2 and a'_2=constants representing in the log-log plot the intercepts on the ordinate, and b=coefficient related to the slope in the log-log plot.

The third period is characterized by linear kinetics, the corresponding analytical expression having the form:

$$C_3 = C - C_2 = a_3(t - t_2) \tag{6}$$

or

$$\alpha_3 = \alpha - \alpha_2 = a'_3(t - t_2) \tag{7}$$

where: C_2=quantity of copper leached in the second period, α_2=fraction of copper leached in the second period, a_3 and a'_3=constants representing the slope (mg/dm^3 h), respectively (portion of copper leached/h).

In Table II the obtained values for the constants a and the exponent b are listed.

The data of Table II for the first period show that with the increase of the pH-value the duration of the first period also increases.

Taking into consideration the linear dependence of copper leaching obtained in the first period, it arises that the constant a can be described by the expression:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{ADC}{\delta} = a \text{ or } a' \tag{8}$$

where: C=concentration of the solvent, A=area of the mineral exposed to the solvent, D=diffusion coeficient, and δ=thickness of the diffusion solution layer.

Equation (8) does not point to mixed kinetics in the first period of leaching. Mixed kinetics can be described by the expression[9]:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{AC}{(\Delta x/D)+(1/k_s)} = -ACK_0 \tag{9}$$

where: Δx=thickness of the diffusion layer, and k_s=surface reaction rate constant.

Equation (9) shows that mixed kinetics could also appear in the form of a linear dependence. The constant K_0 now represents the sum of two resistances and contains more than one rate constant. It can be concluded now that the leaching in the first period can occur also as mixed kinetics, which in this case does not appear explicitly because of the high rates of chalcocite leaching in the first period. Accordingly, the constant k has a high value, that practically transforms eq. (9) into (8), which in turn determines the nature of the constants a and a'.

Digitized by Google

According to the data given in Table II for the size fraction (−0.063 mm), at pH=0.7, by the end of the first period, approximately 32% of the total copper was leached. According to this value all copper arising from chalcocite is leached. The increasing of the duration of the first period of leaching accordingly has to be ascribed to the lower concentration of the solvent, which is in conformity with the character of the constant a. The lowest quantity of leached copper occurs at pH=2.0 for the fraction (−0.2+0.1 mm). This quantity is higher than that corresponding to the one arising from the transformation of chalcocite to digenite.

The second period of leaching is much longer than the first one. The value of the exponent b points to mixed kinetics (Table II). The decreasing values of

TABLE II

Particle size (mm)	pH	Period I			Period II				Period III
		$a_1' \times 10^4$	α_1	t_1 (h)	$a_2' \times 10^4$	b	α_2	t_2 (h)	$a_3' \times 10^6$
0.063	0.7	1292	0.323	0.25	204	0.674	0.364	3.0	280
	1.0	600	0.30	0.5	178	0.654	0.340	4.0	270
	1.3	370	0.276	0.75	155	0.648	0.317	5.5	255
	1.7	245	0.245	1.0	136	0.637	0.287	7.0	240
	2.0	174	0.217	1.25	121	0.615	0.259	9.0	190
	2.4	128	0.191	1.5	116	0.604	0.234	10.0	140
−0.1+0.063	1.0	121	0.302	2.5	148	0.600	0.330	7.25	120
	1.3	77	0.278	3.6	134	0.594	0.310	10.0	110
	1.7	62	0.247	4.0	130	0.581	0.280	12.0	104
	2.0	47	0.210	4.5	118	0.570	0.240	12.5	92
−0.2+0.10	1.0	67	0.285	4.25	141	0.577	0.315	10.0	100
	1.3	52	0.255	5.0	131	0.574	0.295	13.0	85
	1.7	32	0.225	7.0	125	0.570	0.270	15.5	73
	2.0	21	0.185	9.0	117	0.560	0.230	19.0	65

the exponent, corresponding to the increase of the pH-values of the solution, point to a decrease of the rate of the surface reaction.

A clearer picture concerning the mechanism of leaching in this period could be obtained by linearization of the dependence $t/C_{Cu}=f(C)$. The resulting analytical expression corresponds to the model of mixed kinetics[9,10]:

$$k_1 C + k_p C^2 = t$$

where the linear constant k_1 and the parabolic constant, k_p are defined as follows: $k_1=1/k_s\, A\, C$ and $k_p=1/m\, D\, A\, C$.

The change of both constants according to the pH of the solution are shown in Table III.

The increase of k_1 and k_p with increase of the pH of the solution can be ascribed to the decrease of the concentration of the solvent. The change of the ratio of k_p to k_1 is very important. This ratio increases also with the increase of the pH-value of the solution, it means in the condition where the rate of the overall reaction decreases. This points to a shifting of the mechanism of leaching from diffusion

Digitized by Google

TABLE III

pH	Particle size (mm)					
	−0.063		−0.1+0.063		−0.2+0.1	
	k_1	k_p	k_1	k_p	k_1	k_p
0.7	0.65	0.90	—	—	—	—
1.0	0.80	1.03	0.85	1.50	—	3.05
1.3	0.90	1.43	0.95	3.21	1.20	3.60
1.7	1.03	1.93	1.15	3.22	1.30	3.71
2.0	1.32	2.37	1.50	4.07	1.60	4.60

towards kinetic control, with increase of pH, and means that in this period parallel processes of leaching of chalcocite, digenite or covellite respectively are occurring. According to the data presented in Tables II and III, concerning the quantity of copper leached in the second period, the leaching of chalcocite continues in parallel with other kinetically controlled processes.

The analytical form of the expression describing the kinetics of leaching in the third period points to linear kinetics. In such case the term $1/k_3$, from eq. (9), becomes much higher than the term $\Delta x/D$, so that the above equation becomes:

$$\frac{dn}{dt} = -A\, C_H\, k_3 = a_3 .$$

where C_H is the hydrogen ion concentration.

According to the determined ratio $Fe^{2+}/Cu^{2+}>2$, by the end of the third period, the leaching of copper could occur according to the sum of reactions (1) and (2). A reaction of the type:

$$2CuS + 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O + 3O_2 = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + 2H_2SO_4$$

is also possible to a limited extent, because dissolved oxygen from air is present in the system which was open to the atmosphere.

2. *Influence of particle size*

In Figs 1 to 3 the quantities of copper leached according to pH-value for all three particle sizes investigated are given.

The particle size has an influence on the quantities of leached copper which decrease with the increase of the particle size. On the other hand, with the increase of the particle size the duration of each period also increases.

The decrease of the constant a with increase of the particle size is connected with the decrease of the mineral surface area A exposed to the solvent, under the assumption that the diffusion coefficient D does not change considerably (eqs (8) and (9)).

The data given in Table II, show that the increase of the particle size — as far as the investigated fractions are concerned — has no influence on the character of the kinetics in all the three established periods.

Digitized by Google

The increase of the particle size exerts more influence on the values of the parabolic constants in the second period. This increases more rapidly than the linear constant because this value is influenced by the diffusion coefficient. This in turn shows that the process of diffusion of the solvent through the products begins in the second period, so that in this period also diffusion through a product layer is one of the rate controlling processes.

3. *Influence of hydrogen ion concentration on the quantity of leached copper*

In Figs 4 to 6 the quantities of leached copper versus concentration of hydrogen ions in the time t, for all the three investigated particles sizes are plotted. The curves are derived from the data given in Figs 1 to 3, as well as Table II.

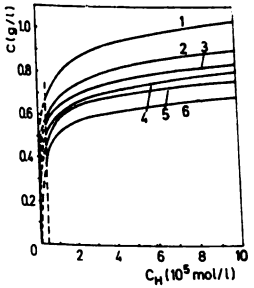


Fig. 4. Effect of the hydrogen ion concentration on the release of copper. Fraction −0.063 mm. Time in hours: *1* — 40, *2* — 20, *3* — 10, *4* — 5, *5* — 2.5 and *6* — 1.0

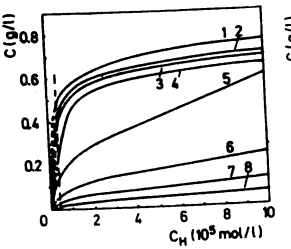


Fig. 5. Effect of the hydrogen ion concentration on the release of copper. Fraction −0.1+0.063 mm. Time in hours: *1* — 40, *2* — 20, *3* — 10, *4* — 5, *5* — 2.5, *6* — 1.0, *7* — 0.5 and *8* — 0.25

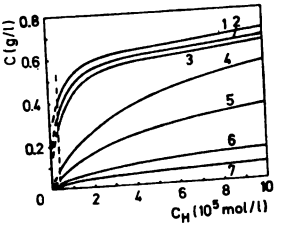


Fig. 6. Effect of the hydrogen ion concentration on the release of copper. Fraction −0.2+0.1 mm. Time in hours: *1* — 40, *2* — 20, *3* — 10, *4* — 5, *5* — 2.5, *6* — 1.0, *7* — 0.5

By linearization of the function $C_{Cu}=\log C_H$, power functions were obtained showing the quantity of released copper as function of the hydrogen ion concentration, according to which the dependences shown on Figs 4 to 6 are derived.

For all the investigated particles sizes two dependences were obtained. The first one, mainly related to the first period of copper leaching, shows the form:

$$C_{Cu}=m\ C_H^n\ t \tag{10}$$

The second one, which encompasses the other two periods of copper leaching, shows the form:

$$C_{Cu}=p\ C_H^n+q\ C_H^n\ t \tag{11}$$

where: m=part of the rate constant, including the necessary conversion factor, arising from the manner of expressing the concentrations shown on Figs 4 to 6.

Digitized by Google

Both dependences show a linear character. The numerical values of the constants and exponents from expression (10) are presented in Table IV, while those arising from the expression (11) are given in Table V.

For a particular particle size the constants m, p and q and the exponent n show the same values for all the investigated pH ranges and any time.

TABLE IV

Particle size (mm)	m	n	Time (duration) (h)
−0.063	2562	0.557	1.5
−0.1+0.063	625	0.418	2.5
−0.2+0.10	380	0.457	4.0

TABLE V

Particle size (mm)	p	q	n	Time (duration) (h)
−0.063	1038	8.64	0.133	1.5
−0.1+0.063	890	3.57	0.133	2.5
−0.2+0.10	820	2.73	0.133	4.0

The values of the exponent n in the first period are similar, and close to 0.5. This shows that the rate of copper leaching is a half order dependence. The decrease of the constant m with increase of the particle size can be ascribed to the decrease of the available area exposed to the solvent.

As it can be seen from Table IV, the duration of the first period is more or less within the limits of the one for copper leaching (Table II).

The obtained values of the exponent n showing an order less than one is an evidence that even in this period hydrogen ions are consumed not only for chalcocite-covellite dissolution, but to a high extent in the release of other soluble constituents of the ore, such as iron, aluminium, calcium and magnesium, which were detected in abundant quantities among other cations detected in small quantities.

The values of the exponent of the expression (11) describing the influence of the hydrogen ion concentration in copper release in the second and third period (Figs 1 to 3 and Table II), are in conformity with the small quantity of copper leached in those periods, comparing with that leached in the first one.

Digitized by Google

ИЗВОД

ЛУЖЕЊЕ СИРОМАШНЕ ХАЛКОЗИНСКО-КОВЕЛИНСКЕ РУДЕ У СУМПОРНО-КИСЕЛОЈ СРЕДИНИ. I. КИНЕТИКА ЛУЖЕЊА БАКРА АГИТАЦИЈОМ

АЛЕКСАНДАР Н. ГРИЗО, ФИЛИМЕНА А. ПОПОСКА и ЖАНЕТА Н. КОНЕСКА

Институт за хемијско и контролно инжењерство, Технолошки факултет Универзитета у Скопљу, 91001 *Скопље*

Испитана је кинетика лужења халкозинско-ковелинске руде чији је састав приказан на таблици I. Лужење је вршено у сумпорно-киселој средини при различитим pH-вредностима и различитом гранулометријском саставу. Констатована су три периода лужења која су описана преко израза (3)—(7), који представљају степене функције. Константе и експоненти тих функција приказани су на таблици II. Сва три периода карактеришe мешана кинетика лужења, при чему вредност експонента од $b=1$ у првом периоду, добија вредности мање од јединице у другом периоду, да би у трећем периоду опет имао вредност $b=1$.

Утицај гранулометријског састава се огледа у смањеној брзини лужења бакра са повећањем гранулометријског састава, што је у вези са смањењем површине минерала изложеног растварачу под претпоставком да се дифузиони коефицијент не мења знатно [једначине (8) и (9)].

Смањење pH-вредности средине утиче на повећање брзине реакције и на смањење времена трајања одговарајућег периода лужења. Зависност брзине лужења од концентрације јона водоника, на основу експерименталних података, описана је са два периода. Први период углавном одговара првом периоду лужења бакра, једначина (10), при чему се брзина лужења показује функцијом половинског реда од концентрације јона водоника. Други период одговара другом и трећем периоду лужења бакра, једначина (11). Мале вредности експонента у обе једначине показују да се у првом периоду само мала количина јона водоника троши на лужење бакра, док је ова потрошња знатно смањена у другом и трећем периоду.

(Примљено 19. јануара 1981)

REFERENCES

1. G. Thomas, T. Ingraham, R. McDonald, *Can. Met. Quart.*, **6**, 281 (1967)
2. G. Thomas, T. Ingraham, *Ibid.*, **6**, 153 (1967)
3. W. Mulak, J. Niemec, *Roczsniki Chem.* **43**, 1387 (1969)
4. J. King, A. Burkin, R. Ferreira, *Leaching Reduct. Hydromet.*, 36 (1969)
5. P. Marcantonio, *Ph. D. Thesis*, Utah University, 1976
6. G. Frenzel, Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 199 (1961)
7. H. Warren, *Australian J. Appl. Sci.*, **9**, 36 (1958)
8. G. Thomas, T. Ingraham, *Can. Met. Quart.*, **6**, 153 (1967)
9. C. Wagner, K. Grünewald, *Z. Physik. Chem.*, **40**, 455 (1938)
10. A. Grizo, F. Poposka, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 47 (1978)
11. L. Bircumshaw, C. Riddiford, *Can. Quart. Rev.*, **6**, 157 (1952).

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (5) 175—182 (1981)

GHDB-725

549.355:66.061.1

Original scientific paper

LEACHING OF LOW GRADE CHALCOCITE-COVELLITE ORE IN SULPHURIC ACID SOLUTION. II. KINETICS OF COPPER LEACHING WITH PERCOLATION

ALEKSANDAR N. GRIZO, FILIMENA A. POPOSKA and ŽANETA P. KONESKA

Faculty of Technology, Skopje University, YU-91001 *Skopje*

(Received 19 January 1981)

Leaching kinetics of low grade chalcocite-covellite ore was investigated using percolation and oxidizing cycles in leach columns of 10 cm and 30 cm in diameter, and 150 cm height. Three periods of leaching were established, the third being the longest one. The leaching kinetics for each period could be described by the same empirical equation presented by a power function.

The results of leaching low grade chalcocite-covellite ore with agitation[1], have shown the influence of the pH and particle size on the rate of copper leaching. The character of the kinetics is not influenced by the pH and the particle size, and three periods of leaching appeared in all cases, the second being characterized by mixed kinetics. All the three periods could be described by an equation having by mixed kinetics. All the three periods could be described by an equation having the general form[1]:

$$C = at^n \tag{1}$$

The investigations of leaching with percolation had the aim to establish to what extent the change of the leaching conditions by different hydrodynamics, compared with agitation[1], could influence the kinetics of leaching.

EXPERIMENTAL

The investigations were carried out for 400 h of effective leaching: a) with particles (−4+2 mm); (−6+4 mm); (−10+6 mm) and (−20+10 mm), at pH = 1.2 and b) with particles (−10+6 mm) and (−20+10 mm) at different pH values of the solution, in order to determine the influence of the particle size, and pH-value of the solution on the kinetics of leaching. The investigations were carried out at a temperature of 20±2°.

In Fig. 1 the leaching column for percolation is shown.

The column (1) with a diameter of 10 cm and a beight of 150 cm, was filled with 10 kg of ore (2) which was placed on a perforated plate (3). The solution was distributed from the top of the column (4) by a centritugal pump (5) under a constant flow rate of approximately 1 cm^3/cm^2s, and the effluent was collected downstream in the vessel (6) from which it was recirculated. The flow rate assured no flooding. The weight ratio of solid to solution was kept at 1:1. When oxygen absorption was being measured, all pipes were filled with water, the upper part of the column being filled with water in order to perform a hydraulic seal.

Digitized by Google

During the leaching three cycles of aeration were applied, as shown in Fig. 2, where the leaching periods and the course of the leaching curves are illustrated for the fraction (−20+10 mm),

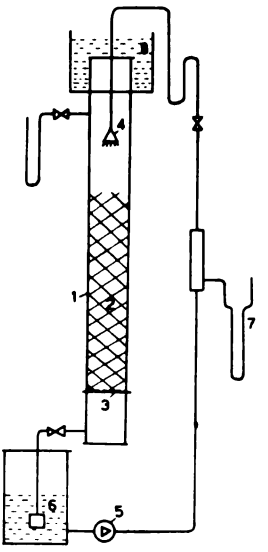


Fig. 1. The leaching column. *1* — column, *2* — ore particles, *3* — perforated plate, *4* — solution distibutor, *5* — centrifugal pump, *6* — vessel, *7* — flow meter, *8* — water seal.

with the duration being sufficient to assure complete draining of the gravitational water. The analytical expressions in all cases were derived from the smoothened curves.

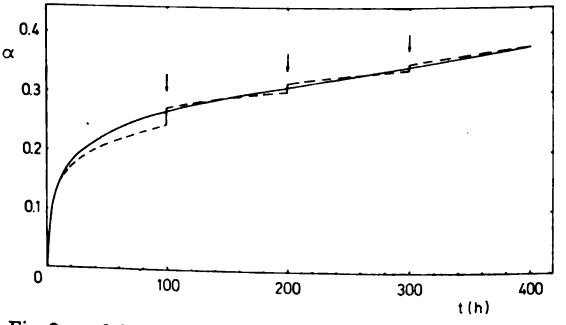


Fig. 2. $\alpha = f(t)$. Leaching in columns with three aeration cycles. Particle size (−20+10 mm), pH=1.2.

RESULTS AND DISCUSSION

1. *Infuence of the particle size at constant pH*

The copper content for each of the fractions is in weight per cent and is given in Table I.

Digitized by Google

TABLE I

Particle size (mm)	−4+2	−6+4	−10+6	−20+10	−70+50	cca+100
% Cu	0.202	0.195	0.198	0.187	0.182	0.182

In Fig. 3 the obtained curves are shown, expressing the function $\alpha = f(t)$, according to the particle size at pH = 1.2. The curves for leaching by percolation are similar to those at leaching by agitation. Both are independent of the particle size and the pH-value of the solution.

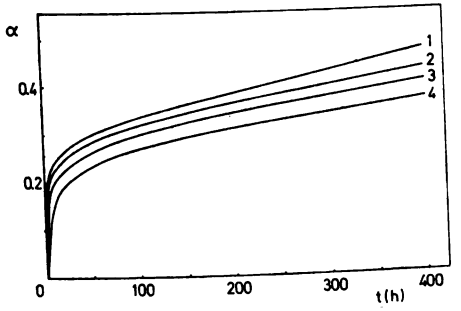


Fig. 3. Kinetics of copper leaching from the chalcocite — covellite ore. pH = 1.2. Particle sizes: *1* (−4+2 mm), *2* (−6+4 mm, *3* (−10+6 mm), *4* (−20+10 mm).

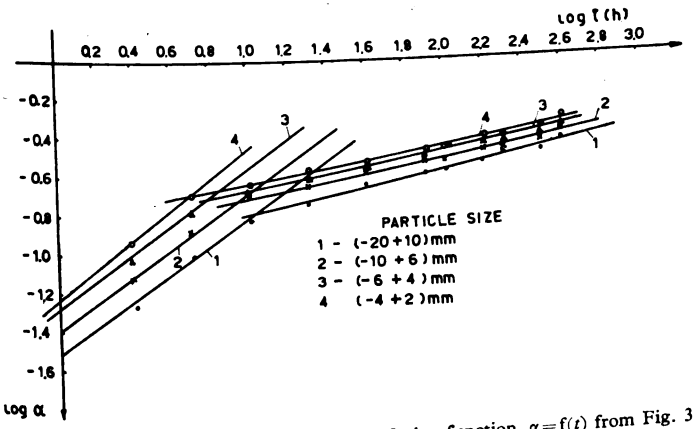


Fig. 4. Linearization in a log — log plot of the function $\alpha = f(t)$ from Fig. 3.

By linearization of the data from Fig. 3, two dependences were obtained, as shown in Fig. 4, indicating two periods of leaching, which may be described by the expressions:

$$\alpha_1 = at^b \quad \text{(first period)} \tag{2}$$

Digitized by Google

and

$$\Delta\alpha = a\Delta t^b \text{ (second period)} \quad (3)$$

Because of the short time of the leaching experiment, the third period in this case does not appear.

In Table II the values of the constants a and exponents b are given for the investigated particle sizes.

TABLE II. *Change of the values of the constants* a *and exponents* b *and portion of leached copper* α, *according to the particle size at* pH = 1.2.

Particle size	Period I $\alpha_1 = at^b$				Period II $\Delta\alpha = a\Delta t^b$		
	a	b	t(h)	α_1	a	b	$\Delta\alpha$
−20+10	0.0295	0.72	11.0	0.166	0.050	0.52	0.210
−10+ 6	0.0400	0.72	8.7	0.190	0.010	0.53	0.220
− 6+ 4	0.0510	0.72	6.3	0.200	0.011	0.52	0.235
− 4+ 2	0.0560	0.77	5.3	0.210	0.011	0.54	0.265

The values of the exponent b point to mixed kinetics in both periods. The major part of chalcocite seems to be leached in the first period. Assuming that the dissolution of chalcocite goes through formation of digenite, means that digenite leaches also to a high extent in the first period.

The analogy with agitation leaching in this case could be found in the decrease of the values of the exponent b in the second period compared with those of the first period. The duration of the first period is much longer, but the quantities of copper leached much smaller, which is in accordance with the decrease of the mineral surface area exposed to the solvent.

For seeking more clarity concerning the kinetics in the second period of leaching, according to the data of Fig. 3, the linearization of the function $t/C = f(C)$ was carried out, and the constants k_l and k_p were determined. They are given in Table III.

TABLE III. *Influence of the particle size on the values of the linear* (k_l) *and parabolic* (k_p) *constants.*

Particle size (mm)	Period I			Period II	
	k_l	k_p	t_l(h)	k_l	k_p
−20+10	0.690	0.370	11.0	1.0	8.90
−10+ 6	0.480	0.240	8.7	1.0	7.74
− 6+ 4	0.380	0.140	6.3	1.0	7.00
− 4+ 2	0.370	0.041	5.3	1.5	5.83

The highest values of the linear and parabolic constants in the first period appear for the largest particles. The ratio between the linear and parabolic constants increases with decrease of the particle size, which shows that the contribution of the diffusion in the overall kinetics is smaller compared with the surface reaction.

Digitized by Google

The non-existence of linear kinetics in the first period — as in leaching with agitation — originates from the smaller available mineral surface area exposed to the solvent. With increase of the particle diameter the surface concentration of the solvent is lower than that in the bulk solution. In this case the dissolution of the mineral is kinetically controlled:

$$dn/dt = K A C_p^n = K A C_r^n \tag{4}$$

where K is the rate constant of the surface reaction, n the order of the reaction, C_p the concentration of the solvent on the mineral surface, and C_r the concentration of the solvent in the bulk solution. As leaching progresses the reaction zone moves and the solvent has to penetrate further into the mineral particle. This produces lower reaction rates.

The high ratio between k_p and k_1 in the second period of leaching is a sign that the leaching mechanism changes in this period. The high values of the constant k_p point to low values of the diffusion constant k_d from the expression $k_p = (AC_r k_d)^{-1}$, assuming that the mineral surface and concentration of the solvent C_r are constant. So high values of k_p are a sign that pore diffusion exists, or that diffusion through a layer of products is likely to be important. Because of the concentration gradient of the solvent in the pores, a possibility exists for higher pH-values on the surface of the mineral than in the bulk solution. This period is practically characterized with parabolic kinetics of leaching.

In leaching by percolation during the first and partly the second period of leaching, small quantities of iron were detected in the solution, which were not sufficient for the oxidation of chalcocite and covellite according to the reactions:

$$Cu_2S + 2Fe^{3+} = CuS + Cu^{2+} + 2Fe^{2+} \tag{5}$$

and

$$CuS + 2Fe^{3+} = Cu^{2+} + 2Fe^{2+} + S^0 \tag{6}$$

The possibility of the reaction

$$Cu_2S + H_2SO_4 + 0.5\ O_2 = CuS + CuSO_4 + H_2O \tag{7}$$

exists as it is thermodynamically very probable, since $\Delta G_{298} = -225.4$ kJ/mol. The quantities of copper leached in this period are higher than those which could arise from the transformation of chalcocite to digenite only.

It has been shown that when oxygen is the oxidizing agent, then the stage which controls the process is determined by the surface reaction as well as by diffusion through a layer of products[2,3]. Accordingly, mixed kinetics in the first period of leaching by percolation is a consequence of the chalcocite oxidation primarily with oxygen. The practically parabolic kinetics in the second period of leaching is mainly due to diffusion of the solvent through the moving reaction zone.

2. *Influence of the* pH *of the solution*

The influence of the pH of the solution on the kinetics of leaching was determined only for two fractions, $-10+6$ mm and $-20+10$ mm, at pH = 1.2, 1.7, 2.0 and 2.4. The leaching curves obtained showing the function $\alpha = f(t)$ are given in Fig. 5.

Digitized by Google

The values of the constants, exponents, the duration of the particular periods and the quantity of copper leached are shown in Table IV.

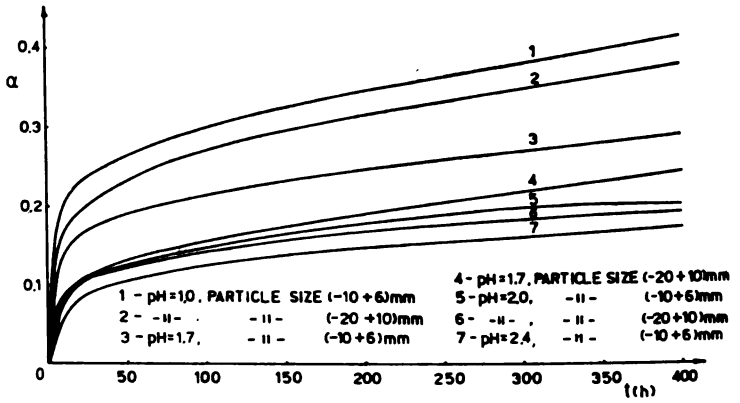


Fig. 5. Influence of the pH-value ot the solution on the kinetics of copper leaching.

TABLE IV. *Change of the value of the constant* a *and exponent* b *according to the* pH-*value of the solution.*

Particle size (mm)	pH	Period I				Period II	
		a	*b*	t_1 (h)	α_1	*a*	*b*
−10+ 6	1.2	0.040	0.72	8.70	0.190	0.0100	0.530
	1.7	0.024	0.71	11.70	0.140	0.0070	0.514
	2.0	0.016	0.70	12.60	0.048	0.0056	0.510
	2.4	0.012	0.69	19.00	0.090	0.0046	0.508
−20+10	1.2	0.030	0.72	11.00	0.166	0.0500	0.520
	1.7	0.0166	0.71	14.80	0.107	0.0054	0.510
	2.0	0.0126	0.70	17.40	0.095	0.0054	0.510
	2.4	0.0104	0.69	20.00	0.085	0.0045	0.500

The two obtained periods of leaching could be described by eq. (2). It can be seen that the character of the kinetics is not influenced by the change of the pH of the solution. The lower values of the exponents at higher pH-values in the first period arise from the lower concentration of hydrogen ions in the solution. The values of the exponent for both fractions leads to the conclusion that neither the pH value of the solution, nor the particle size have an influence on the character of the kinetics, but — analogous to leaching with agitation — they have an influence on the rate of leaching as well as the quantity of copper leached.

Using data from Fig. 5, the linearization of the function $t/C = f(C)$ was carried out, and the values obtained for the linear constant k_l and parabolic constant k_p are shown in Table V.

Digitized by Google

TABLE V. *Influence of* pH *on the change of the linear* (k_1) *and parabolic* (k_p) *constants.*

Particle size (mm)	pH	Period I			Period II	
		k_1	k_p	t_1(h)	k_1	k_p
−20+10	1.2	0.695	0.37	11.0	1.0	8.90
	1.7	1.370	1.65	14.8	2.1	29.50
	2.0	2.150	1.46	17.5	2.8	29.60
	2.4	2.800	2.04	20.0	—	50.00
−10+ 6	1.2	0.480	0.24	8.7	1.0	7.74
	1.7	0.920	0.50	11.7	1.0	18.75
	2.0	1.540	1.17	12.6	1.5	28.30
	2.4	2.320	1.70	19.0	2.0	43.30

Very high values of the constant k_p show that diffusion is a dominant process in this period, which can be also concluded from the ratio of both constants. The influence of the pH of the solution confirms the assumption that in the pores of the particles a concentration gradient exists, which allows higher pH on the surface (actually in the pores of the mineral) than in the bulk solution, with a consequence of hydrolysis of ferric iron and formation of precipitates. Such a phenomenon leads to lowering of the active surface area of the mineral. Therefore with increasing of the pH of the solution the konstant k_1 also increases. Accordingly, this phenomenon can be expected to a greater extent with larger particles.

ИЗВОД

ЛУЖЕЊЕ СИРОМАШНЕ ХАЛКОЗИНСКО-КОВЕЛИНСКЕ РУДЕ У СУМПОРНО КИСЕЛОЈ СРЕДИНИ. II. КИНЕТИКА ЛУЖЕЊА БАКРА ПЕРКОЛАЦИЈОМ

АЛЕКСАНДАР Н. ГРИЗО, ФИЛИМЕНА А. ПОПОСКА и ЖАНЕТА П. КОНЕСКА

Технолошки факултет, Универзитет у Скопљу, 91001 *Скопље*.

Испитан је утицај pH средине и гранулометријског састава на кинетику лужења бакра из халкозинско-ковелинске руде, при лужењу перколацијом. Садржина бакра у испитиваним фракцијама приказана је на таблици I.

Констатована су два периода лужења, који се могу описати степеним функцијама (2) и (3). Због краткоће трајања појединих експеримената (око 400h), трећи период се није могао појавити. Вредности константи a и експонента b из горњих израза, приказане су на таблици II. Вредности експонента, како за први период ($b=0,72—0,77$), тако и за други период ($b=0,52—0,54$) лужења указују на мешану кинетику, која се видније манифестује у поређењу са резултатима кинетике лужења агитацијом[1].

Вредности линеарне и параболичне константе (таблица III) и њихов однос у првом периоду указују на знатно мање учешће дифузије, у односу на површинску реакцију, у поређењу са лужењем агитацијом, може се приписати мањој површини минерала изложеној растварачу.

Високе вредности линеарне и параболичне константе у другом периоду указује на доминантну улогу дифузије растварача кроз поре честица, или реакционе продукте. Овај период се карактерише параболичном кинетиком.

Утицај pH средине на кинетику лужења испитан је само на фракцијама −20 + 10mm и −10+6mm. pH средине нема утицаја на карактер кинетике, али има утицаја на брзину

Digitized by Google

лужења и количину излуженог бакра. Оба периода лужења се могу описати изразом (4). Мање вредности експонента b у првом периоду (таблица IV) у односу на лужење агитацијом последица су мање концентрације водоничних јона у раствору. Велике вредности параболичне константе k_p потврђују напред изнету претпоставку да у порама честица постоји концентрациони градијент који омогућује веће вредности pH на површини минерала и у самим порама, у односу на осталу масу. Због тога са порастом pH вредности средине расте и линеарна константа k_l, као последица смањене активне површине минерала изложене растварачу.

(Примљено 19. јануара 1981)

REFERENCES

1. A. N. Grizo, F. A. Poposka, Ž. P. Koneska, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **46**, 165 (1981)
2. J. Woodcock, *Inst. Mining Met. Proc.*, **198**, 47 (1961)
3. M. Wadsworth, „Advances in the leaching of sulfide and oxide minerals", *Sec. Tutorial Symp. on Extractive Metallurgy*, Univ. of Utah, Dec. 1972.

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (5) 183—191 (1981)

GHDB-726

678.842

Original scientific paper

SOLVENT EFFECT IN THE CONDENSATION OF ORGANOSILANOLS

MILOSAV D. DRAGOJEVIĆ and LJUBINKA J. BOGUNOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, YU-11001 *Belgrade*

(Received 7 October 1980; revised 2 March 1981)

The rate and the extent of the condensation of tetramethyldisiloxane-1,3-diol and trimethylsilanol were studied in acetone, acetophenone, tetrahydrofuran and dioxane. Its temperature dependence and the catalytic effect of $(PNCl_2)_3$ were studied also. It was found that the reaction proceeds to the least extent in dioxane, both in the presence or absence of the catalyst (at temperatures up to 323 K), and that it is very fast and goes to completion in acetophenone. It is somewhat slower and proceeds to a smaller extent in acetone and still slower in tetrahydrofuran. On the basis of i. r. spectra, it was established that the rate of the reaction and its total extent depend at least partly on the strength of the hydrogen bonds which are established between the silanol groups and the solvent molecules; a stronger bond inhibits the reaction. An earlier observation[18] that fluoride ions inhibit the condensation reaction, similar to the action of the solvent which builds strong hydrogen bonds with silanol molecules, was also confirmed. The distinct nonlinear relationship between the rate and the catalyst concentration in the solutions of acetophenone indicated that the catalytic action is not only due to $(PNCl_2)_3$. It was found that in each of the used solvents $(PNCl_2)_3$ hydrolyses at different rates, so that its catalytic action is predominantly based on the action of the acids formed.

It is known that at room temperature and even at lower temperatures organosilanols condense to siloxanes, either spontaneously or under the catalytic influence of a series of different inorganic and organic substances, the influence being usually based on acid or basic characteristics of the catalyst in general. A number of authors investigated various catalysts, as well as the kinetics of such reactions[1–12], but no special attention has been paid to the influence which the solvent may have[13]. This investigation was therefore mainly directed towards an investigation of the solvent effect on the condensation of organosilanols in the presence of a catalyst. The results were at the same time used for deducing certain kinetic relationships. The organosilanols used were tetramethyldisiloxane-1,3-diol (TMDD), and trimethylsilanol (TMS). Hexachlorocyclotriphosphazene, $(PNCl_2)_3$, was chosen as the catalyst. It has been mentioned in the more recent patent literature[14] that this compound can catalyse the condensation of organosilanols, but without further details. Two ethers, tetrahydrofuran (THF) and dioxane (D), and two ketones, acetone (A) and acetophenone (AF), have been utilized as solvents.

The condensation reactions were followed by gas chromatography. This is in contrast to the former procedures of following these reactions by determining the water and silanol groups by the Karl-Fischer method[7], or by azeotropic distillation of water from the system and determination of the water produced during the reaction with calcium hydride[10].

Digitized by Google

EXPERIMENTAL

The condensation reactions were carried out in a glass vessel from which samples could be taken with a syringe through a rubber disc. The glass vessel was provided with a magnetic stirrer and connected to a sealed reflux condenser. The concentration of TMDD and TMS was in most cases 0.5 mol dm^{-3}, and the amount of the catalyst was varied.

Tetramethyldisiloxane-1,3-diol was synthesized from dimethyldichlorosilane and recrystallized from petroleum ether[15].

Trimethylsilanol was obtained by hydrolysis of N-trimethylsilylacetamide under conditions described by Birkofer *et al.*[16]

Hexachlorocyclotriphosphazene, obtained in the usual way[17] was steam-distilled and recrystallized from benzene.

The four mentioned solvents were reagent grade and were dried before use with molecular sieves and distilled afterwards.

The condensation reaction of TMDD was followed so that at definite time intervals samples were taken, with subsequent silylation, always under the same conditions (30 min) with N.O-bis-(trimethylsilyl)-acetamide (product BSA, Fluka). Next, the silylated sample was passed through a selective column and a chromatographic peak of 2,4-bis-(trimethylsiloxy)-tetramethyldisiloxane recorded, determining thus the unreacted TMDD. The condensation of TMS has not been followed by silylating of unreacted OH groups; instead, the sample was passed through a selective column with a constant temperature program.

The gas-chromatographic separation was carried out on a column with a temperature program and isothermally. Satisfactory separations are provided under the following conditions:

a) the temperature program covering the range from 353 to 453 K at a rate of 4 K/min on a 3 m column, packed with Chromosorb W 80/100 with 20% fluorsilicone oil QF-1 (FS-1265) on a Varian 1720 chromatograph, and

b) the constant temperature program at 393 K with a 3 m column packed with Varopor 30 with 3% silicone oil SE 30 on a Varian 920 chromatograph.

In both cases the hydrogen flow was 20 cm^3/min, the injector temperature and that of the HWD detector being 478 K, and the filament current in the detector equal to 100 mA.

CONDENSATION OF TETRAMETHYLDISILOXANE-1,3-DIOL

In order to investigate whether the mentioned solvents influence the condensation of TMDD, a series of reactions were first carried out without a catalyst. Since at room temperature no reaction takes place in any of the four solvents, the condensation was performed at an elevated temperature. The reaction proceeds at 323 K, but relatively slowly and incompletely, at least in the time interval in which it has been followed (20—40 h). While the reaction rate is noticeable during the first few hours, it slows down afterwards, so that it seems that an equilibrium has been established. The results show that even in the thermal condensation of silanols a solvent does have influence on the condensation rate as well as on the extent of the reaction (Fig. 1). The reaction is the fastest and develops to the greatest extent in acetone, while it is the solwest and proceeds to the smallest extent in dioxane. If, however, the temperature is raised, the reaction proceeds to a larger extent, since now the apparent slowdown of the condensation establishes when considerably smaller quantities of unreacted TMDD are present. In order that the reaction, which is catalysed by $(PNCl_2)_3$ at 299 K, would proceed by a rate which enables its monitoring, it has been tried with different catalyst concentrations and it was established that the most suitable concentration range is between $1 \cdot 10^{-4}$ and $3 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}.

Digitized by Google

Figures 2 and 3 present results which demonstrate the influence of the various catalyst concentrations on the condensation of TMDD for particular solvents, and Figs 4 to 6 the influence of the solvent for the same catalyst concentrations.

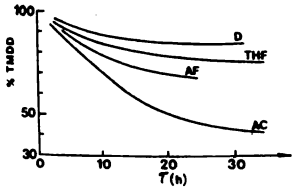


Fig. 1. Condensation of 0.5 mol dm^{-3} TMDD in acetone, acetophenone, tetrahydrofuran and dioxane at 323 K without a catalyst

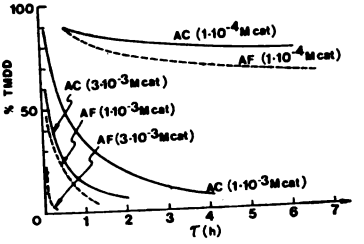


Fig. 2. Condensation of 0.5 mol dm^{-3} TMDD in acetone and acetophenone at 299 K in the presence of $(PNCl_2)_3$; cat = $(PNCl_2)_3$

Although the intention in this work has not been to carry out the experiments for the purpose of obtaining data which could be used primarily for kinetic calculations, still an attempt was made to arrive to certain characteristics of this kind by

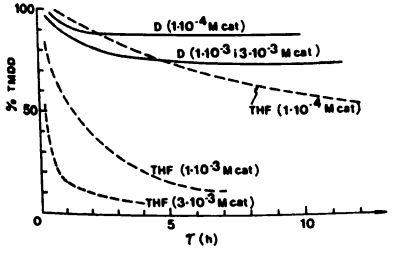


Fig. 3. Condensation of 0.5 mol dm^{-3} TMDD in dioxane and tetrahydrofuran at 299 K in the presence of $(PNCl_2)_3$; cat = $(PNCl_2)_3$

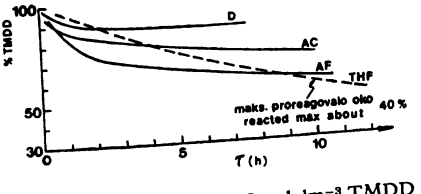


Fig. 4. Condensation of 0.5 mol dm^{-3} TMDD in acteone, acetophenone, dioxane and tetrahydrofuran at 299 K; $[(PNCl_2)_3] = 1 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}

using available data. Proceeding from the fact that the condensation reaction of silanols is a second-order reaction with respect to silane diol[7], then the degree of completion of the reaction, p, changes with time t according to the equation

$$(1-p)^{-1} = c_0 k t + 1 \quad (1)$$

where c_0 is the initial concentration of the silanol monomer (TMDD) and k — the total rate constant of the reaction which depends on the rate constant of the catalysed reaction, k_{cat}, and on the initia lconcentration of the catalyst, c_0^{cat}, according to the expression

$$k = k_{cat} (c_0^{cat})^n. \quad (2)$$

Digitized by Google

Graphical representation of the relationships according to eq. 1 in the mentioned solvents the condensation reaction of TMDD pro second-order reaction. When acetophenone, acetone and tetrahydrofura as solvents, essentially straight lines are obtained for all catalyst con

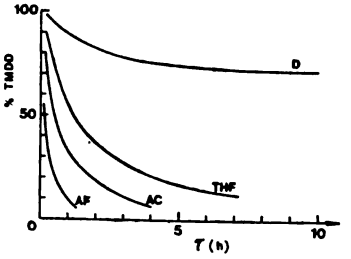


Fig. 5. Condensation of 0.5 mol dm^{-3} TMDD in acetone, acetophenone, dioxane and tetrahydrofuran at 299 K; $[(PNCl_2)_3] = 1 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}

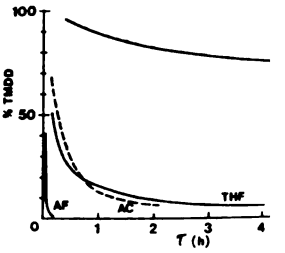


Fig. 6. Condensation of 0.5 mol d in acetone, acetophenone, dioxan hydrofuran at 299 K; $[(PNCl_2)$ mol dm^{-3}

during the time interval in which TMDD reacted to a noticeable degree. in dioxane solution, at all catalyst concentrations, a considerable deviat soon after the beginning of the reaction which indicates a noticeable c the reaction rate.

The values of the rate constant obtained for the initial period of th according to eqs (1) and (2), as well as the values of the reaction order w to the catalyst, are listed in Table I.

TABLE I. *Approximate kinetic characteristics for the catalysed TMDD condensat in different solvents*

c_0^{cat} (mol dm^{-3})	k			n	k_{cat}			$\bar{k}$
	1×10^{-4}	1×10^{-3}	3×10^{-3}		1×10^{-4}	1×10^{-3}	3×10^{-3}	
D	0.03	0.09	0.12					
THF	0.08	0.96	4.30	1.0	1.1×10^3	1.2×10^3	1.7×10^3	(1.3±0
AC	0.06	1.65	3.20	1.0	0.6×10^3	1.6×10^3	1.1×10^3	(1.1±0
AF	0.23	8.30	88.0	1.9	9.0×10^6	4.2×10^6	5.5×10^6	(6.2±2

If the k values are presented as functions of c_0^{cat}, more or less linear ships are obtained for dioxane, acetone and tetrahydrofuran, whereas expressed rise is found for acetophenone (Fig. 7).

CONDENSATION OF TRIMETHYLSILANOL

Since TMS undergoes spontaneous condensation even at room tem although very slowly, no systematic investigations in different solvents a temperatures were performed. Instead, an experiment was carried ou

Digitized by Google

acetone solution at reflux temperature (323 K). However, in contrast to TMDD condensation, where at a somewhat higher temperature (338 K) TMDD reacted almost completely only in 40 hours, in the case of TMS the reaction was so fast

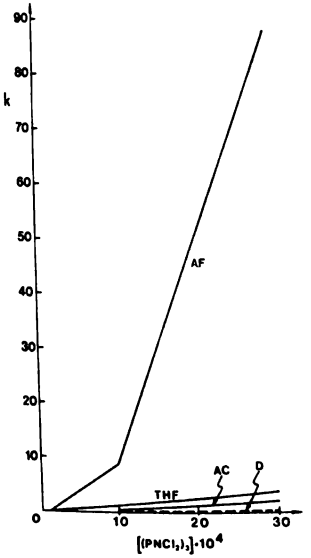


Fig. 7. Effect of concentration of $(PNCl_2)_3$ on the rate constant of the condensation reaction of TMDD in acetone, acetophenone, dioxane and tetrahydrofuran.

that it could not be followed. Therefore, only the experiments with the catalyst, at 299 K, were carried out systematically. In this case the catalyst concentration ranged, depending on the condition of experiment, more widely than it was with TMDD condensation; furthermore in order to get more accurate kinetic characteristics, TMS was used also with different initial concentration.

Figures 8 and 9 show the results which indicate the influence of various catalyst concentrations upon TMS condensation in particular solvents, for a constant concentration of TMS (0.5 mol dm^{-3}), as well as the inhibitor action of NaF which will be mentioned below.

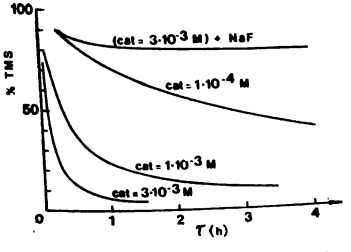


Fig. 8. Condensation of 0.5 mol dm^{-3} trimethylsilanol in acetone at 299 K in the presence of $(PNCl_2)_3$; cat = $(PNCl_2)_3$

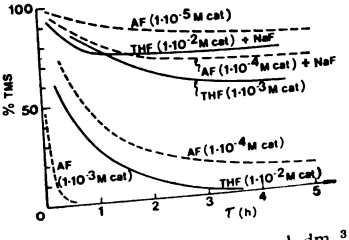


Fig. 9. Condensation of 0.5 mol dm^{-3} trimethylsilanol in acetophenone and tetrahydrofuran at 299 K in the presence of $(PNCl_2)_3$; cat = $(PNCl_2)_3$

Digitized by Google

In these experiments the obtained results were treated in the same manner as those with TMDD; in doing this it was assumed that the TMS condensation reaction is a second-order one with respect to TMS, and calculated values for individual constants are shown in Table II.

TABLE II. *Kinetic characteristics of the catalysed condensation reaction of trimethylsilanol (TMS) in different solvents*

Solvent	TMS mol dm^{-3}	$(PNCl_2)_3$ mol dm^{-3}	n	k	k_{cat}	$\bar{k}_{cat}$
AC	0.1	3×10^{-3}	1.0	31.1	1.2×10^{4}	
	0.3	„	„	32.5	1.1×10^{4}	
	0.5	„	„	29.9	1.0×10^{4}	$(9.6\pm2.1)\times10^{3}$
	0.5	1×10^{-3}	„	6.85	0.7×10^{4}	
	0.5	1×10^{-4}	„	0.77	0.8×10^{4}	
THF	0.5	1×10^{-2}	1.0	6.30	0.6×10^{3}	
	0.5	1×10^{-3}	„	0.34	0.3×10^{3}	$(5.5\pm1.7)\times10^{2}$
	0.5	3×10^{-3}	„	1.50	0.6×10^{3}	
	1	3×10^{-3}	„	0.06	0.7×10^{3}	
AF	0.5	1×10^{-5}	1.4	0.15	1.5×10^{6}	
	0.5	1×10^{-4}	„	2.87	1.1×10^{6}	
	0.5	5×10^{-4}	„	31.2	1.3×10^{6}	$(1.3\pm0.2)\times10^{5}$
	0.5	1×10^{-3}	„	70.3	1.1×10^{6}	
	0.3	5×10^{-4}	„	32.4	1.3×10^{6}	
	0.1	5×10^{-4}	„	37.3	1.5×10^{6}	

Since the reaction in dioxane takes place very slowly and since at considerably higher concentrations of the catalyst compared to those used in the majority of the experiments, it was not possible to calculate the corresponding constants on the basis of experimental results for the reaction in this solvent.

The dependence of the change of k with c_0^{cat} is somewhat more moderate for the acetophenone or tetrahydrofuran solutions while for the acetone solution it is more pronounced.

Since one of the authors previously reported[18] that NaF inhibits the silanol condensation, these experiments were carried out also with addition of NaF in order to obtain quantitative data. For this purpose into the 0.5 mol dm^{-3} TMS solutions in acetone, acetophenone and tetrahydrofuran, in the presence of $(PNCl_2)_3$, small quantities of finely powdered NaF were added. It turned out that in all three solvents NaF does indeed inhibit the reaction. Thus, at the given catalyst concentrations, in acetophenone solution and in the presence of NaF not more than 37% TMS (as compared with 95% without NaF) reacted, in acetone 23% (as compared with 95% without NaF), and in tetrahydrofuran 27% (100% without NaF).

Since by condensation of TMDD and TMS in acetophenone solution in the presence of $(PNCl_2)_3$ an exceptionally steep increase of the total reaction rate constant occurs as the catalyst concentration increases, we assume that this could not be caused only by the sole influence of $(PNCl_2)_3$, but that also some new catalytic effect must be present. Therefore attention wes turned to the behaviour of $(PNCl_2)_3$ toward water in various solvents. It was established that $(PNCl_2)_3$,

Digitized by Google

in spite of its high stability toward water at 373 K, hydrolyses very rapidly in the presence of acetophenone and an excess of water. Moreover such a hydrolysis occurs rapidly also in acetone, it is very slow in tetrahydrofuran, while in dioxane it could not be observed. This observation provides an explanation for an exceptionally effective action of $(PNCl_2)_3$ on the condensation reaction of organosilanols in the three mentioned solvents. Namely it acts as an acid generator which influences the silanol condensation very successfully. It is interesting to note that on the basis of qualitative observation the intensity of hydrolysis depends on the values of the relative permittivity of the solvent.

On the other hand, the exceptionally slow condensation reaction of TMDD or TMS in dioxane, irespective of the increase of the amount of the catalyst, and also in its absence, indicated that discussions about the solvent effect on the mentioned reactions should also take into account the influence which could be played by the hydrogen bonds formed between the solvent and the silanol. On the basis of infrared spectra[19] it could be established that the hydrogen bond in acetophenone solution of TMDD is the weakest, while it is the strongest in the TMDD solution in dioxane. This fact indicates that the solvent, by building stronger or weaker hydrogen bonds can block the silanol bonds of the reactant and thereby influences both the rate and the extent to which the condensation takes place.

DISCUSSION

Beside the established facts that the solvent itself influences the condensation of silanols by building stronger and weaker hydrogen bonds, and that the catalytic action of $(PNCl_2)_3$ is dependent on its different tendencies to hydrolyse in different solvents, the systems studied are still too complex and it seems that it is not possible to explain the experimental results on the basis of these facts alone. The possibillity of polarization of the silanol groups, which finally can also provoke acidic or basic behaviour in such a system, should certainly be taken into account also. It has already been known that silanol condensation can be effectively brought about by acidic or basic media. The possible polarization of silanols is also certainly influenced by the polarity of the solvent molecules. However, in the reactions which were studied, only at larger catalyst concentrations (1×10^{-3} and 3×10^{-3} mol dm^{-3}), certain qualitative relationships exist between the relative permittivity and the rate and the extent of the reaction. At lower catalyst concentrations such regular behaviour does not exist, so that it is not possible to use the influence of the relative permittivity for the explanation.

Beside these features, which could be of significance in the action of the solvent, the catalyst and the inhibitor action on the reactions studied, it is obviously necessary to have in mind when discussing the formation of the activated complex that the nucleophilic attack on silicon could be very significant, the nucleophile being the N-, O-, or F-atoms in the molecule of the catalyst, or the solvent or the inhibitor.

CONCLUSION

According to the facts collected to-date, it could be said that the influence of the studied solvents upon the condensation of TMDD and TMS, without a catalyst, depends at least in part on the existence of free silanol groups in scuh

Digitized by Google

a system. This is the reason why the rate of the condensation as well as the extent of reaction of the silanol groups increase due to the hydrogen bond weakening, either by exchanging one solvent with another or by increase of the temperature for a given solvent.

Regarding the catalytic effect of $(PNCl_2)_3$, it seems without doubt that it is at least partly based on the catalytic influence of the acid which is formed during the hydrolysis of $(PNCl_2)_3$ and that the extent of the hydrolysis, and thereby the catalytic influence, depend on the solvent used.

Acknowledgements. The authors thank Prof. S. V. Ribnikar and Dr. U. Mioč for useful suggestions given in the course of this research. Financial support by the Research Fund of the Socialist Republic of Serbia is acknowledged.

ИЗВОД

УТИЦАЈ РАСТВАРАЧА НА КОНДЕНЗАЦИЈУ ОРГАНОСИЛАНОЛА

МИЛОСАВ Д. ДРАГОЈЕВИЋ и ЉУБИНКА Ј. БОГУНОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, п. пр. 494, 11001 *Београд*

Брзина и обим у коме се одиграва кондензација тетраметилдисилоксан-1,3-диола и триметилсиланола проучавана је у ацетофенону, ацетону, тетрахидрофурану и диоксану, у зависности од температуре и каталитичког деловања $(PNCl_2)_3$. Утврђено је да се реакција у најмањој мери одиграва у диоксану, било у одсуству или присуству катализатора (на температурама до 323 K), да је веома брза и потпуна у ацетофенону, да се само нешто спорије и мањем обиму одиграва у ацетону, а још нешто слабије у тетрахидрофурану. На основу ИЦ спектара утврђено је да брзина реакције, а и њен укупан обим бар делом зависе од јачине водоничне везе која се јавља између силанолних група и молекула растварача; јача веза онемогућује реакцију. Потврђено је и раније изнето запажање[18] да флуоридни јон кочи реакцију кондензације силанола, слично растварачима који граде јаке водоничне везе са силанолима. Изразито нелинеарна зависност брзине реакције, од концентрације катализатора, у раствору ацетофенона, указала је да каталитичко дејство не потиче само од $(PNCl_2)_3$ као таквог. Утврђено је да $(PNCl_2)_3$ у сваком од поменутих растварача хидролизује различитим брзинама, тако да се његово каталитичко дејство претежно своди на деловање насталих киселина.

(Примљено 7. октобра 1980; ревидирано 2. марта 1981)

Digitized by Google

REFERENCES

1. S. Chrzczonowicz, Z. Lasocki, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.*, **9**, 589 (1961)
2. Z. Lasocki, S. Chrzczonowicz, *J. Polymer Sci.*, **58**, 259 (1962)
3. Z. Lasocki, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.*, **11**, 637 (1963); **12**, 223, 227 (1964)
4. Z. Lasocki, Z. Michalska, *Ibid.*, **13**, 261 (1965)
5. S. Chrzczonowicz, J. Chojnowski, *Ibid.*, **10**, 161 (1962)
6. J. Chojnowski, S. Chrzcoznowicz, *Ibid.*, **14**, 17 (1966)
7. S. Chrzczonowicz, Z. Lasocki, *Roczniki Chem.*, **35**, 127 (1961)
8. N. I. Martyakova, E. G. Kagan, S. B. Dolgoplosk, L. A. Mai, *Zh. Obshch.Khim.*, **46**, 2038 (1975)
9. N. I. Martyakova, S. B. Dolgoplosk, E. G. Kagan, V. P. Maleshkevitch, *Vysokomolekul. Soedin*, **13**, 579 (1971)
10. S. B. Dolgoplosk, E. G. Kagan, L. D. Akhanova, A. L. Klebanskii, N. I. Martyakova, E. Sh. Paper, *Ibid.*, A **12**, 2238 (1970)
11. N. I. Martyakova, E. G. Kagan, S. B. Dolgoplosk, Z. A. Shckeka, E. I. Sinevska, *Zh. obshch. khim.*, **46**, 2042 (1975)
12. W. T. Grubb, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3408 (1954)
13. E. Amis, „*Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanism*", Academic Press, London 1966
14. DBP 2229514 (1975) Wacker-Chemie GmbH.
15. G. R. Lucas, R. W. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5225 (1952)
16. L. Birkofer, A. Ritter, H. Dickopp, *Chem. Ber.*, **96**, 1473 (1963)
17. L. G. Lund, N. L. Paddock, J. E. Proctor, H. T. Searle, *J. Chem. Soc.*, 2542 (1960)
18. M. Dragojević, S. Radosavljević, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **42**, 477 (1977)
19. M. Dragojević, Lj. Bogunović; unpublished results.

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (5) 193—201 (1981)

GHDB-727

661.881.2.03

Original scientific paper

ЕЛИПСОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ РЕАЛНОГ ДЕЛА ИНДЕКСА ПРЕЛАМАЊА ФИЛМОВА TiO_2 ДОБИВЕНИХ АНОДНОМ ОКСИДАЦИЈОМ ТИТАНА У СУМПОРНОЈ КИСЕЛИНИ

Љ. Д. АРСОВ

Технолошки факултет, Универзитет „Кирил и Методиј", 91000 Скопље

M. FROELICHER, M. FROMENT и A. HUGOT — LE GOFF

Groupe de recherche No 4 du C.N.R.S. Physique des Liquiaes et Electrochimie, associé à l'Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Примљено 23. фебруара 1981)

Реални део индекса преламања филмова TiO_2, добивених анодном оксидацијом титана у сумпорној киселини, одређиван је елипсометријски при стандардним ex-situ условима. Помоћу елипсометријских параметара Δ и ψ за сваку таласну дужину, одређиване су дебљине оксидних филмова који проузрокују фазну разлику упадног зрака од π rad. Под претпоставком да је оксидни филм неапсорбујући и изотропан, преко модификованих Fresnell-ових једначина показана је могућност израчунавања реалног дела индекса преламања без узимања у обзир индекса преламања титановог супстрата, на коме се оксидни филмови налазе. Реални део индекса преламања филмова TiO_2, добивен елипсометријским мерењима, упоређен је са индексима преламања TiO_2 датих у литератури.

Термичком или анодном оксидацијом титана на његовој површини формирају се оксидни филмови који су слабо абсорбујући у видљивом делу спектра[1,2]. У саставу ових оксидних филмова преовлађује TiO_2 чија се структура мења у зависности од дебљине филма[3].

Досадашња одређивања индекса преламања TiO_2 у највећем броју случајева односи се на кристалну модификацију рутил[4,5] док је мали број радова посвећен на структурне модификације анатас и брукит.

Perny и Lorang[4] вршили су упоредна испитивања рутила и анатаса пигментног TiO_2 помоћу апсорпционе спектроскопије у таласном подручју од 0,2 до 2,68 μm. Они су показали да између рутила и анатаса постоје извесне разлике у оптичким особинама које су нарочито изражене у величини индекса преламања и положаја фундаменталних апсорпционих трака.

Companion и Wyatt[7] преко спектро-дифузне рефлексије исто тако су вршили упоредна испитивања рутила, анатаса и брукита пигментног TiO_2 у блиском ултраљубичастом и видљивом таласном подручју. И у њиховим спектрима постоје битне разлике између оптичких особина рутила, анатаса и брукита.

Kucirek[8] је вршио елипсометријска испитивања TiO_2 филмова добивених термичком оксидацијом титана у температурном подручју од 150 до 700°. Он је показао да у видљивом спектралном подручју вредност реалног дела индекса преламања филма TiO_2 опада са дебљином филма док је вредност имагинарног дела независна од дебљине филма и има мале вредности од 0,1 до 0,15.

Digitized by Google

У нашим ранијим радовима[9,10] спектрорефлектометријском методом одређивали смо индексе преламања оксидних филмова од TiO_2 добивени анодном оксидацијом титана у сумпорној киселини. Том приликом показали смо да се у потенцијалном подручју од 0 до 100 V структура филма мења о „квази-аморфног" до „кристалног" анатаса код виших напона[3,11]. Коришћењем Fresnell-ових једначина статичком оптимизацијом спектрорефлектометријских података симултано смо одређивали индексе преламања титановог супстрата и његових оксидних филмова[4,12]. Осим тога, индексе преламања TiO_2 филмова одређивали смо исто тако за унапред познате вредности индекса преламања титановог супстрата.

На тачност одређивања индекса преламања оксидних филмова осим осетљивост методе велику улогу играју начин припремања металних површина за анализу и услови мерења. За сво време извођења експеримената неопходно је да буду избегнути негативни утицаји атмосфере, односно спонтано стварање природног оксидног филма на већ створени оксидни филм анодном или термичком оксидацијом. Осим тога у Fresnell-овим једначинама фигурирају и вредности индекса преламања маталног супстрата тако да на тачност одређивања индекса преламања оксидних филмова велики утицај има и тачност узетих вредности индекса преламања металног супстрата. Индекси преламања металног супстрата одређују се исто тако експериментално различитим оптичким методама[13]. У досадашњим литературним подацима може се уочити да скоро за све метале постоје разлике у вредностима индекса преламања које су веће или мање у зависности од методе којом су одређивани, технике мерења, таласног подручја и начина припремања металне површине[14]. Према томе, свака експериментална грешка у одређивању индекса преламања металног супстрата повећава грешку у одређивању индекса оксидних филмова.

Да би се избегле грешке које би могле настати услед нетачно узетих вредности индекса преламања металног супстрата, у овом раду направљен је покушај да се помоћу модификованих Fresnell-ових једначина прерачунају вредности реалног дела индекса преламања TiO_2 филмова (са „квази-аморфном" структуром и „кристалним" анатасом) не узимајући при томе у обзир индексе металног титановог супстрата. Одређивања на овај начин су могућа само под претпоставком да су филмови TiO_2, који су добивени анодном оксидацијом титана у сумпорној киселини, потпуно транспарентни (неапсорбујући) и изотропни.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Припремање титанових узорака. Титанови узроци најпре су механички полирани на абразивној хартији а затим су електрополирани у каупатилу чији су састав и услови електрополирања детаљније описани у раду 15. Електрополирањем добијају се добро дефинисане и репродуктивне металне површине које имају иста оптичка својства као и метални супстрат, јер за време електрополирања долази до нивелирања металне површине и растварање метала[16]. Механички полиране металне површине нису погодне за оптичка испитивања јер за време механичког полирања долази до оштећења површинских кристала и промена у површинској структури[17].

Код оптичких испитивања важан чинилац је и храпавост металне површине. Могуће је елипсометријско тестирање квалитета електрополираних површина с обзиром да вредности елипсометријских параметара Δ и ψ варирају са храпавошћу површине[18]. Довољно је да

Digitized by Google

се једном одреде вредности елипсометријских параметара Δ и ψ електрополиране површине титана са познатом средњом квадратном денивелацијом микрорељефа, па да се оријентационо зна за сваки наредни узорак, мерен елипсометријски, колика је његова храпавост[19].

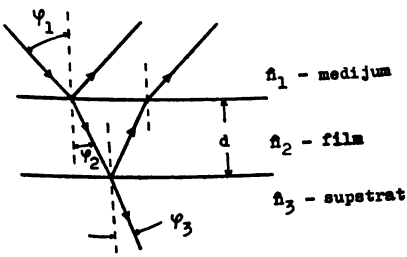
Анодна оксидација. Добро електрополиране титанове површине чија средња квадратна денивелација микрорељефа није била већа од 5 nm анодно су оксидисане у 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 код температуре од 20° и времена од 30 s. У потенцијалном подручју од 0 до 100 V, анодна оксидација извођена је потенциостатски код нижих напона од 0 до 10 V сукцесивним повећањем потенцијала сваких 1 V на различитим електродама титана. Код виших напона, од 10 до 100 V, анодна оксидација извођена је помоћу високостабилног исправљача сваких 2,5 V исто тако сукцесивним повећањем потенцијала на различитим електродама титана. Анодном оксидацијом на титановој површини формирају се оксидни филмови различитих боја и дебљина у зависности од примењеног анодног напона.

Елипсометријска мерења. Елипсометријска мерења титанових узорака са анодно-оксидним филмовима извођена су помоћу „Thin Film Ellipsometer" type 43603—200 фирме „Rudolph Research" који ради у таласном подручју од 0,4 до 0,7 μm. Као светлосни извор коришћена је Hg лампа а избор таласне дужине монохроматске светлости остварен је помоћу интерференционог филтра који се је налазио испод анализаторске призме. Помоћу специјалног нонијуса дебљина таласне плочице подешавана је као $\lambda/4$ упадне светлости за сваку таласну дужину. Компензатор се је налазио између поларизатора и испитиваног узорка тако да је на испитивани узорак падала елиптички поларизована светлост која се након рефлексије претварала у линеарно поларизовану. Пре почетка елипсометријских мерења вршено је баждарење поларизатора, компензатора, таласне плочице као $\lambda/4$ плочице и анализатора сагласно са радом 13. Сва мерења извођена су код инцидентног угла од 1.222 rad у 4 главне зоне за сваку таласну дужину код фиксног положаја компензатора од $\pi/4$ rad. Приликом прерачунавања Δ и ψ узете су у обзир грешке које могу настати услед неидеалности таласне плочице. Детаљније за елипсометријска мерења дато је у раду 20.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Елипсометријским мерењима од положаја поларизатора, компензатора и анализатора у односу на инцидентну раван израчунавају се елипсометријски параметри Δ и ψ за сваку таласну дужину[13]. Вредности ових параметара мењају се са дебљином филма, односно примењеног анодног напона.

На сл. 1 приказан је модел рефлексије од металне површине која је покривене хомогеним изотропним филмом, као што је случај код титанових узорака мерених елипсометријски. Индекси преламања медијума, филма и ме-



Слика 1 Figure
Рефлексија од металне површине покривена са оксидним филмом
Reflection from metal surface covered with oxide film

талног супстрата израчунавају се преко парцијалних рефлексионих коефицијената[21]. Математичка релација између мерних елипсометријских параметара

Digitized by Google

Δ и ψ и парцијалних рефлексионих коефицијената за систем медијум — оксидни филм — метални супстрат (сл. 1) дата је Fresnell-овом једначином

$$\operatorname{tg}\psi \exp(i\Delta) = \frac{r_{1,2,p} + r_{2,3p} \exp(-2i\delta)}{1 + r_{1,2,p} r_{2,3,p} \exp(-2i\delta)} \cdot \frac{1 + r_{1,2,s} r_{2,3,s} \exp(-2i\delta)}{r_{1,2,s} + r_{2,3,s} \exp(-2i\delta)} \quad (1)$$

где је

$$\delta = 2\pi \hat{n}_2 \frac{d}{\lambda} \cos\varphi_2 \quad (2)$$

Од познате вредности инцидентног угла φ_1 преко Snell-ових закона може се прерачунати угао рефракције у филму

$$\cos\varphi_2 = \left[1 - \left(\frac{\hat{n}_1}{\hat{n}_2} \sin\varphi_1\right)^2\right]^{1/2} \quad (3)$$

заменом једн. (3) у једн. (2)

$$\delta = \frac{360}{\lambda} d (\hat{n}_2 - \hat{n}_1 \sin^2\varphi_1)^{1/2} \quad (4)$$

Обзиром да су сва елипсометријска мерења извођена код ex-situ услова где је медијум био ваздух $\hat{n}_1 = 1$.

Ако претпоставимо да су анодно оксидни филмови титана транспарентни (неапсорбујући) и изотропни, тада се помоћу једн. (5) може одредити реални део индекса преламања филма n_2 само на основу експериментално одређене дебљине оксидног филма d за познату фазну промену зрака у филму δ и унапред задатих λ и φ_1 код којих су извођена елипсометријска мерења.

$$\delta = \frac{360}{\lambda} d (n_2^2 - \sin^2\varphi_1)^{1/2} \quad (5)$$

Наше претпоставке о транспарентности анодно добијених титанових оксидних филмова су у сагласности са већином аутора који су показали да је $k_2 = 0$[22,23]. Одређивања n_2 по једн. (5) је веома једноставно јер претходно познавање индекса преламања металног супстрата није потребно. Осим тога, приликом израчунавања n_2, избегнуте су грешке које би могле настати услед евентуално нетачно узете вредности индекса преламања металног супстрата.

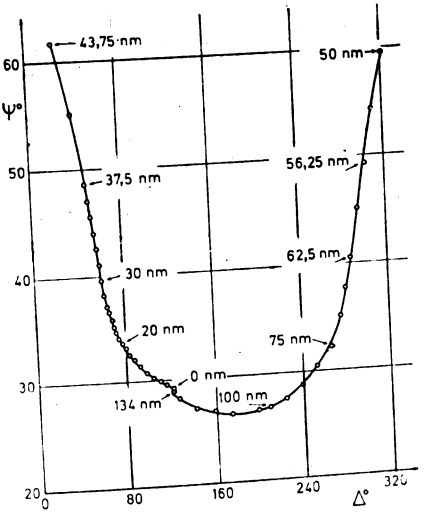
У једн. (5) познати параметри су φ_1 и δ. Што се тиче дебљине филма, у нашим ранијим радовима показали смо да је она линеарна функција примењеног анодног напона и да раст оксидног филма износи 2,5 nm/V, ако се анодна оксидација изводи у 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 код температуре од 20° и времена анодне оксидације од 30 s[15].

Непознати параметри су реални део индекса рефракције n_2 и фазна промена зрака δ за неко d. Обзиром да светлосни зрак као електромагнетски талас има синусоидалне осцилације које се периодички понављају сваких π rad, треба одредити ону дебљину филма која проузрокује фазну разлику зрака од π rad. Ова дебљина оксидног филма, или боље речено d циклуса, за сваку таласну дужину одређивана је анализом експериментално добијених

Digitized by Google

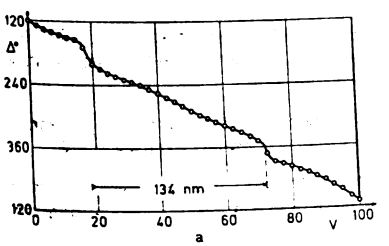
кривих Δ—ψ за различите дебљине оксидних филмова као и кривих Δ—E и ψ—E.

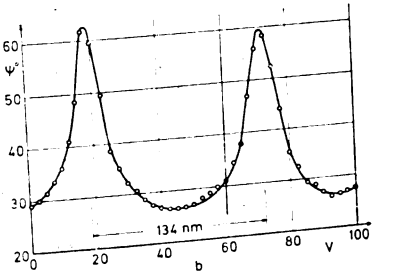
На сл. 2 приказана је графичка зависност Δ од ψ за разне дебљине оксидних филмова за таласну дужину од 0,5461 μm. Крива почиње за $d=0$ и први свој циклус затвара код $d=134$ nm. За филмове из над ове дебљине крива почиње свој други циклус и периодички се понавља сваких 134 nm. Ако је



Слика 2 Figure
Графичка зависност између Δ и ψ за различне дебљине оксидних филмова
Relationship between Δ and ψ for various thicknesses of oxide films.

$k_2>0$, тада се крива на сл. 2. не затвара на месту где је почела[24] и не постоји потпуно поклапање кривих првог и другог циклуса. Одступања су већа што је k_2 веће од нуле. Осим тога у самом почетку за $d=0$ и мало већих вредности од нуле, крива има нешто мање вредности за Δ а веће за ψ од исте ове вредности на завршетку. Ово тумачимо постојањем природног оксидног филма на металној површини чији је утицај на почетку за мање дебљине оксидних филмова много израженији.





Слика 3 Figure
Графичке зависности Δ и ψ од анодног напона
Dependence of Δ and ψ on anode voltage

Digitized by Google

Вредност од $d=134$ nm представља р
инфлексије на кривој зависности Δ од E
суседна врха на кривој зависности ψ од

Као што се види са сва три графика, с
за дебљину оксидног филма од 134 nm и
за анодне оксидне фиомове титана код тал
ставља d циклуса. Ако се вредност за $d=$
фазна промена зрака када пролази кроз фи
одички циклус са сл. 2, односно сваких 1
$\delta=\pi$ rad $\varphi_1=1{,}222$ rad, $\lambda=546{,}1$ nm и $d=$
вредност за n_2 ће се добити ако се у једн. (5)
односно $\delta=2\pi$ rad и $d=268$ nm. Прерачунат
што је веће поклапање кривих првог и др
велике важности јер је вредност $d=134$ nm
између 72,1 и 81,5 V (сл. 3.a и 3.b) која из
лика добива и са криве на сл. 2, али овог
и 53,6 V (завршетак криве).

ТАБЛИЦА I TA

Дебљине оксидних филмова код којих је $\delta=\pi$

Thicknesses of oxide films, for which $\delta=\pi$

λ μm	*d* (nm)
0,4210	97,000
0,4313	99,125
0,4422	100,125
0,4535	101,250
0,4645	108,250
0,4758	111,000
0,4867	116,250
0,4978	118,000
0,5091	122,750
0,5312	133,125
0,5420	133,375
0,5461	134,000
0,5532	135,250

У таблици I дате су вредности дебљ
као напонска разлика две суседне тачке и
два суседна врха код ψ—E кривих.

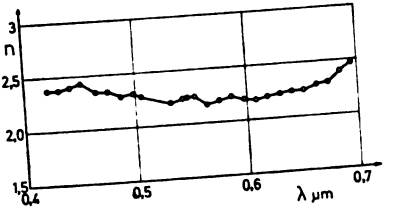
Коришћењем вредности из таблице I
чунава се n_2 чија је графичка зависност од

Вредности за n_2 добивене на овај начи
већих дебљина оксидних филмова у просеку
$_2k$ по једн. (1) када $k_2\neq 0$.

У таблици II су дате литературне вр
оксидних филмова титана који су били п
мерени различитим методама и у различит

Digitized by Google

Као што се види из таблице II, код свих аутора који су вршили елипсометријска мерења, n_2 се креће у границама од 2,008 до 2,43 а k_2 од 0,00 до 0,170. Наше претпоставке да је $k_2=0$ су у сагласности са последњим радовима



Слика 4 Eigure
Промене n_2 TiO_2 филмова у зависности од таласне дужине под претпоставком да је $k_2=0$.
Variation of n_2 of TiO_2 films as function of the wavelength under the assumption that $k_2=0$.

Dyer-a и Leach-a[22] као и Laser-a са сарадницима[23] у којима аутори претпостављају да је $k_2=0$. Сви наши компјутерски резултати у којима су n_2 и k_2 рачунати по једн. (1), показали су да k_2 има вредности блиске нули, међутим никад није нула.

ТАБЛИЦА II TABLE

Индекси преламања n_2 *и* k_2 *оксидних филмова титана за таласну дужину од* 0,5461 μm.

Refraction indices n_2 *and* k_2 *of oxide films of titanium for the wavelength of* 0,5461 μm.

	n_2	k_2	ref.
TiO_2 термичка оксидација дебљина филма 50 nm Thermal oxidation, film thickness 50 nm	2,15	0,107	8
TiO_2 термичка оксидација температура 482° Thermal oxidation, temperature 482°C	2,40	0,170	25
TiO_2 анодна оксидација дебљина филма 2,2 nm Anodic oxidation, film thickness 2.2 nm	2,43	0,000	23
TiO_2 анодна оксидација Anodic oxidation 10 A/m²	2,008	0,000	22
100 A/m²	2,100	0,000	
500 A/m²	2,140	0,000	
TiO_2 анодна оксидација од 0 до 100 V Anodic oxidation from 0 to 100 V	2,245	0,000	овај рад this work

Наша даља оптичка испитивања филмова TiO_2 код in-situ услова треба да дају одговор да ли се тачнији резултати за n_2 добијају по једначини (1) или претпоставком да је $k_2=0$ и коришћењем једначине (5).

Digitized by Google

ЛИСТА СИМБОЛА

Δ и ψ — релативна фазна разлика и релативна амплитуда двеју узајамно нормалних компонената електричног вектора електромагнетског таласа након рефлексије од испитиваног узорка

$r_{1,2,p}$ и $r_{1,2,s}$ — парцијални Fresnell-ови рефлексиони коефицијенти на граници медијум-филм

$r_{2,3,p}$ и $r_{2,3,s}$ — парцијални Fresnell-ови рефлексиони коефицијенти на граници филм-метални супстрат

$\hat{n}_1 = n_1 - ik_1$ — комплексни индекс преламања медијума (ако је медијум ваздух $n_1 = 1$ и $k_1 = 0$)

$\hat{n}_2 = n_2 - ik_2$ — комплексни индекс преламања филма

$\hat{n}_3 = n_3 - ik_3$ — комплексни индекс преламања металног супстрата.

φ_1 — инцидентни угао код којег су извођена елипсометријска мерења

φ_2 — угао рефракције у филму

d — дебљина филма

φ_3 — угао рефракције у металном супстрату

δ — фазна промена зрака приликом пролаза кроз филм

λ — таласна дужина упадне светлости

SUMMARY

ELLIPSOMETRIC DETERMINATION OF THE REAL PART OF REFRACTION INDICES OF TiO_2 FILMS FORMED BY ANODIC OXIDATION OF TITANIUM IN SULPHURIC ACID

LJ. D. ARSOV

Faculty of Technology, University „Cyril and Methodius", YU-91000 *Skopje*

M. FROELICHER, M. FROMENT and A. HUGOT-LE GOFF

Groupe de recherche No 4 du C.N.R.S. Physique des Liquides et Electrochimie, associé à l'Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu, 75320 Paris Cedex 05, France

The real part of refraction indices of TiO_2 films formed by anodic oxidation of titanium in sulphuric acid was determined by ellipsometry under ex-situ conditions. Using ellipsometric parameters Δ and ψ for each wavelength, the thicknesses of oxide films which cause a phase shift of π rad in the incident beam were determined. Under the assumption that the oxide film is istropic and non-absorbing, by the use of modified Fresnell equations a possibility of calculation of the real part of the refraction index for TiO_2 films is shown without taking into account refraction indices of the titanium substrate on which the oxide films lie. The real part of the refraction index of TiO_2 films determined by our ellipsometric measurements was compared with refraction indices of TiO_2 recently cited in the literature.

(Received 23 February 1981)

Digitized by Google

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Vijh, „*Electrochemistry of Metals*", Marcel Dekker Inc., New York 1973
2. L. Young, „*Anodic Oxide Films*", Academic Press, New York 1961
3. Lj. Arsov, M. Froelicher, M. Froment, A. Hugot-Le Goff, *J. Chim. Phys.*, **3**, 275 (1975)
4. M. Renard, M. Rigaud, *J. Less Common Met.*, **32**, 371 (1973)
5. J. De Vore, *J. Opt. Soc. Am.*, **41**, 416 (1951)
6. G. Perny, R. Lorang, *J. Chim. Phys.*, **88**, 8827 (1966)
7. A. Companion, R. Wyatt, *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 1025 (1963)
8. J. Kučirek, *Czech. J. Phys.*, *B*, **23**, 1382 (1973)
9. Lj. Arsov, M. Froelicher, M. Froment, A. Hugot-Le Goff, *Colloq. Int. Phys. Chim. Surf.*, Vide 1975, Vol. 2, p. 114
10. G. Blondeau, M. Froelicher, M. Froment, A. Hugot-Le Goff, *Thin Solid Films*, **42**, 147 (1977)
11. Љ. Арсов, *Докторска дисертација*, Београд 1980
12. G. Blondeau, M. Froelicher, M. Froment, A. Hugot-Le Goff, *Thin Solid Films*, **38**, 261 (1976)
13. P. Delahay and C. Tobias, „*Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*", vol. 9, John Wiley, New York 1972
14. G. Hass and R. Thun, „*Physics of Thin Films*", vol. II (1964), and vol. IV (1967) Academic Press, New York
15. Lj. Arsov, M. Froelicher, M. Froment, A. Hugot-Le Goff, *Compt. Rend.*, **279**, 261 (1976)
16. E. Darmois, I. Epelboin, *Bull. Soc. Elektr.* **42**, 344 (1954)
17. J. Pellag, *Metallography*, **7**, 357 (1974)
18. C. Fenstermaker, F. McCrackin, *Surface Sci.*, **16**, 85 (1969)
19. Lj. Arsov, *Tehnička Fizika*, **20**, 5 (1979)
20. K. Zaninger, A. Revest, *RCA Review*, **85** (1964)
21. O. Heavens „*Optical Properties of Thin Solid Films*", Butterworths Scientific Publications, London 1955
22. C. Dyer, S. Leach, *J. Electrochem. Soc.* **125**, 23 (1978)
23. D. Laser, M. Yaniv, S. Gottesfeld, *Ibid.*, **125**, 358 (1978)
24. C. Dell'oca, L. Young, *Surface Sci.*, **16**, 331 (1969)
25. R. Menard, *J. Opt. Soc. Am.*, **52**, 427 (1962).

Digitized by Google

Digitized by Google

RMHK „TREPČA“
RO „FAMIPA“
38400 Prizren
1. maja br. 3
tel. (029) 22-622
telex 18237

ПРОИЗВОДИ ОД ЛЕГУРА СРЕБРА

SILVER ALLOY PRODUCTS

ПРОИЗВОДНИ ПРОГРАМ

Лемови на бази сребра

1. Трокомпонентни лемови

   Ag-Cu-Zn

   радне темп. 720—830°

2. Четворокомпонентни лемови

   Ag-Cu-Zn-Cd

   радне темп. 610—800°

3. Специјални лемови

   Ag-Cu са Mn, Ni, Cd, Si P

   радне темп. 620—810°

Лемови у облику шипки, жице, трака, прстенова, плочица, ронделa и према захтеву

Електроконтактни материјали

Сребрни и посребрени украсни предмети и прибор за јело

PRODUCTION PROGRAMME

Silver base solders

1. Three-component solders

   Ag-Cu-Zn

   working temps 720 to 830 °C

2. Four-component solders

   Ag-Cu-Zn-Cd

   working temps 610 to 800 °C

3. Special solders

   Ag-Cu with Mn, Ni, Cd, Si or P

   working temps 620 to 810 °C

Solders supplied in forms of bars, wire, bands, rings, plates or on request

Electrocontact materials

Silver and silver-plated hollowware and flatware

Digitized by Google

Zvezda
INDUSTRIJA BOJA I LAKOVA
GORNJI MILANOVAC

32300 Горњи Милановац
Телефон: (032) 81-259
Телекс: 13757 — YU ZVEZDA

ЗВЕЗДАЛИТ

ЛАКОВИ У ПРАХУ

Звездалити лакови у праху произведени су на бази дуропласта, тј. на бази епоксидних, епоксидно-полиестарских, полиестарских и полиуретанских смола. Наносе се на металне површине електростатичким пиштољем. Њихове физичко-хемијске особине долазе до изражаја тек после печења у пећи, када долази до реакције смола и очвршћивача. Температура печења у зависности од типа звездалита тј. смоле креће се од 150—240°C. У односу на конвенционалне системе заштите, лакови у праху не садрже течне компоненте и имају низ предности (наносе) се у једном слоју, заштита човекове околине, скоро 100% — но искориштење, итд.).

ЗВЕЗДАЛИТ SPD 550 — ЛАК У ПРАХУ

Полиуретански лак у праху са сјајем и добром способношћу везивања (атхезије) на различите металне површине. Отпоран је на „жућење" и има постојан сјај. Температура печења је 190—220°C. Жилав је, еластичан и отпоран према гребању (парању).

НИЈАНСЕ:	бела и обојени тонови.
СТЕПЕН СЈАЈА:	Може се по жељи подешавати.
ПОДЛОГА:	челични лим, челични гус, алуминијум, поцинковани делови, електролитички поцинковани делови. Претходно је потребно извршити добро одмашћивање. Да би била добра заштита од корозије, препоручује се припрема површине фосфатирањем или хроматирањем.
ПУЊЕЊЕ:	врло добро
ПОКРИВАЊЕ ИВИЦА (кантова)	добро
ТВРДОЋА (Buchholz) по DIN-у 53153 код 50—70 МИКРОНА ДЕБЉИНЕ СЛОЈА НА ЧЕЛИЧНОМ ЛИМУ	око 110
РАЗЛИВАЊЕ:	добро — подешавање структуре је могуће.
ПОКРИВНА МОЋ:	врло добра

Digitized by Google

АТХЕЗИЈА (методом решетке) ПО DIN-у 53151 КОД 50—70 МИКРОНА ДЕБЉИНЕ СЛОЈА НА ЧЕЛИЧНОМ ЛИМУ	Gt 0
ЕЛАСТИЧНОСТ (удубљење) ПО DIN-у 53152 КОД 50—70 МИКРОНА ДЕБЉИНЕ СЛОЈА НА ЧЕЛИЧНОМ ЛИМУ	7—8 mm
ЕЛАСТИЧНОСТ (проба савијања) ПО DIN-у 53152 КОД 50—70 МИКРОНА ДЕБЉИНЕ СЛОЈА НА ЧЕЛИЧНОМ ЛИМУ	добра преко 2 mm
ОТПОРНОСТ НА „ЖУЋЕЊЕ“	отпоран је на DV — зрачење
ПРЕЛАКИРАЊЕ:	прелакирање се изводи са нијансом са којом се фарбало, а може и са Звездиним специјалним лаком за репарацију.
ХЕМИЈСКА ПОСТОЈАНОСТ:	отпоран је на дејство киселина и растварача.
КОРОЗИОНА ОТПОРНОСТ НА ТРОПСКЕ УСЛОВЕ ПО DIN-у 50017 SK КОД 50—70 МИКРОНА ДЕБЉИНЕ СЛОЈА НА ЧЕЛИЧНОМ ЛИМУ	добра код 288 сати
КОРОЗИОНА ОТПОРНОСТ У СЛАНОЈ КОМОРИ ПО ASTM-B 117 КОД 50—70 МИКРОНА ДЕБЉИНЕ СЛОЈА НА ЧЕЛИЧНОМ ЛИМУ	добра код 288 сати
ЛАГЕР СТАБИЛИТЕТ:	У хладној и сувој просторији, испод 25°C лагерстабилитет је 1 година.
ЕЛЕКТРИЧНИ НАПОН:	30—90 kV на уређају за наношење.
ДЕБЉИНА СЛОЈА:	50—140 микрона
УСЛОВИ ПЕЧЕЊА:	20 на 190°C 15 на 200°C 10 на 210°C 5 на 220°C
ИЗДАШНОСТ:	10—12 m^2/kg при дебљини слоја од 50—70 микрона.

За специјално подешавање нијансе, степена сјаја и разливања из производно-техничких разлога потребан је већи утрошак праха.

Digitized by Google

viskoza·loznica

РАДНА ОРГАНИЗАЦИЈА „ВИСКОЗА-РАЗВОЈ“

15300 Лозница
Телефон: (015) 82-411
Телекс: 13-412 ВИСКОЗА ЛОЗНИЦА

Сложена организација удруженог рада „Вискоза“ Индустрија вискозних производа и целулозе из Лознице, основала је Радну организацију која послује под фирмом Радна организација за истраживачко-развојне послове „Вискоза-Развој“ са потпуном одговорношћу“.

Седиште Радне организације је у Лозници, Градилиште бб тел. 82-411 локал 283.

Радна организација уписана је код Окружног привредног суда Ваљево за обављање следеће делатности:

1. Основне делатности: Истраживачко-развојне услуге у привредним делатностима ради остваривања нових, или побољшања постојећих материјала, производа, постројења и сл.

— Економске, организационе и техничке услуге из области продуктивности рада, технолошких и економских студија, анализа израда планова и пројеката развоја, припрема инвестиционих програма и сл.

2. Споредна делатност: — Пројектовање и сродне техничке услуге, израда, пројектовање грађевинско техничке документације — Пројектовање грађевинских објеката,

Остало пројектовање: израда техничке документације (пројектовање).

Инжињеринг: организација и посредовање у изради комплетних привредних и других објеката.

Услуге контроле квалитета и квантитета робе: Контрола квалитета квантитета робе у производњи и промету и друге делатности у вези са контролом робе, са издавањем одговарајућих докумената (цертификата, атеста и др.).

Приређивање сајмова и изложби: пружање услуга из области маркетинга и излагачима и другим привредницима ради унапређиења сајамске делатности и развојни маркетинг.

Остале непоменуте услуге: друге непоменуте сулуге, заштита и унапређење човекове средине и издавање часописа „Хемијска влакна“.

Радна организација у свом саставу има Пословну јединицу, која Послује под називом „Техно-Развој“. Седиште Пословне јединице је у Београду, Теразије бр. 13 и Студентски Трг бр. 16.

Пословна јединица обавља део послова из делатности Радне организације.

Digitized by Google

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 sonts priés de bien vouloir envoyer leurs manuscrits à l'adresse suivante: Prof. Slobodan V. Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, p. pr. 550, YU-11001, Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue est 70,00 $ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga", B. p. 36, YU-11001 Belgrade, Yougoslavie.

The **Bulletin de la Société chimique Beograd** publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian, and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US $ 70.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga". P. O. Box 36, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемијског друштва Београд" публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 70 долларов США (или в любой другой конвертируемой на юте, 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. 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. DORĐEVIĆ, F. GAAL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ
M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠĆEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ,
V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

Digitized by Google

YU-ISSN 0017—0941
Гласник Хем. друштва Београд
Bull. Soc. chim. Beograd, 46, No. 5 (1981)

САДРЖАЈ

Г. Пецов и Ј. Вајс: Односи фаза и кристалохемија у нитридној керамици (Преглед) 123

Т. Аст, К. Ц. Портер, К. Ц. Проктор и Ц. Х. Бајнон: Реакције откидања наелектрисања у спектрометрији маса: Енергије јонизације неких моносупституисаних и дисупституисаних јона бензена 135

Р. Раучке и А. Уделнов: Термохемијске реакције у атомској емисионој спектроскопији 153

А. Н. Гризо, Ф. А. Пајоска и Ж. Н. Конеска: Луженье сиромашне халкозинско-ковелинске руде у сумпорно-киселој средини. I. Кинетика луженья бакра агитацијом 165

Ф. Н. Гризо, Ф. А. Пајоска и Ж. П. Конеска: Луженье сиромашне халкозинско-ковелинске руде у сумпорно киселој средини. II. Кинетика луженья бакра перколацијом 175

М. Д. Драгојевић и Љ. Ј. Богуновић: Утицај растварача на кондензацију органосиланола 183

Љ. Д. Арсов, М. Froelicher, M. Froment и А. Hugot-Le Goff: Елипсометријско одређивање реалног дела индекса преламања филмова TiO_2 добивених анодном оксидацијом у сумпорној киселини 201

*На страном језику

CONTENTS

G. Petzow and *J. Weiss:* Phase relations and crystal chemistry in nitrogen ceramics (Review) 123

T. Ast, C. J. Porter, C. J. Proctor and *J. H. Beynon:* Charge stripping reactions in mass spectrometry: Ionisation energies of some mono- and disubstituted benzene ions 135

R. Rautschke and *A. Udelnow:* Thermochemical reactions in atomic emission spectroscopy 153

A. N. Grizo, F. A. Poposka and *Ž. N. Koneska:* Leaching of low grade chalcocite — covellite ore in sulphuric acid solution. I. Kinetics of copper leaching with agitation 165

A. N. Grizo, F. A. Poposka and *Ž. P. Koneska*: Leaching of low grade chalcocite-covellite ore in suphuric acid solution. II. Kinetics of copper leaching with percolation 175

M. D. Dragojević and *Lj. J. Bogunović*: Solvent effect in the condensation of organisolanols 183

Lj. D. Arsov, M. Froelicher, M. Froment and *A. Hugot-Le Goff*: Ellipsometric determination of the real part of refraction indices of TiO_2 films formed by anodic oxidation of titanium in sulphuric acid 201

*In Serbo-Croatian

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд
Штампа: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

Digitized by Google

GHDBAX 46 (6) 203—318 (1981)
YU-ISSN 0017—0941

Nat. Sci.
D
Y 77
Srpska ... Hrvatska

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

КЊИГА 46 VOLUME СВЕСКА 6 NO

PHYSICAL SCIENCE
DEC 1 1981



БЕОГРАД
1981

Digitized by Google

Гласник Хемијског друштва Београд је ласило Српског хемијског друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део трошкова 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 120,00 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 800,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРИПКОВИЋ 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. ЂЕЛАП и В. ШЋЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11001 Београд
Штампа: ИИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

Digitized by Google

Редакциони одбор Гласника је прошле године одлучио да се једна свеска у годишту 1981. посвети осамдесет петом рођендану проф. Вукића М. Мићовића, а чланци у овој свесци потицали би од његових некадашњих ученика, дугогодишњих сарадника и поштовалаца. Како је у току сакупљања ових радова проф. Мићовић нажалост преминуо, ова свеска посвећена је њему у спомен.

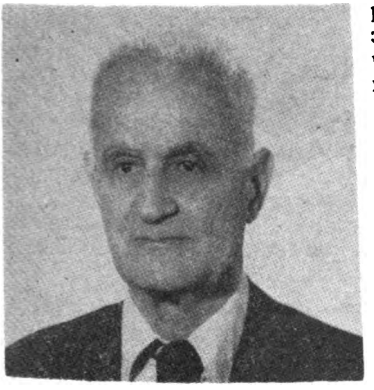
This issue of the Bulletin is dedicated to the memory of the recently deceased Dr. Vukić M. Mićović, emeritus Professor of the Faculty of Science, University of Belgrade, Member of the Serbian Academy of Sciences and Arts. The submitted articles are contributions of his former students, collaborators and followers.

Digitized by Google

Digitized by Google

In memoriam

Проф. др ВУКИЋ М. МИЋОВИЋ
1896—1981



Почетком 1981. године, 19. јануара, преминуо је у свом дому др Вукић М. Мићовић, редовни професор Природно-математичког факултета Универзитета у Београду, у пензији, и редовни члан Српске академије наука и уметности.

Смрћу професора Вукића Мићовића изгубили смо једног од наших најугледнијих и најцењенијих учитеља и колега, научника и педагога који је оставио трајан печат у областима своје делатности.

Др Вукић М. Мићовић рођен је 1. јануара 1896. године у селу Барама Краљским (сада Ивангрaдска општина) у Црној Гори, од оца пок. Милоње, мајора у пензији и мајке пок. Ружице, рођене Нововић.

Основну школу завршио је у свом родном месту. Гимназију, прва три разреда, учио је у Подгорици (садашњем Титограду), а затим у Београду, у II мушкој гимназији. За време I светског рата учествовао је као борац у црногорској војсци од 1914. до капитулације Црне Горе, јануара 1916. год.

У јуну 1916. године одведен је у заробљенички логор у Мађарској где је остао до свршетка рата. Матуру је положио у II мушкој гимназији на тромесечном течају 1919. године.

Филозофски факултет (III групу наука: хемија, физика, физичка хемија) студирао је у Београду 1919—1922. год. и дипломирао на истом факултету јуна 1922. године.

Докторску тезу је радио у Хемијском институту Универзитета у Нансију, Француска, код проф. Vavon-a и на истом Универзитету положио је докторат из хемије 1928. године. После положеног доктората једно време је продужио рад у истом Институту, а затим је отишао у Лондон где је радио у Хемијској лабораторији University College-a годину дана.

Још пре завршетка студија постављен је за неуказног асистента 1920. године, а после дипломирања за указног асистента септембра 1922. године. За доцента Универзитета изабран је 1931, за ванредног професора 1938, а за редовног професора 1950. године.

Digitized by Google

У току II светског рата пензионисан је јануара 1943. године. После ослобођења, 1944. године, враћен је на своју раније дужност ванредног професора.

Професор Др Вукић М. Мићовић изабран је 1945. год. за управника Хемијског института, на којој дужности је остао до 1960. године; исте 1945. године изабран је и за шефа Катедре за хемију и остао на тој дужности све до одласка у пензију. Проф. Мићовић је пензионисан 1. октобра 1966. године.

Проф. Мићовић је три пута узастопце биран за декана Природно-математичког факултета (1949. до 1952) и два пута за ректора Београдског универзитета 1952. и 1953.

За дописног члана САНУ изабран је 1958, а за редовног члана 1961. године. Био је секретар Природно-математичког одељења САНУ од јануара 1963, а за Секретара Академије биран је два пута и на тој дужности је био 7 година од 1965. до 1972. године.

У току свог 46-годишњег рада на Катедри за хемију, као наставник и научни радник бавио се органском хемијом. Предавао је углавном органску хемију са стереохемијом, мада је држао повремено и неке друге предмете. Научни радови су му из различних области органске хемије: сужавање алицикличних прстенова, одређивање структуре бразилеина, редукција природних и синтетичких глицерида, добивање естара дикарбонских киселина, утврђивање конституције хиналдин-карбонских киселина, систематске студије о редукцијама помоћу литијум-алуминијум-хидрида, реакције алифатичних алкохола са олово-тетраацетатом, студије о хемијском саставу југословенских лишајева и других.

Из обимног научног опуса проф. Мићовића, на овом месту биће детаљније поменути само неки радови.

У неколико радова утврђена је значајна чињеница да се при Grignard-овим реакцијама врше сужавања шесточланих у петочлане прстенове.

У једном раду дата је општа и техничка метода за добивање естара у квантитативним приносима. Значај ове методе види се и по томе што је уврштена у серију Organic Synthesis где се детаљно описују само проверене методе.

Проф. Мићовић је велики део научне активности посветио редукцијама помоћу литијум-алуминијум-хидрида, из које области је публиковао значајне радове. Ту би нарочито требало истаћи монографију „Lithium Aluminum Hydride in Organic Chemistry", написану на енглеском. У њој су систематски и критички обрађене и класификоване реакције литијум-алуминијум-хидрида и дато је модерно тумачење за механизме извесних реакција. То је била прва монографија из хемије у нашој земљи, а у исто време прва монографија у свету о овом тако значајном проналаску последње деценије прве половине овога века. Ова књига је наишла на неподељено добар пријем у научној јавности, о чему сведоче 14 приказа у познатим научним и стручним часописима готово свих земаља са развијеном хемијском науком. Ова монографија преведена је на руски и издата у колекцији Иностране литературе.

У једном раду дата је метода за добивање важних пиридинских алдехида који су раније били тешко приступачни и који служе за синтезу туберкулостатичких једињења. Овај рад је приказан у Progress of Organic Chemistry 1953. године.

Digitized by Google

Проф. Мићовић са сарадницима је проучавао дејство N-бромсукцинимида на различне алкохоле и на тај начин је показао још једну нову примену поменутог реагенса у облику просте методе за претварање алифатичних алкохола у естре тих алкохола и киселина посталих њиховом оксидацијом.

Као што је познато, хепарин који се изолује из јетре од говечета има антикоагулационе особине чак и у малим концентрацијама. Према испитивањима проф. Мићовића и сарадника еверинин је један полисахарид сличан основном полисахариду хепарина. На основу овог закључка дата је метода за добивање сулфоеверинина који има сличне особине као биолошки препарат хепарина и показује око половину његове активности.

У низу радова проф. Мићовић се посветио и проучавању како неорганског тако и органског дела лишајева, нарочито лишаја Evernia prunastri L. Ach., дакле храстовог лишаја.

Најзад у неколико радова, проф. Мићовић је проучавао реакције олово-тетраацетата с различним класама једињења, нпр. засићеним алифатичним алкохолима, полиметилен-алфа-омега-гликолима и другим.

Радећи на науци, проф. Мићовић је посветио велику пажњу подизању научног подмлатка, што је за развитак хемијске науке код нас имало огромни значај с обзиром на врло мали број наставника и научних радника на поново отвореном Универзитету 1945. године. Под његовим руководством после II светског рата израђено је 8 докторских теза, а учествовао је у прегледу и оцени већине осталих дисертација рађених у Хемијском институту Природно-математичког факултета, којих је било укупно 34. Поред тога, он је руководио израдом великог броја магистарских теза и дипломских радова на Катедри хемије.

Проф. Мићовић је био активан и у другим подручјима научног и стручног рада. Тако, објавио је 20 чланака, расправа и студија о хемијској номенклатури, терминологији и тумачењу израза и речи у нашем језику. У овој групи радова проучавана су питања хемијске терминологије и номенклатуре, питања о којима још не постоје уједначена гледишта и која је требало да нађу што пре своја решења. Исто тако, расправљано је и о другим речима и терминима који су или рђаво преведени или су прављени према духу страних језика. У свим случајевима проф. Мићовић је давао предлоге за добра решења, налазио је наше речи или речи грађене у духу нашег језика. Ти су радови писани с пуно познавања и били су запажени од стране стручњака и познавалаца нашег језика.

Проф. Мићовић је објавио око 30 радова из области историје и наставе хемије дајући на тај начин изузетан прилог овим код нас доста заапостављеним гранама хемије. У радовима из историје хемије дао је неколико студија о животу и раду неких наших и страних хемичара. Тако, дао је исцрпну и потпуну студију о животу и раду Симе Лозанића, Нестора наших хемичара, затим о Светозару Јовановићу, Младену Крајчиновићу, Миливоју Лозанићу, Ге Лисаку и Фриделу. На I саветовању хемичара Србије изнео је развитак органске хемије код нас од почетка до 1950. године, а о седамдесет петогодишњици СХД у јубиларном броју Гласника дао је кратак историјски преглед о развитку хемије у Србији од 1843—1941. године.

Проф. Мићовић је радио много на популарисању хемије као науке и налазио времена да одржи низ предавања не само у Београду у оквиру Српског

Digitized by Google

хемијског друштва и Коларчевог народног универзитета него и у унутрашњости (у Нишу, Крагујевцу, Новом Саду, Зрењанину). Нарочито су запажена и имала су велик одјек његова стручна предавања преко радија и телевизије.

Још као асистент, проф. Мићовић је превео познате Холеманове универзитетске уџбенике из органске и неорганске хемије. То су били једини универзитетски уџбеници из ових области хемије на српском све до после II светског рата. Као наставник написао је први уџбеник из стереохемије на нашем језику. Овај уџбеник у издању Научне књиге, чинио је и део теоријских основа органске хемије.

Проф. Мићовић је био врло познат као објективан и поуздан рецензент различитих дела. Рецензирао је 30 рукописа за основне и средње школе и 15 универзитетских уџбеника. Његове рецензије, рађене врло савесно и брижљиво, представљале су велику корист за ауторе, јер нису давале глобалне оцене већ конкретне савете и сугестије за исправке евентуалних погрешака, побољшање стила и уопште садржаја.

Поред описаних научних и наставних активности и поред поменутих истакнутих дужности које је обављао, проф. Мићовић је учествовао и у великом броју других активности у струци или друштвеном раду. Од њих ћемо поменути само неке: био је члан Универзитетског савета, факултетског савета, Научног савета Србије, Комисије за додељивање награда Србије, Комисије за додељивање Октобарске награде Београда, Комисије за полагање стручних испита Савета за просвету, Стручног савета за основно образовање, Центра за стручно усавршавање наставника Србије, Комисије СФРЈ за културне везе с иностранством, Савета ИХТМ, Комисије за оцењивање уџбеника, Секције за хемију Савета за природне науке при Савезном савету за координацију научних истраживања, Управе Друштва „Никола Тесла", Саветодавног одбора Државних издавача Југославије.

Проф. Мићовић је такође био председник Стручног савета библиотеке Академије, председник Савета „Научне књиге", председник Комисије Савезног одбора покрета „Науку младима", председник одбора за прославу 100-годишњице II београдске гимназије.

Проф. Мићовић је био дугогодишњи члан Српског хемијског друштва и такође дугогодишњи потпредседник Друштва. Био је председник Наставне секције Српског хемијског друштва и председник научних одбора неколико великих научних манифестација. У Унији хемијских друштава Југославије, проф. Мићовић био је члан Пленума Уније, члан Комисије за номенклатуру и председник Наставне секције.

Некада је био научни сарадник Хемијског института Српске академије наука, а до последњег дана био је научни саветник Института за хемију, технологију и металургију у његовом Одељењу за органску хемију и биохемију.

За изузетну научну, наставничку и друштвену активност, проф. Мићовић је добио низ признања и одликовања. Године 1965, добио је Седмојулску награду за животно дело. Одликован је орденом рада с црвеном заставом 1964. године и орденом заслуга за народ са златном звездом 1979. године. Одликован је сребрном медаљом за ревносну службу 1926. године, као борац у I светском рату. Добио је плакету Београдског универзитета, Новосадског универзитета, Универзитета у Љубљани, Универзитета у Падови и II бео-

Digitized by Google

градске гимназије, златну плакету Југословенског друштва за ширење научних сазнања „Никола Тесла" за изванредан допринос у науци и њеној популаризацији, почасну повељу с плакетом СХД, повељу с плакетом почасног члана СХД, посебну награду Филозофског факултета у Приштини (као члан Матичарске комисије), спомен повељу ПМФ, похвалницу Дома пионира, захвалницу Подружнице СХД у Новом Саду и диплому почасног члана Друштва „Бранко Крсмановић".

Изузетну бригу у послератном периоду професор Мићовић је посветио подизању материјалне базе за наставни и научни рад, па је поред осталог велики део времена, заједно с његовим најближим сарадником и пријатељем, професором Ђорђем Стефановићем, посветио изради програма и пројеката при изградњи Хемијског института и затим у току седам година, реализацији тих пројеката и опремању нове зграде. Нова зграда одиграла је толико важну улогу не само у развитку Одсека за хемијске и физичкохемијске науке већ и других одсека ПМФ и институција, да се слободно може рећи да је огромни напор и труд уложен при изградњи те зграде био од непроцењиве користи а да зграда представља за живота подигнути споменик двојици професора неимара.

Проф. Мићовић је одмах после ослобођења схватио да би било потребно и неопходно што брже формирање стручног и научног кадра како би Катедра за хемију могла да одговори сложеним задацима који су произлазили из динамичног развитка нашег друштва и све веће потребе за стручним и научним кадровима, као и да би могла да прати сва достигнућа у области хемијских наука. Зато се он, поред бриге да обезбеди простор и материјална средства за наставу и научни рад посветио и подизању научног и стручног кадра. У обављању ових задатака, проф. Мићовић носи велике заслуге.

Проф. Мићовић је био један од људи чији неуморни рад, труд и несебично залагање представљају темељ Института за хемију Одсека за хемијске и физичкохемијске науке ПМФ у Београду какав је он данас.

Проф. Драгомир Виторовић

БИБЛИОГРАФИЈА проф. В. М. Мићовића

НАУЧНИ РАДОВИ

1. Thèses, „*Sur les orthocyclohexil — et les orthoéthylcyclohexanols et cyclonexanones*", Faculté des Sciences de Nancy, Nancy 1928
2. „Sur les *o*-cyclohexilcyclohexanols", *Compt. Rend.*, **186**, 702 (1928), (у сарадњи са Vavon-ом)
3. „Isomérie cis-trans et empêchement stérique. XI. Etudes des *o*-éthylcyclohexanols", *Bull. Soc. Chim France*, **45**, 4e série, 961 (1929), (у сарадњи са Vavon-ом)
4. „Action de l'*o*-chlorcyclopenthanols sur les halogénures organomagnésiens", *Compt., Rend.* **200**, 1601 (1935)
5. „The constitution of Brasilein", *J. Chem. Soc.*, 43 (1937), (у сарадњи са R. Robinson-ом)
6. „Réduction des glycérides d'aprés la méthode de Bouveault et Blanc", *Compt. Rend.*, **205**, 386 (1937), (у сарадњи са Д. Стефановићем)
7. „Préparation des esters", *Bull. Soc. Chim. France*, **4**, 5e série, 1661 (1937)

7а. „Добивање естара", *Гласник Хем. друштва Краљевине Југославије*, **8**, 157 (1937)

Digitized by Google

8. „Sur la constitution des acides quinaldiniques", *Compt. Rend.*, **206**, 1261 (1938)
9. „Sur la constitution des acides quinaldiniques", *Bull. Soc. Chim. France*, **6**, 5e série, 1156 (1939)

9а. „О конституцији хиналдинских киселина", *Гласник Хем. друштва Краљевине Југославије*, **10**, 111 (1939)

10. „Редукција *о*-супституисаних цикланона помоћу литијум-алуминијум-хидрида", I., *Гласник Хем. друштва Београд*, **14**, 181 (1949)
11. „Редукција глицерида помоћу литијум-алуминијум-хидрида", *Ibid.*, **14**, 265 (1949), (у сарадњи са М. Љ. Михаиловићем)
12. „Réduction des acides acétyléniques par l'hydride double de lithium et d'aluminium", *Compt. Rend.*, **231**, 1238 (1950), (у сарадњи са М. Љ. Михаиловићем)
13. „Редукција ацетиленских киселина помоћу литијум-алуминијум-хидрида", *Гласник Хем. друштва Београд*, **16**, 19 (1951), (у сарадњи са М. Љ. Михаиловићем)
14. „Сужавање алицикличних седмочланих и шесточланих прстенова при Грињард-овим реакцијама", *Гласник Хем. друштва Београд, јубиларни број* 1897–1947, 153 (1952)
15. „Preparation of pyridine aldehydes by the oxidation of alcohols with lead tetra-acetate", *Rec. Trav. Chim.*, **71**, 970 (1952), (у сарадњи са М. Љ. Михаиловићем)
16. „Action de l'*o*-chlorocyclohexanol et de l'oxyde de cyclohexène sur le magnésien du bromure de phényle", *Compt. Rend.*, **236**, 2080 (1953), (у сарадњи са А. Стојиљковић)
17. „The reduction of acid amides with lithium aluminium hydride", *J. Org. Chem.*, **18**, 1190 (1953), (у сарадњи са М. Љ. Михаиловићем)
18. „Редукција амида киселина помоћу литијум-алуминијум-хидрида", (знатно проширен рад бр. 17), *Гласник Хем. друштва Београд*, **19**, 349 (1954), (у сарадњи са М. Љ. Михаиловићем)
19. „Редукција 1,3-кетоестара помоћу литијум-алуминијум-хидрида", *Гласник Хем. друштва Београд*, **19**, 329 (1954), (у сарадњи са М. Љ. Михаиловићем)
20. „Редукција α,β-епоксиестара помоћу литијум-алуминијум-хидрида", *Гласник Хем. друштва Београд*, **20**, 299 (1955)
21. „*Lithium Aluminum Hydride in Organic Chemistry*", Monographs, Serbian Academy of Sciences, Section for Natural Sciences and Mathematics, CCXXXVII, No 9, 1953, (у сарадњи са М. Љ. Михаиловићем)

21а. „*Lithium Aluminum Hydride in Organic Chemistry*", Научна књига, Београд 1955, (у сарадњи са М. Љ. Михаиловићем)

21b. „*Алюмогидрид лития и его применение в органической химии*", Перевод с английского. А. Ф. Плат, Издат. иностранной литературы, Москва 1957 (у сарадњи са М. Љ. Михаиловићем)

22. „Добивање 2,5-диацетоксифенилметилкарбинола и његовог ацетата", *Гласник Хем. друштва Београд*, **21**, 201 (1956), (у сарадњи са М. Љ. Михаиловићем)
23. „Reduction of ketenes with lithium aluminium hydride. I. Diphenylketene", *Tetrahedron*, **1**, 340 (1957), (у сарадњи са М. Љ. Михаиловићем и М. М. Рогићем)

23а. „Reduction of ketenes with lithium aluminium hydride. I. The reduction of diphenylketene", *Bull. Acad. Serbe Sci., XXXI*, 95 (1963), (у сарадњи са М. Рогићем и М. Љ. Михаиловићем)

24. „Reactions with N-bromosuccinimide. I. Oxidations of Alcohols", *Гласник Хем. друштва Београд*, **22**, 443 (1957), (у сарадњи са М. Љ. Михаиловићем и Р. И. Мамузином)
25. "The condensations of polyhydric alcohols and monosaccharides with cyclopentanone and cyclohexanone", *Tetrahedron*, **4**, 186 (1958,) (у сарадњи са А. Стојиљковић)
26. „Испитивање хемијског састава југословенских лишајева. I. Упоредна испитивања хемијског састава пепела неких југословенских лишајева и пепела храстове коре", *Глас CCXLV. Одељења йрироднойаШемаШичких наука Срйске академије наука и умейносйи*, **21**, 45 (1961), (у сарадњи са В. Стефановићем)

26а. „Studies on the chemiqal composition of Yugoslav lichens. I. Parallel studies on the chemical composition of the ash of some Yugoslav lichens and of the ash of oak bark", *Bull. Acad. Serbe Sci., Classes Sci. Math. Nat.*, **26**, 113 (1961), (у сарадњи са В. Стефановићем)

27. „Реакција с оловотетраацетатом. I. Оксидација засићених алифатичних алкохола", *Глас CCXLIX. Одељења йрироднО-маШемаШичких наука Срйске академије наука и умеЙ-*

Digitized by Google

ности, **22**, 161 (1961), (у сарадњи са Р. Мамузићем, Д. Јеремићем и М. Љ. Михаиловићем)

27a. „Lead tetraacetate oxidation of saturated aliphatic alcohols", *Bull. Acad. Serbe Sci., Classes Sci Math. Nat.*, **32**, 113 (1963), (у сарадњи са Р. Мамузићем, Д. Јеремићем и М. Љ. Михаиловићем)

28. „Редукција енолацетата алдехида и кетена помоћу литијум-алуминијум-хидрида и натријум-хидрида", *Глас Одељења йриродноматематичких наука Српске академије наука и уметности*, **21**, 103 (1961), (у сарадњи са М. Љ. Михаиловићем и М. М. Рогићем)

29. „Редукција кетена помоћу литијум-алуминијум-хидрида. I. Редукција дифенилкетена", *Глас CCXLIX. Одељења йриродно-математичких наука Српске академије наука и уметности*, **22**, 103 (1961), (у сарадњи са М. Рогићем и М. Љ. Михаиловићем)

30. „Редукција тропинона с ацетиленом. Добијање 3-етилтропан-3-ола", *Гласник Хем. друштва Београд*, **28**, 285 (1963), (у сарадњи са С. Младеновићем и М. Стефановићем)

30a. „Reaction of tropinone with acetylene", *Ibid.*, **28**, 285 (1963)

31. „The structure of an acidic polysaccharide from the oak lichen *Evernia prunastri* (L)ACH", *Chim. Ind.*, **90**, 246 (1963), (у сарадњи са М. Хранисављевић-Јаковљевић и Р. Димитријевић)

32. „Стереохемија нуклеофилне адиције ацетилена на *p*-ментон", *Гласник Хем. друштва Београд*, **30**, 119 (1965), (у сарадњи са М. Стефановићем и С. Младеновићем)

32a. „Stereochemistry of the nucleophilic addition of acetylene to *p*-menthone", *Ibid.*, **30**, 119 (1965) (у сарадњи са М. Стефановићем и С. Младеновићем)

33. „Reaction with lead tetraacetate. I. Oxidation of saturated aliphatic alcohols", *Bull. Acad. Serbe Sci., XXXII*, 113 (1963) (у сарадњи са Р. Ј. Мамузићем, Д. Јеремићем и М. Љ. Михаиловићем)

33a. „Reaction with lead tetraacetate. I. Oxidation of saturated aliphatic alcohols", *Tetrahedron Letters*, 2091 (1963), (у сарадњи са Р. Ј. Мамузићем, Д. Јеремићем и М. Љ. Михаиловићем)

33b. „Reaction with lead tetraacetate. I. Oxidation of saturated aliphatic alcohols", *Tetrahedron*, **20**, 2279 (1964), (у сарадњи са Р. Ј. Мамузићем, Д. Јеремићем и М. Љ. Михаиловићем)

34. „Oxidation of polymethylene α,ω-glycols by means of lead tetraacetate, *Tetrahedron Letters*, 1559 (1965), (у сарадњи са С. Стојчићем, С. Младеновићем и М. Стефановићем)

35. „The reaction of lead tetraacetate with some unbranched α,ω-diols", *Tetrahedron*, **25**, 985 (1969), (у сарадњи са С. Стојчићем, М. Браловићем, С. Младеновићем, Д. Јеремићем и М. Стефановићем)

36. „Structural study of polysaccharides from oak lichen *Evernia prunastri* (L)ACH. I. An alkali-soluble galactomannan", *Carbohyd. Res.*, **10**, 525 (1969), (у сарадњи са М. Хранисављевић-Јаковљевић и Ј. Миљковић-Стојановић)

37. „Испитивање структуре полисахарида из храстова лишаја *Evernia prunastri* (L) ACH. I. Галактоманан", *Глас CCLXXVIII. Одељења йриродно-математичких наука Српске академије наука и уметности*, **30**, 27 (1970), (у сарадњи са М. Хранисављевић-Јаковљевић и Ј. Миљковић-Стојановић)

38. „Water- and alkali-soluble glucans from oak lichen", *Carbohyd. Res.*, **39**, 115 (1975), (у сарадњи са М. Хранисављевић-Јаковљевић, Ј. Миљковић-Стојановић и Р. Димитријевић)

39. „A comparative study of some oak lichen glucans". *Гласник Хем. друштва Београд*, **41**, 329 (1976), (у сарадњи са Ј. Миљковић-Стојановић, Р. Димитријевић, В. Стефановићем, и М. Хранисављевић-Јаковљевић)

40. „An alkali-solube polysaccharide from the oak lichen *Cetraria islandica* (L) ACH", *Carbohyd. Res.*, **80**, 291 (1980), (у сарадњи са М. Хранисављевић-Јаковљевић, Ј. Миљковић-Стојановић, Р. Димитријевић)

ХЕМИЈСКА НОМЕНКЛАТУРА, ТЕРМИНОЛОГИЈА И ТУМАЧЕЊЕ ИЗРАЗА И РЕЧИ У НАШЕМ ЈЕЗИКУ

1. „О хемијској номенклатури", *Гласник Хем. друштва Краљевине Југославије*, **2**, 225 (1931)
2. „О хемијској номенклатури", *Гласник југ. йроф. друштва*, XVI, 282 (1934)

Digitized by Google

3. „О хемијским називима: водоник-водик, кисеоник-кисик", *Наш језик*, IV, 82 (1935).
4. „О неким физичким називима", *Наш језик*, VI, 73 (1939)
5. „Значење речи „салитра" у нашим преводима Старог завета", *Наш језик*, VII, 173 (1940)
6. „О народним речима за „зихернадлу", *Наш језик*, н. с., I, 1942 (1950)
7. „О значењу речи „сјера", *Наш језик*, н. с., I, 208 (1950)
8. „О значењу речи жежено злато и суво злато", *Наш језик*, н. с., I, 303 (1950)
9. „О неким стручним терминима", *Наш језик*, н. с., II, 265–278 (1950–1951) III, 160–170, 259–266, 309–321 (1951–1952); IV, 33 (1953)
10. „О речима никл, кобалт и њима сличним", *Наш језик*, н. с., IV, 238 (1953)
11. „О изразима мачи грабештаци и грабешко гвожђе у народним песмама", *Наш језик*, н. с., V, 45 (1954)
12. „Значење израза пламени мачеви и сл. у српским народним песмама", *Наш језик*, н. с., V, 329 (1954)
13. „Значење неких речи у народним песмама", *Наш језик*, н. с., VII, 223 (1956)
14. „Откуда Филипу Вишњићу презиме Вишњић", *Наш језик*, н. с., VIII, 226 (1957)
15. „О називу сабље димискија", *Наш језик*, н. с., VIII, 242 (1957)
16. „Неколико напомена о значењу речи накрпат", *Наш језик*, н. с., IX, 54 (1958–1959),
17. „О речима гликоза-глукоза, валенца-валенција, супстанца-супстанција", *Наш језик*, н. с. X, 139 (1960)
18. „О тумачењу неких речи и израза у Горском вијенцу", *Наш језик*, н. с., XI, 1 (1961)
19. „Рујан, рујеван, рујевина, рујн и сл.", *Јужнословенски филолог*, XXXI, 165 (1974–1975)
20. „Моји сусрети са Миодрагом Ибровцем", *Мостови*, **17**, 33 (1974)

ИСТОРИЈА И НАСТАВА ХЕМИЈЕ

1. „Сима Лозанић", *Гласник Хем. друштва Краљевине Југославије*, **6**, 73 (1935)
2. „Петнаеста конференција Међународне уније за хемију", *Гласник Хем. друштва Београд*, **14**, 281 (1949)
3. „Ге-Лисак", *Хемијски йреглед*, **1**, 39 (1950)
4. „Прослава 75-годишњице Америчког хемијског друштва, XII-ти међународни конгрес за чисту и примењену хемију и XVI-та међународна конференција за чисту и примењену хемију", *Гласник Хем. друштва Београд*, **17**, 171 (1952)
5. „Др Светозар Љ. Јовановић", *Ibid.*, **17**, 1 (1952)
6. „Др Младен Крајчиновић", *Ibid.*, **17**, 247 (1952)
7. „Историјски развитак органске хемије", *Хемијски йреглед*, **3**, 81 (1952); **3**, 117 (1952)
8. „О настави хемије на универзитету", *Ibid.*, **4**, 73 (1953)
9. „The University of Belgrade", *Bull. Sci. Conseil Acad. RPF de Yougoslavie*, **2**, 1(1954)
10. „Кемија у Србији", Енциклопедија Југославије, т. 5, стр. 236, Лексикографски завод, Загреб 1962
11. „Настава хемије у Србији",
12. „Миливоје С. Лозанић (1878–1963)", *Гласник Хем. друштва Београд*, **28**, 227 (1963)
13. „Предлог југословенске номенклатуре неорганске хемије", *Гласник Хем. друштва Београд, suppl.*, **30**, 1 1965, (у сарадњи са осталим члановима Комисије Уније хемијских друштава СФРЈ)
14. „Хемија на Природно-математичком факултету", *Универзитетски весник*, **68**, 4 (1952)
15. „О неким важнијим резултатима у области органске хемије и мој прилог тој науци", *Посебно издање САНУ, Споменица кн.* 19, Београд 1962
16. „О Панчићеву споменику", *Посебно издање САНУ, Споменица кн.* 27, Београд 1965, стр. 55
17. „Панчићеве везе с хемијом и хемичарима", *Панчићев зборник*, Српска академија наука и уметности, Одељење природно-математичких наука, Београд 1967, стр. 193
18. „Одјек открића периодног система у Срба и Хрвата", *Српска академија наука и уметности, Одељење йриродно-математичких наука*, кн. 5, Београд 1969

Digitized by Google

19. „Хемија у Србији", *Гласник Хем. друштва Београд*, **37**, 39 (1972)
20. „О Универзитету", *Гледишта*, **13**, 1116 (1972)
21. „Моји сусрети са Миодрагом Ибровцем", *Мостови*, **17**, 33 (1974)
22. „Живот и рад Матије Крајчиновића", *Гласник Хем. друштва Београд*, **42**, 393 (1977)
23. „Хемија" (у сарадњи са Б. Грујић-Иљац) у монографији „*Тридесет година Природно-математичког факултета Универзитета у Београду*, 1947—1977", стр. 295—316, издање ПМФ, Београд 1980.

СТРУЧНИ РАДОВИ

1. „Могућности добивања моторних горива из наших парафинских шкриљаца", *Правда* (1940)
2. „Синтетички органски инсектициди", *Хемијски йреглед*, **1**, 2 (1950)
3. „Природни органски инсектициди", *Ibid.*, **1**, 79 (1950)
4. „О савременом инсектицидима", *Наука и йрирода*, **7**, 149 (1954)
5. „Хлор у хемијској и текстилној индустрији", *Хемија у шексшилној индусшрији* (Савезно стручно саветовање) 1962, стр. 51
6. „*Сшудија о могућносши добивања основних сировина из оШйадне воде солане Улцињ*", Београд 1968, (у сарадњи са Д. Виторовићем и В. Илић)
7. „Нови процеси за индустријску производњу алуминијума", Политика 1973
8. Приказ књиге: E. E. Turner and M. M. Harris, „*Organic Chemistry*", *Гласник Хем. друштва Београд*, **18**, 79 (1953)
9. „Поливода", *Хемијски йреглед*, **15**, 97 (1974)

УЏБЕНИЦИ

1. „*Хемијска чишанка*", Завод за издавање уџбеника СР Србије, Београд 1967, (у сарадњи са В. К. Виторовићем и А. О. Матејићем)
2. „*Сшереохемија*", I издање, Научна књига, Београд 1948

2а. „*Сшереохемија*", II издање, Научна књига, Београд 1949

ПРЕВОДИ

1. A. F. Hollemann, „*Органска хемија*", Превод XVII-ог немачког издања, Издавачка књижарница Геце Кона, Београд 1926
2. A. F. Hollemann, *Неорганска хемија*", Превод IX-ог немачког издања, Издавачка књижарница Геце Кона, Београд 1927

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (6) 215–230 (1981)

GHDB - 728

547.587.52

Original scientific paper

PARTIAL SYNTHESIS OF (±) α-ANGELOYLOXY AND (±) α-TIGLINOYLOXY DESMETHOXY LATIFOLONE. PREPARATION OF MODEL COMPOUNDS OF NATURALLY OCCURRING α-ANGELOYLOXY LATIFOLONE

IVAN V. MIĆOVIĆ, MILICA NIKOLIĆ, MIRJANA BRALOVIĆ and KRSTA POPOVIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 *Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

(Received 16 March 1981)

The partial synthesis of two model compounds, α-angeloyloxy desmethoxy latifolone X and α-tiglinoyloxy desmethoxy latifolone IX, of the naturally occurring α-angeloyloxy latifolone was investigated in order to establish the most likely synthetic strategy for its following total synthesis. The key step was the introduction of α-angeloyloxy and α-tiglinoyloxy side chains and was achieved through coupling of diazo ketone V with angelic and tiglic acids, respectively.

The isolation and structure elucidation of the various natural products, including α-angeloyloxy latifolone (Fig. 1), from the west Serbian species *Laserpitium siler* L. (Umbelliferae) have been recently described by Stefanović *et al.*[1a] The present work is dealing with the partial synthesis of α-angeloyloxy desmethoxy latifolone X and α-tiglinoyloxy desmethoxy latifolone IX (Fig. 1), as model compounds of the naturally occurring α-angeloyloxy latifolone (the new C_6C_3 aormatic shikamate biogenetically related to laserine, isomyristicine and latifolone[1a,b]).

The synthetic approach was investigated in three different directions presented in Fig. 1. The first one is concerned with the esterification of keto alcohol A with acid chloride B in order to produce the target model compound C (e.g. angeloyloxy and tiglinoyloxy esters of desmethoxy latifolone). Unfortunately, the attempted preparation of pure angeloyl chloride failed due to its easy isomerization into the corresponding isomeric mixture of both tiglinoyl and angeloyl chlorides. Since the angeloyl esters are the naturally occurring products it was necessary to develop the way which will ensure an easier and more reliable synthetic route. The second and the third approaches were simultaneously examined (Fig. 1, reactions 2 and 3) showing promising results. In the third case, the ease of isomerization of angelic into tiglic acid was also obvious during the preparation and purification of its silver salt G. On the other side the preparation of diazo ketone D has furnished positive results and no isomerization resulted during the coupling reaction (Fig. 1, reaction 2). Most likely all the possibilities (reactions 1–3, Fig. 1) are applicable for the synthesis of the model compounds but this might be also the question of choice, since the ease of reaction, reproducibility and overall yield are the dominating and decisive factors. Therefore the second approach (Fig. 1, reaction 2) represented in Schemes I–IV was mostly chosen due to the easiness of the successfully developed procedure for the preparation of diazo ketone V.The ketone V can then be converted into the final product, without any difficulties by

Digitized by Google

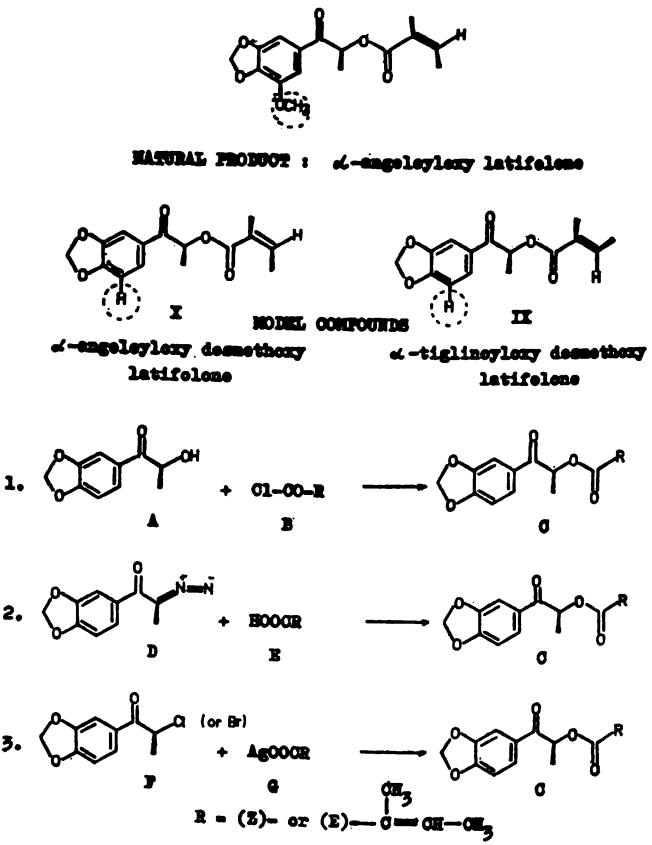


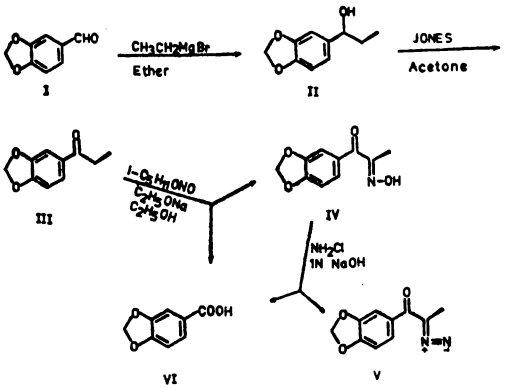
Fig. 1 Three possible approaches for the preparation of target desmethoxy model compound C, e.g. IX or X.

simple coupling with angelic and tiglic acids, respectively. These two aicds were prepared according to Buckles and Mock[3,5] which also gave an excellent review of their stereochemistry and reactivity. The presence of the angelic acid side chain in various sesquiterpene lactones is thoroughly discussed by different authors[1,4-6].

The partial synthesis of both model compounds IX and X was developed starting from commercially available piperonal, I, which on treatment with the Grignard reagent (EtMgBr, Scheme I) furnished ethyl piperonyl alcohol II in excellent yield (96%). The hydrolysis of the Grignard complex was successfully accomplished with NH_4OAc producing alcohol II, which can be used for the next step without further purification. The oxidation of this alcohol was carried out by the Jones reagent in acetone giving the corresponding 3,4-methylenedioxy propiophenone III in 85% yield[11]. The temperature was found to be crucial, but

Digitized by Google

further investigation has suggested that the reaction proceeds best below 15°. Since the melting point of ketone III was slightly different from that of literature[11]



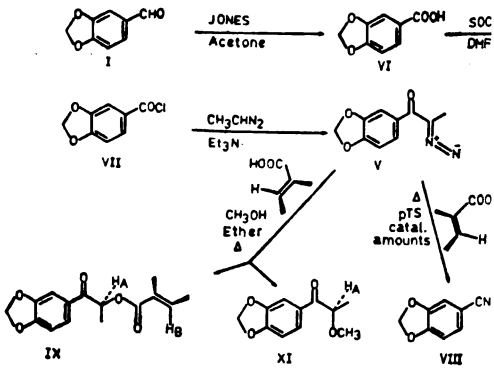
SCHEME I

(the difference being 5–6°, see experimental part) its semicarbazone was also prepared and checked by physical methods indicating an even greater difference in melting point from that cited in literature[11] (observed m.p. 215°, lit.[11] m.p. 188–189°). Therefore the ketone III and its semicarbazone III_s were carefully examined by ir, nmr, microanalysis and mass spectra, suggesting the proposed structure to be correct.

The preparation of α-oximino ketone IV was performed by isoamylnitrite and sodium ethoxide in absolute ethanol in a 50% yield. During this reaction the side produced piperonylic acid VI was obtained in 30% yield, as a result of the Beckmann oximino ketone IV rearrangement. The separation of oximino ketone IV (at pH 6.5) from piperonylic acid VI (at pH 2) was successfully accomplished, due to the variable solubilities of these two products in hydrochloric acid. Further transformation of oximino ketone IV into diazo ketone V was achieved by chloramine (NH_3, NaOCl) in 1 mol/dm^3 sodium hydroxide. Unfortunately the Forster reaction[9,10] for preparation of diazo ketones from oximino ketones, has been followed in our case by a competing reaction of the Beckmann rearrangement, producing mostly piperonylic acid VI (62%) and the desired ketone V in very low yield (less than 20% and very impure). Actually this was previously noticed by Mainwald *et al.*[10] on various oximino ketones. Our intention was therefore concentrated on the possible improvement of the Forster reaction hoping to increase the yield of the key intermediate, the oximino ketone V. The investigations undertaken (on Forster reaction and Beckmann rearrangement of oximino ketone IV) have shown, that either oximino ketone IV or diazo ketone V are sufficiently sensitive and prone to the Beckmann rearrangement independently of the Forster reaction conditions. In order to verify the ease of the Beckmann rearrangement on this particular ketone, the latter one IV was treated with $SOCl_2$ in ether at 25°, producing piperonylic acid VI in almost quantitative yield. Evidently, the Beckmann rearrangement is the controlling step even in the basic media of 1 mol/dm^3

Digitized by Google

NaOH[12] in the Forster reaction. The attempted preparatio (in high yield) by the Forster reaction, has failed, and therefor



SCHEME II

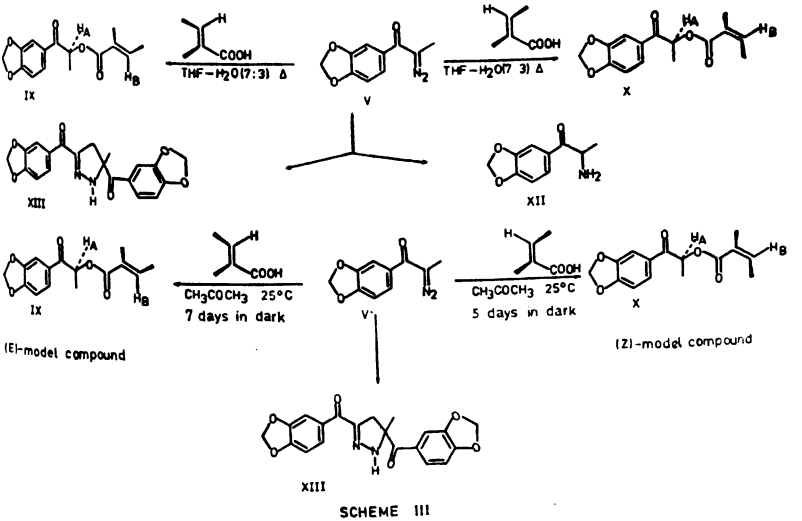
was thoroughly investigated and successfully developed in thr yielding the key intermediate in 68% yield.

The oxidation of piperonal I by the Jones reagent in ac to the corresponding piperonylic VI in 83% yield which on tr chloride in dimethylformamide yielded piperonylic acid ehl yield. The purification of acid chloride VII was carried out by and its structure was determined by comparison with an auther according to Burger[20]. This chloride is very hygroscopic and tected from moisture in a vacuum desiccator over P_2O_5. The mc procedure[13–15] for conversion of acid chlorides into the corresp by means of diazo alkanes, has provided an excellent way for diazo ketone V. The piperonylic acid chloride easily rearrange diazoethane, in dried ethereal solution of triethylamine, into diazo alkane V. Actually, triethylamine was added in an equ together with diazoethane, in order to stabilize the latter one, a ated hydrochloric acid as quaternary salt, which slowly pr bright yellow ethereal solution of diazo ketone V. The precipi was filtered off, the ethereal solution was evaporated to drynes oil was dissolved in *n*-hexane affording the crystalline diazo ket (m.p. 74°). The structure of diazo ketone V was confirmed by analysis. The very intense stretching band at 2080 cm^{-1} is due a diazo group, but α,β-unsaturated diazo ketones exhibit asymm at 1740 cm^{-1} (for further data see experimental part).

The following reaction represents the key step in our given by the coupling of diazo ketone V with angelic and tiglic was previously investigated[14–16] and was usually applied for pre esters[14] from diazo alkanes and the corresponding acids. Only Mosetig[16] have shown that diazo ketones can be also coupled with

Digitized by Google

to produce α-keto acetates. Utilizing this procedure, the coupling of diazo ketone V with tiglic acid was carefully examined under various conditions. Actually the original reaction (where ether was recommended as a solvent) was not satisfactory since numerous products were formed, which have not been further isolated nor examined. Therefore different solvents were investigated including the temperature

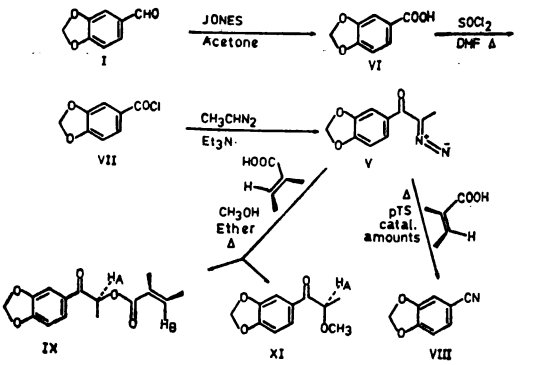


SCHEME III

dependence (Schemes II and III) in order to find the best reaction conditions. Tiglic acid was chosen for experimental purposes since angelic acid was obtained by its isomerization[3,5]. The coupling of diazo ketone V with tiglic acid was firstly examined in a refluxing methanol — ether solvent system. Mainly two products were obtained e.g. α-methoxy-3,4-methylenedioxy propiophenone XI and α-tiglinoyloxy-desmethoxy latifolone IX. The formation of ester IX was expected to proceed, but the competing reaction e.g. the existence of methyl ether XI in the presence of an acid[17] was rather difficult to explain at this moment. Therefore diazoketone V was kept dissolved in absolute methanol at 25° affording the corresponding methyl ether XI exclusively, suggesting that the formation of keto ether XI can be attributed to the high reactivity of diazo ketone V and to the sufficient acidity of methanolic hydrogen. The structures of both IX and XI were determined in the usual way by physical methods. The attempted coupling of diazo ketone V with tiglic acid in acetone (or dioxane) in the presence of catalytic amounts of *p*-toluene sulphonic acid[18] have failed, most likely due to the presence of the strongly acidic catalyst[18]. The formation of 3,4-methylenedioxy benzonitrile VIII[19], as a main product, is due to the Wolff rearrangement of α-diazo ketone V. The minor constituents present in this reaction were not isolated nor examined. The structure of benzonitrile VIII was confirmed by comparison with an authentic sample and literature data[19]. The coupling of diazo ketone V with tiglic and angelic acids was further investigated in tetrahydrofuran — water (7:3) at 60° and in acetone at 25° (Scheme III). In the case when the coupling was carried out in THF-HOH

Digitized by Google

NaOH[12] in the Forster reaction. The attempted preparation of diazo ketone V (in high yield) by the Forster reaction, has failed, and therefore the second approach



SCHEME II

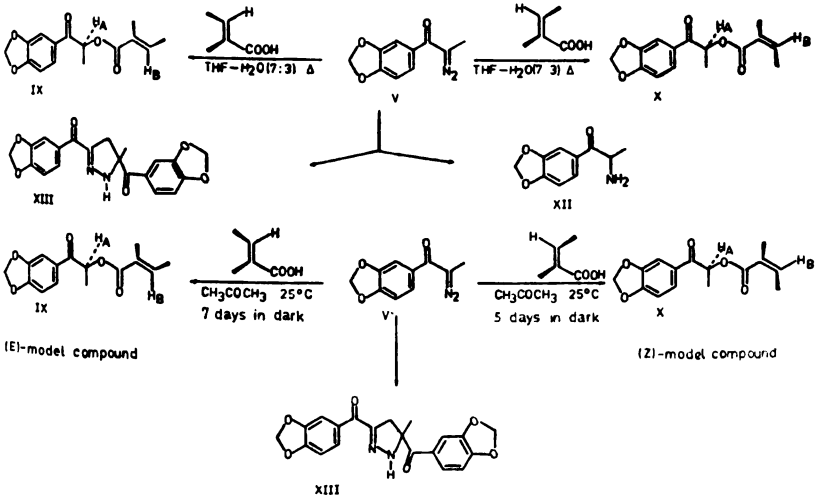
was thoroughly investigated and successfully developed in three steps (Scheme II) yielding the key intermediate in 68% yield.

The oxidation of piperonal I by the Jones reagent in acetone has given rise to the corresponding piperonylic VI in 83% yield which on treatment with thionyl chloride in dimethylformamide yielded piperonylic acid ehloride VII in 83% yield. The purification of acid chloride VII was carried out by vacuum distillation and its structure was determined by comparison with an authentic sample prepared according to Burger[20]. This chloride is very hygroscopic and should be kept protected from moisture in a vacuum desiccator over P_2O_5. The modified Arndt-Eistert procedure[13–15] for conversion of acid chlorides into the corresponding diazo ketones by means of diazo alkanes, has provided an excellent way for the preparation of diazo ketone V. The piperonylic acid chloride easily rearranges on treatment with diazoethane, in dried ethereal solution of triethylamine, into the corresponding diazo alkane V. Actually, triethylamine was added in an equimolecular amount, together with diazoethane, in order to stabilize the latter one, and to trap the liberated hydrochloric acid as quaternary salt, which slowly precipitates leaving a bright yellow ethereal solution of diazo ketone V. The precipitated hydrochloride was filtered off, the ethereal solution was evaporated to dryness and the resulting oil was dissolved in *n*-hexane affording the crystalline diazo ketone V in 68% yield (m.p. 74°). The structure of diazo ketone V was confirmed by ir, nmr and microanalysis. The very intense stretching band at 2080 cm^{-1} is due to the presence of a diazo group, but α,β-unsaturated diazo ketones exhibit asymmetrical deformation at 1740 cm^{-1} (for further data see experimental part).

The following reaction represents the key step in our synthesis and it is given by the coupling of diazo ketone V with angelic and tiglic acids. This method was previously investigated[14–16] and was usually applied for preparation of various esters[14] from diazo alkanes and the corresponding acids. Only Grundmann[15] and Mosetig[16] have shown that diazo ketones can be also coupled with acetic acid in order

Digitized by Google

to produce α-keto acetates. Utilizing this procedure, the coupling of diazo ketone V with tiglic acid was carefully examined under various conditions. Actually the original reaction (where ether was recommended as a solvent) was not satisfactory since numerous products were formed, which have not been further isolated nor examined. Therefore different solvents were investigated including the temperature



SCHEME III

dependence (Schemes II and III) in order to find the best reaction conditions. Tiglic acid was chosen for experimental purposes since angelic acid was obtained by its isomerization[3,5]. The coupling of diazo ketone V with tiglic acid was firstly examined in a refluxing methanol — ether solvent system. Mainly two products were obtained e.g. α-methoxy-3,4-methylenedioxy propiophenone XI and α-tiglinoyloxy-desmethoxy latifolone IX. The formation of ester IX was expected to proceed, but the competing reaction e.g. the existence of methyl ether XI in the presence of an acid[17] was rather difficult to explain at this moment. Therefore diazoketone V was kept dissolved in absolute methanol at 25° affording the corresponding methyl ether XI exclusively, suggesting that the formation of keto ether XI can be attributed to the high reactivity of diazo ketone V and to the sufficient acidity of methanolic hydrogen. The structures of both IX and XI were determined in the usual way by physical methods. The attempted coupling of diazo ketone V with tiglic acid in acetone (or dioxane) in the presence of catalytic amounts of *p*-toluene sulphonic acid[18] have failed, most likely due to the presence of the strongly acidic catalyst[18]. The formation of 3,4-methylenedioxy benzonitrile VIII[19], as a main product, is due to the Wolff rearrangement of α-diazo ketone V. The minor constituents present in this reaction were not isolated nor examined. The structure of benzonitrile VIII was confirmed by comparison with an authentic sample and literature data[19]. The coupling of diazo ketone V with tiglic and angelic acids was further investigated in tetrahydrofuran — water (7:3) at 60° and in acetone at 25° (Scheme III). In the case when the coupling was carried out in THF-HOH

Digitized by Google

All the similarities and differences of (Z)- and (E)-isomers are finally compared with the nmr data of the naturally occurring α-angeloyloxy latifolone indicating that the structure of the latter one was correctly proposed (Fig. 2).

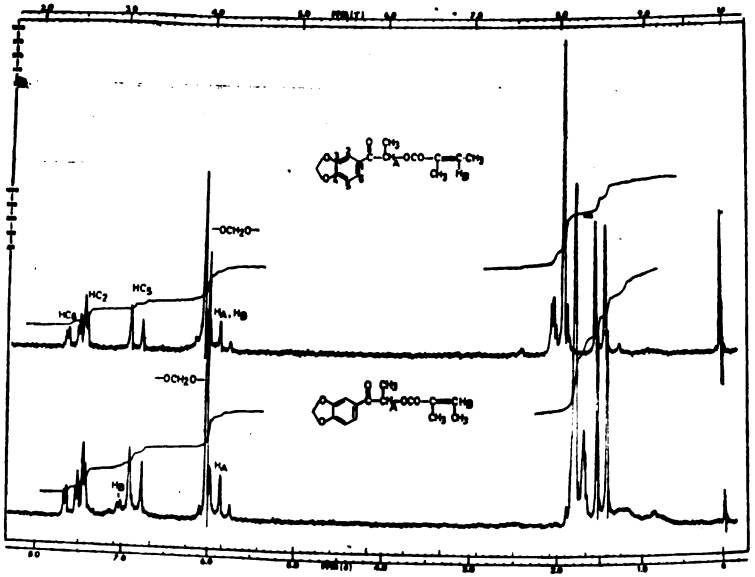
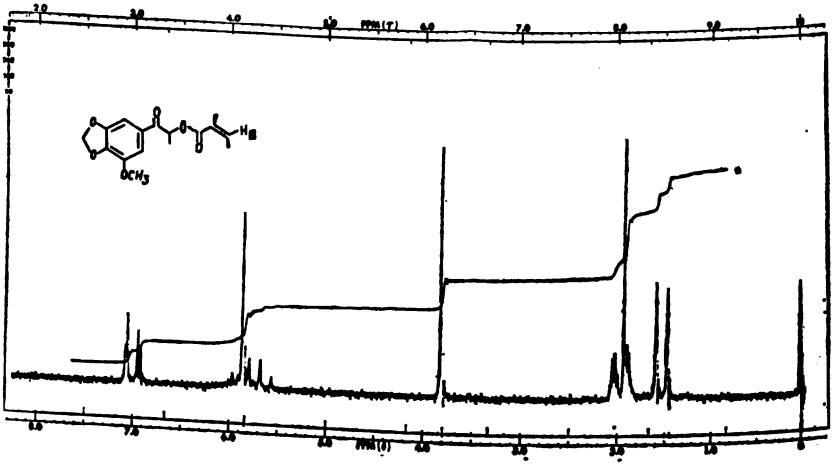


Fig. 2. Comparison between nmr spectra of (Z)- and (E)-isomers of the target model compounds α-angeloyloxy desmethoxy latifolone X and α-tiglinoyloxy desmethoxy latifolone IX with the nmr spectrum of the naturally occurring α-angeloyloxy latifolone (the bottom one).



Digitized by Google

Finally the total synthesis of the naturally occurring α-angeloyloxy latifolone was successfully accomplished confirming the complete analogy with the model compounds synthesis presented herein.

EXPERIMENTAL

Melting points were taken on a Büchi apparatus (Schemelzpunktbestimmungs-Apparat nach Dr. Tottoli) and are not corrected except where stated otherwise. Ir spectra were recorded (KBr pellets, and CCl_4 film or solution) on a Perkin-Elmer spectrophotometer, model 337. Nmr spectra were recorded on a Varian A-60A spectrometer in $CDCl_3$, CCl_4, and $(CD_3)_2SO$ using teramethyl silane as internal standard. Chemical shifts are expressed in terms of δ(ppm) values and coupling constants (J) in Hz. The reactions were followed by thin-layer chromatography (Kieselgel $HF_{254+366}$, nach Stahl, Type 60, Merck) utilizing uv light and visualization sprays for location of compounds. The column chromatography was carried out on Kieselgel 60 (70–230 mesh ASTM, Art. 7734, Merck) and preparative tlc chromatography on Kieselgel 60 $PF_{254+366}$ (Art. 7748, Merck). The developing solvent mixture for tlc and preparative tlc is petrolether/acetone 7:3, 8:2, 9:1, and 9.5:0.5. Purfication was carried out either by recrystallization or by filtration through Kieselgel 60 columns (70–230 mesh ASTM, Merck) followed by recrystallization.

Preparation of α-ethyl piperonyl alcohol II

Piperonal I (30.0 g, 0.198 mol) was dissolved in abs. ether (100 ml) and was added dropwise into the ethereal solution of the Grignard reagent prepared from 10.2 g of magnesium turnings and 47.9 g (30.0 ml) of ethyl bromide dissolved in 200 ml of abs. ether. The addition of the Grignard reagent (previously cooled to room temperature) was maintained at such a rate that the temperature was kept at reflux. When the addition of I was completed the reaction mixture was boiled for two hours on a water bath. The reaction was followed by tlc, and the completion was observed when the stain of the starting material disappeared from tlc plates. The reaction mixture was then poured onto crushed ice (500 g) and cold water (1500 ml) with the previous addition of NH_4OAc (10.0 g) and AcOH (10.0 ml). Since the reaction was exothermic, the addition was carried out carefully and vigorous stirring was necessary to be applied. The extraction was carried out twice with ether (each time with 100 ml) and the ethereal extracts were combined, well washed with 5% $NaHCO_3$, and dried over anh. Na_2SO_4. The ether was vacuum removed in a rotary evaporator and the bright yellow oil, crude α-ethyl piperonyl alcohol II (pleasant odour), was obtained in a 96% yield (26.0 g), b. p. 170–175°/2.67 kPa. The crude alcohol II is sufficiently pure for the next step, since a partial dehydration had occurred during the vacuum distillation. The very same alcohol II has been previously prepared by Feugeas[6], b. p. 172–175°/2.67 kPa.

Anal. Calcd. for II, $C_{10}H_{12}O_3$(180.20): C, 66.65; H, 6.71%. Found: C, 65.69; H, 6.77%. Ir spectrum: 3400, 1500, 1450, 1250 (very strong, in this case characteristic for methylenedioxy group), 1235, 1045, 1100, and 820 cm^{-1}. Nmr (CCl_4): δ0.82(3H,t,-CH_3), δ1.55(2H,q,-CH_2) δ3.15(1H,s,-OH), δ4.35(1H,t,-CH-), δ5.90(2H,s,O-CH_2-O), δ6.70(2H,s,H-C_5 and H-C_6), δ6.8(1H,s,H-C_2). Mass spectrum: m/e 180(M^+), 162, 151(100%), 123, 105, 93, 77, 65.

Preparation of 3,4-methylenedioxy-propiophenone III its semicarbazone

To a well stirred solution of α-ethyl piperonyl alcohol II (48 g, 0.266 mol) dissolved in acetone (150 ml), and cooled to −5° (ice and salt) the addition of Jones reagent (100 ml) was carried out at such a rate that the temperature does not exceed 15°. If the reaction temperature rises above 15°, side products will be formed as well as a gummy mass which makes filtration and isolation difficult. The reaction was followed by tlc (petrolether-acetone = 8:2) and completion was observed when the stain of the starting material disappeared. The excess of oxidizing reagent added was destroyed with isopropanol. The solution was then decanted from the precipitated chromium salts which are then dissolved in water and extracted with ether (three times with 150 ml). The ether was vacuum removed and the oily residue dissolved in acetone. The combined acetone solutions were poured onto ice-cold water (2–3 ml conc. H_2SO_4 were added) and the precipitated piperonyl ketone III was vacuum filtered off and well washed with water. The crude ketone III was recrystallized from petrolether and 3,4-methylenedioxy-propiophenone III was obtained as white needles, m.p. 45° (lit. m.p. 39–40°)[10], 40 g (85%).

Digitized by Google

Anal. Calcd. for ketone III, $C_{10}H_{10}O_3$(178.18): C, 67.40; H, 5.66%. Found: C, 67.41; H, 5.65%. Ir spectrum: 1690, 1610, 1500, 1450, 1255, 1045, 945, and 800 cm^{-1}. Nmr spectrum ($CDCl_3$): δ 1.2(3H,t,J=8,-CH_3); δ 2.91(2H,q,J=8.-CH_2-); δ 6.9(1H,d,J=8, H-C_5); δ 7.55 (1H,d,J=1.5 H-C_2); and δ 7.75(1H,q,J_1=8, J_2=1.5, H-C_6).Mass spectrum: m/e 178(M^+), 149(100%), 124.7*[m_2*=(149)²/178=124.7*], 98.2*[(121)²/149=98.2*], and 91.

Preparation of semicarbazone III

The preparation of semicarbazone III_s was carried out in a usual manner by dissolution of 4,5-methylenedioxy propiophenone III (5 g, 0.028 mol) in abs. EtOH (20 ml) and slow addition of semicarbazide** dissolved in abs. EtOH (45 ml).

When the solution of semicarbazide was added the reaction was refluxed for 1h, cooled to room temperature, and left overnight. The precipitated III_s was filtered off, well washed with cold abs. EtOH and dried at 100° for 2–3 h. It was obtained 3 g (45%), m.p. 215°.

Anal. Calcd. for semicarbazone III_s, $C_{11}H_{13}O_3N_3$(235.24): C, 56.16; H, 5.57; N, 17.86%; Found: C, 56.03; H, 5.33, and N, 18.67%. Ir spectrum: 3490, 3180, 1700, 1590, 1490, 1450, 1265, 1242, 1220, 1105, 1045, 954, and 810 cm^{-1}. Mass spectrum: m/e 235(M^+), 218, 191, 163, 149(100%), 121, and 91.

Preparation of oximino ketone IV

To a well stirred solution of sodium ethoxide (prepared from 300 ml of abs. EtOH and 15.5 g of Na cuttings) a solution of 3,4-methylenedioxy propiophenone III (40 g; 0.224 mol, dissolved in 50 ml of abs. EtOH) was added dropwise. After 1 h isoamylnitrite (ca. 50 ml) was added at such a rate that the temperature does not exceed 25°. The reaction was followed by tlc (petrolether:acetone=8:2) and the completion was observed when the stain of the starting material disappeared from tlc plates. The reaction mixture was then poured into ice-cold water and was stirred for 0.5 h in order to destroy the excess of isoamylnitrite. The water solution of sodium-oximino-ketone IV was extracted several times with ether (each time 100 ml) in order to remove the unreacted starting material III. If the starting material is present, the ethereal extracts are combined, dried over anh. Na_2SO_4 and evaporated to dryness to regenerate the ketone III. The water solution of sodium-oximino-ketone IV was acidified with HCl (1:1) ca. pH=6.5 in the presence of chloroform (250–300 ml) followed by vigorous stirring. The organic layer was saved and the water solution* was extracted two times with chloroform. The chloroform extracts were combined, washed with water, dried over anh. Na_2SO_4 and evaporated in a rotary evaporator to a 100 ml volume. The ketone IV was crystallized in chlorofrm at −10° (refrigirator) yielding yellow crytalls, m. p. 165°, 22 g (50%).

Anal. Calcd. for oximino-ketone IV, $C_{10}H_9O_4N$ (207.18): C, 57.97; H, 4.38; N, 6.76%. Found: C, 58,11; H, 4.40; N, 6.52%. Ir spectrum: 3300, 1640, 1610, 1500, 1450, 1420, 1375, 1325, 1270, 1260, 1110, 1025, 1000, 945, 930, 860, and 750 cm^{-1}. Nmr spectrum**(C_2D_6SO): δ 2.08(3H,s,-CH_3), δ 3.31(1H,m,=N-OH), δ 5.98(2H,m,-O-CH_2-O-), δ 6.78(1H,d,J=8,H-C_5) δ 7.40(1H,d,J=1.5, H-C_2), δ 7.56(1H,q,J_1=8,J_2=1.5, H-C_6). Mass spectrum: m/e 207(M^+, 100%), 150, 149, 121, 91, 65 and 63.

---

* = Metastable ions.

** Semicarbazide hydrogen chloride (4.4 g) was mixed with $NaOAc \cdot 6H_2O$(6.4g) and melted until becomes liquid. Abs. EtOH (35 ml) was added and heated at 40° for 5–10 min. The solution was cooled at 0° (ice and salt) and the precipitated NaCl was filtered off.

* The residual water solution was acidified with HCl (1:1) to pH 1 and the precipitated piperonylic acid VI was filtered off, well washed with water, air dried and recrystallized from MeOH. It was obtained 11.18 g (30%) of the acid VI as a result of the Beckmann oximino-ketone IV rearrangement. The acid VI was identified in comparison with the authentic sample obtained by oxidation of piperonal I with Jones reagent. The ease of the Beckmann rearrangement was also found in the reaction of oximino-ketone IV with $SOCl_2$, where the only isolable product was the acid VI obtained in almost quantitative yield. The structure was confirmed as above in comparison with an authentic sample.

** Due to the low solubility of oximino-ketone IV in deuterated solvents its N-acetoxy deriv[illegible]asily soluble in deuterated solvents) was prepared in a usual way by slow dissolution of [illegible]O and leaving overnight in dark. The yield of the N-acetoxy derivative of IV is [illegible]ive, m. p. 119°. The structure of this compound was determined in a usual [illegible]d to confirm the structure of IV.

Digitized by Google

Anal. Calcd. for N-acetoxy derivative of oximino-ketone IV, $C_{12}H_{11}O_6N$(249.22): C. 57,83; H, 4.45; N, 5.62%. Found: C, 57.99; H, 4.52; and N, 5.82%. Ir spectrum: 1790, 1660, 1610, 1510, 1500, 1460, 1410, 1315, 1270, 1250, 1195, 1180, 1040, 1035, 1000, 930, 905, 860, and 760 cm^{-1}. Nmr spectrum ($CDCl_3$): δ 2.25(6H,s,2*CH_3 from = N-OAc and =C-CH_3); δ 6.05(2H,s,O-CH_2-O); δ 6.86(1H,d,J=8,H-C_5); δ 7.58(1H,d,J=1.5,H-C_2); δ 7.76(1H,q,J_1 =8, J_2=1.5,H-C_6). Mass spectrum: *m/e* 249(M^+), 208, 207, 149(100%), 121, 91, and 79.

The Forster reaction. Preparation of α-diazo-3,4-methylenedioxy-propiophenone V

Oximino-ketone IV (1 g, 0.0048 mol) was dissolved in 20% NaOH (20 ml) and was cooled to −2°. Concentrated (25%) NH_4OH (ca. 7 ml) was added at once into the well stirred reaction mixture, followed by 50 ml of ether. The addition of 6% NaOCl (50 ml) was carried out for 1 h, dropwise, at such a rate that the temperature does not exceed 5°. The reaction mixture was then stirred 3 h at room temperature. The reaction was followed by tlc (petrolether: acetone = 9:1).The ethereal layer was then separated and the water solution was extracted three times with ether (each time 50 ml). The combined ethereal solutions were washed with water and dried over anh. Na_2SO_4. The solvent was vacuum removed in a rotary evaporator and the crude diazo-ketone V was obtained in 20% yield (0.2 g), m.p. 67° (recrystallized from *n*-hexane m.p. 74°). Mixed melting point showed no depression (see below the preparation of an authentic sample). The comparison of ir and nmr spectra with an authentic specimen obtained by the modified Arndt-Eistert reaction showed these compounds to be identical in all respects. The residual water solution (after the separation of V) was concentrated to a small volume and acidified with conc. HCl to pH 1. The precipitated piperonylic acid VI was filtered off, washed with water, air dried and recrystallized from MeOH. The acid VI, m. p. 230-2°, was obtained in 62% (0.5 g) yield. The acid VI was identified in comparison with an authentic sample prepared by Jones oxidation of piperonal I (see below).

Preparation of piperonylic acid VI

To a well stirred solution of piperonal I (25 g, 0.166 mol) dissolved in acetone (250 ml) and cooled to 0° with an ice bath, the solution of Jones reagent (200 ml) was added dropwise for 1 h. The reaction was kept below 15° in order to get a powdered chromium salt which then could be easily filtered off. The reaction was followed by tlc (petrolether: acetone = 8:2). When the reaction is over the reaction mixture is poured onto ice (300 g) and water (1700 ml) and acidified with conc. H_2SO_4 (ca. 20 ml). In order to dissolve the coprecipitated chromium salts vigorous stirring was necessary to be applied for 1 h. The precipitated acid VI was filtered off, washed with water and recrystallized from MeOH. It was thus obtained 23 g (83%), m. p. 230−232° (lit. 229°)[6] of pure acid VI.

Anal. Calcd. for $C_8H_6O_4$ (166.13): C, 57.83; H, 3.64%. Found: C, 58.19; and H, 3.66%. Ir spectrum: 3600−2300 (association), 1680, 1620, 1610, 1500, 1460, 1410, 1300, 1260, 1240, 1120, 1040, 920, 870, 770, and 560 cm^{-1}. Nmr spectrum (CD_3)$_2$SO: δ 6.15(2H,s,O-CH_2-O), δ 7.01(1H,d,J = 8,H-C_5), δ 7.46(1H,d,J = 1.5,H-C_2), δ 7.65(1H,q,J_1 = 8,J_2 = 1.5,H-C_6),and H from -COOH out of offset. Mass spectrum: *m/e* 166(M^+), 165 (100%), 149, 121, and 91.

Preparation of acid chloride VII

Piperonylic acid VI (12.00 g, 0.072 mol) was dissolved in thionyl chloride (60 ml) and N,N-dimethylformamide (6 ml) was refluxed on water bath for 3 h. The reaction was stirred with a magnetic stirrer and was protected from moisture with a $CaCl_2$ tube. The reaction can be followed by tlc in a usual manner. The excess of $SOCl_2$ was distilled under normal pressure and the residue in vacuum. The small amount of DMF distills first (50°/2.4 kPa) followed by acid chloride VII at 145−150°/2.4 kPa. The acid chloride VII solidifies slowly in the condenser and should be melted by replacing the flow of colid water with warm or hot water. Thus, it was obtained 11.1 g (83%) of piperonyl chloride VII, m. p. 79.5° (lit. m. p. 80°)[20]. This chloride VII is too hygroscopic and should be kept protected from moisture in a vacuum desiccator over P_2O_5. The structure of this compound was determined according to the ir spectrum and its derivatives prepared in the next step as well as by comparison with an authentic sample obtained according to Barger[10]. Ir spectrum (in CCl_4): 2980, 2910, 2760, 1500, 1450, 1265, 1252, 1095, 1045, 940 and 690 cm^{-1}.

Digitized by Google

The modified Arndt-Eistert reaction. Preparation of α-diazo-3,4-methylenedioxy propiphenone V

To a well stirred solution of abs. ether (150 ml), triethylamine (7.2 g, 0.064 mol) and diazoethene dissolved in ether (220 ml of 0.64 mol/dm³ solution) cooled at −10° (ice-salt bath), piperonyl chloride VII (10 g, 0.054 mol) dissolved in abs. ether (50 ml) was added dropwise for 1 h. The addition of acid chloride VII should be carried out at such a rate that the temperature does not exceed −5°. The formation of triethylamine hydrochloride emulsion (milky yellow colour) slowly disappears after 11 h and the crystalline salt of amine hydrochloride finally precipitates yielding a bright yellow ethereal solution of diazoketone V. Half an hour later the reaction is completed, and could be also followed by tlc (petrolether:acetone = 8:2). The precipitated $Et_3N^+HCl^-$ was filtered off, well washed with abs. ether and the yellow ethereal solution of V was evaporated till dryness in a rotary evaporator. The resulting oil was dissolved in *n*-hexane and the crystalline diazoketone was obtained as pale yellow needles, m. p. 74°, 7.5 g (67%).

Anal. Calcd. for $C_{10}H_6O_3N_2$ (204.18): C, 58.82; H, 3.95; N, 13.72%. Found:: C, 58,59; H, 3.97; N, 13.73%. Ir spectrum: 3030, 2095, 1745, 1600, 1500, 1450, 1250, 1100, 1040, 930, 860, and 745 cm^{-1}. Nmr spectrum ($CDCl_3$): δ 2.13(3H,s,CH_3), δ 6.03(2H,s,O-CH_2-O), δ 6.81(1H,q,$J_1=8, J_2=1.5$, H-C_5), δ 7.1(1H,s,H-C_2), δ 7.20(1H,q,$J_1=7, J_2=2$, H-C_6).

Diazo-coupling with tiglic acid in acetone. Preparation of α-tiglinoyloxy-desmethoxy latifolone IX, pyrazoline adduct XIII and its N-acetyl derivative XIV

To a well stirred solution of tiglic acid (1.5 g; 0.015 mol) dissolved in A. R. acetone (20 ml) crystalline diazo ketone V (0.5 g; 0.0024 mol) was added in small protions. The addition of V was maintained at such a rate that the reaction temperature does not exceed 25°. When the addition of V was completed the reaction mixture was protected from light and moisture (with aluminium foil and $CaCl_2$ tube). The reaction temperature should be kept below 25° in the next 5 days otherwise the formation of side products might be expected. The reaction was followed by tlc and the completion was based on colour change, from deep orange (the excess of ketone V) into a bright yellow (the formation of the pyrazoline adduct XIII. The developing solvent mixture (for tlc) was petrolether:acetone = 9:1. The chromatograms were developed two times. After five days water (100 ml) was added into the reaction mixture and the products were extracted with ether several times. The ethereal extracts were combined, well washed with 5% $NaHCO_3$ in order to remove the excess of tiglic acid, then with water, and finally dried over anh. Na_2SO_4. The ether was vacuum removed in a rotary evaporator and the compounds IX and XIII were separated from the oily residue on 2 mm preparative tlc plates (Kieselgel 60, $PF_{254+366}$ für preparative Schicht-Chromatographie, Art. 7748, E. Merck, Darmstadt). The developing solvent mixture for preparative tlc was petrolether:acetone = 9:1. The plates were developed 4 times, then air-dried and marked under uv light. The compounds IX and XIII were isolated after usual work up. Compound IX (α-tiglinoyloxy-desmethoxy latiphonolone) was obtained as a bright yellow oil $[\alpha]_D^{20}=0$, 0.35 g (52%), and its identification was carried out by physical methods.

Anal. Calcd. for compound IX, $C_{15}H_{16}O_2$ (276.28): C, 65.21; H, 5.84%. Found: C, 65.28; H, 5.95%. Ir spectrum: 1715, 1700, 1695, 1680, 1600, 1500, 1480, 1255, 1140, 1100, 1040, 870, 815, and 740 cm^{-1}. Nmr ($CDCl_3$): δ 1.51(3H,d,$J=6$,-CH_3), δ 1.80(3H,q-partially overlapped $J_{vic}=7, J_{homoal}=1$,-CH_3), δ 1.85(3H,s,-CH_3), δ 5.93(1H,q,$J=6$, H_A), δ 6.03(2H,s,O-CH_2-O) δ 6.85(1H,d,$J=8$,H-C_5), δ 6.98(1H,q-partially overlapped, $J_{vic}=7, J_{allyl}=1$, H_B), δ 7.46(1H,d $J=1.5$,H-C_2), δ 7.60(1H,q,$J_1=8, J_2=1.5$,H-C_6). Mass spectrum: *m/e* 276(M^+), 176, 166,150, 149(100%), 121, 91, 83, and 55. Uv spectrum (nm): 216 ($\varepsilon_1=6.218$), 233 ($\varepsilon_2=8.655$), 275 ($\varepsilon_3=3.067$), 313 ($\varepsilon_4=3.361$).

The compound XIII [3,5-di(3',4'-methylenedioxybenzoyl)-5-methyl pyrazoline-1] was obtained as bright yellow crystals from MeOH, m. p. 158°, 0.3 g (16%).

Anal. Calcd. for compound XIII, $C_{20}H_{16}O_6N_2$ (380.28): C, 63.15; H, 4.24; N, 7.37%. Found: C, 63.43; H, 4.28 and N, 8.21%. Ir spectrum: 3320, 2920, 1670, 1630, 1600, 1570, 1500, 1450, 1360, 1255, 1235, 1085, 1035, 930, 890, 830, 810, 775, and 720 cm^{-1}. Mass spectrum: *m/e* 380 (M⁺, low intensity), 351, 231, 230, 202, 149 (100%), 121, and 91. Due to its low solubility in the available deuterated solvents the nmr spectrum of this compound is supplied as the derivative XIV.

Acetylation of XIII (160 mg, 0.00042 mol) was carried out in pyridine (5 ml) and acetic anhydride (7 ml) overinght. After usual work up the N-acetyl derivative was obtained as bright yellow crystals, m. p. 164°, recrystallized from MeOH gave 112 mg (63%).

Digitized by Google

Anal. Calcd. for compound XIV, $C_{23}H_{18}O_7N_2$ (422.38): C, 62.56; H, 4.30; N, 6.63%. Found: C, 62.62; H, 4.32; and N, 6.47%. Ir spectrum: 1710, 1700, 1640, 1610, 1580, 1150, 1465, 1460, 1410, 1375, 1300, 1265, 1255, 1100, 1040, 1035, 940, 875, 760, and 750 cm^{-1}. Nmr spectrum ($CDCl_3$): δ 1.75 (3H,s,CH_3-C_3), δ 2.32(3H,s,CH_3-N-acetyl), δ 3.51(2H,q,J = 19.2, at-C_4; 1H is located at δ 3.96 and another at δ 3.06), δ 6.05(2H,s,O-CH_2-O, ring-J), δ 6.13(2H,s,O-CH_2-O, ring-G). Aromatic protons: δ 6.8(1H,d,J = 8,H_E), δ 6.98(1H,d,J = 8, H_A), δ 7.2(1H,q*,J_1 = 7.5,J_2 = 1.5, H_D partially overlapped with H_F), δ 7.3(1H,d,J = 1.5, H_F),δ 7.81(1H,d,J = 1.5,H_C), δ 8.08(1H,q*,J_1 = 8,J_2 = 1.5,H_B).

Diazo coupling with tiglic acid in THF-HOH. Preparation of α-tiglinoyloxy-desmethoxy latipholone IX, pyrazoline adduct XIII, and α-amino ketone XII

To a well stirred solution of tiglic acid (4 g; 0.04 mol) dissolved in THF-HOH (7:3; 30 ml) crystalline diazo ketone V (2 g; 0.01 mol) was added in small portions. The addition of V was completed in less than 0.5 h. The reaction mixture was protected from light and was refluxed on water bath for 5 h. The reaction was followed by tlc (petrolether: acetone = 9:1) and the completion was based on the colour change, from deep orange (the excess of V) into a deep yellow (the formation of adduct XIII and ketone XII). The chromatograms were developed two times. Water was then added (100 ml) into the reaction mixture and the products were extracted with ether several times. The ethereal extracts were combined, well washed with 5% $NaHCO_3$ in order to remove the excess of tiglic acid, then with water, and finally dried over anh. Na_2SO_4. The ether was vacuum removed in a rotary evaporator, and the compounds IX, XII and XIII were separated by column chromatography from the oily residue (Kieselgel 60, 70–230 mesh ASTM, Art. 7734, Merck). The elution was carried out with benzene, benzene : ethyl acetate = 9.5 : 0.5, and finally with benzene : ethyl acetatae = 9:1. The compounds IX, XII and XIII were isolated after usual work up. Tiglinoyl ester IX was obtained as bright yellow oil 0.5 g (19%) and its structure was established by comparison with the sample previously described in the reaction of diazo coupling in acetone. In the same manner the structure of the pyrazoline adduct XIII was determined, only the yield of this product was somewhat greater 0.69 g (37%) in comparison with diazo coupling in acetone. The third product, amino ketone XII, was crystallized from petrolether possessing m. p. 83 , 0.1 g (11%).

Anal. Calcd. for amino ketone XII, $C_{10}H_{11}O_3N$ (193,20): C, 62.16; H, 5.74; N, 7.25%. Found: C, 62.14; H, 5.54; and N, 7.40%. Ir spectrum: 3470, 1675, 1610, 1510, 1490, 1450, 1420, 1400, 1280, 1260, 1245, 1100, 1075, 1035, 993, 930, and 860 cm^{-1}. Nmr spectrum ($CDCl_3$): δ 1.44(3H,d,J = 7,CH_3), δ 3.85(2H,m,-NH_2), δ 5.06 (1H,m,H_A), δ 6.08(2H,s,O-CH_2-O),δ 6.90(1H,d,J = 8,H-C_5), δ 7.38,(1H,d,J = 1.5,H-C_2), and δ 7.55(1H,q,J_1 = 8,J_2 = 1.5,H-C_6 Mass spectrum: *m/e* 193 (M^+), 177, 149(100%), 121, 91, and 65.

Diazo coupling of tiglic acid in ether-methanol. Preparation of α-tiglinoyloxy-desmethoxy latifolone IX and α-methoxy-3,4-methylenedioxy-propiophenone XI

Diazo ketone V (0.5 g, 0.0024 mol) was dissolved in A.R. ether (20 ml) and a solution of tiglic acid (1.5 g, 0.015 mol) dissolved in dried MeOH (10 ml) was added dropwise into a well stirred reaction mixture. The temperature was kept below reflux (ca. 30). The addition was completed in less then 15 minutes. The end of the reaction can be noticed when the evolution of nitrogen ceased, and the colour changed from deep orange into a bright yellow. The reaction was also followed by tlc (petrolether: acetone = 8:2). The reaction mixture was diluted with ether (100 ml) transferred into a separatory funnel, and well washed with dilute NH_4OH several times, in order to remove the excess of tiglic acid. The ethereal extract was then washed with water until neutral, dried over anh. Na_2SO_4 and the solvent was vacuum removed in a rotary evaporator. The reaction products IX and XI were separated by column chromatography (Kieselgel 60, 70–230 mesh ASTM, Merck, utilizing petrolether and benzene as eluting solvents (the various products in this reaction, which can be only traced by tlc were not isolated nor examined,. Tiglinoyl ester IX was obtained as a bright yellow oil 0.1 g (15%), and its structure was confirmed with the sample previously described. The structure of methoxy ketone XI, bright yellow oil 0.25 g (49%), was established by physical methods.

Anal. Calcd. for methoxy ketone XI, $C_{11}H_{12}O_4$ (208,21): C, 63.46; H, 5.77%. Found: C, 63.58; and H, 6.09%. Ir spectrum: 3000, 2940, 1700, 1610, 1500, 1450, 1290, 1250, 1120,

q* = doublet of doublets.

Digitized by Google

1100, 1040, 940, 890, and 810 cm^{-1}. Nmr spectrum ($CDCl_3$): δ 1.42 (3H,d,J = 7,-CH_3), δ 3.32(3H,s,-O-CH_3), δ 4.31(1H,q,J = 7,H_A), δ 6.05(2H,s,-O-CH_2-O), δ 6.80 (1H,d,J = 8, H-C_5), δ 7.55(1H,d,J = 1,.5,H-C_2), δ 7.76 (1H,q,J_1 = 8,J_2 = 1.5,H-C_6). Mass spectrum: *m/e* 208 (M^+), 179, 177, 149 (100%), 121, 110, 96, and 91.

Diazo ketone coupling with tiglic acid in acetone (or dioxane) in the presence of catalytic amount of p-toluene sulphonic acid. Formation of 3,4-methylenedioxy benzonitrile VIII

Tiglic acid (4.5 g, 0.045 mol) was dissolved in A.R. acetone (or dioxane, 50 ml) and a catalytic amount of *p*-toluene sulphonic acid (pTs) was added at once. The solution of diazo ketone V (1.5 g, 0.0073 mol dissolved in 25 ml of acetone) was added dropwise into the well stirred reaction mixture, protected from light. The reaction was refluxed for 2 h and followed by tlc (petrolether : acetone = 8 : 2). The reaction was completed when the deep orange colour was changed into bright yellow (almost colourless). The reaction mixture is transferred with ether (150 ml) into a separatory funnel and was well washed with 5% $NaHCO_3$ (100 ml several times) in order to remove the excess of tiglic acid and pTs. The ethereal layer was then washed with water and dried over anh. Na_2SO_4. The solvent was vacuum removed in a rotary evaporator and a transparent pale yellow oil was obtained. Crystallization from petroether yielded 3,4-methylenedioxy-benzonitrile VIII as white needles, m.p. 91° (lit.[18] 93°), 0.6 g (55%). The various products present in the crystallization residue (as the minor constituents) were not purified nor examined

Anal. Calcd. for benzonitrile VIII, $C_8H_5O_2N$ (147.13): C, 65.30; H, 3.43; N, 9.52%. Found: C, 65.35; H, 3.65; and N, 9.70%. Ir spectrum: 2240, 1510, 1500, 1450, 1220, 1210, 1100, 1040, 925, 870, 820, and 620 cm^{-1}. Nmr spectrum ($CDCl_3$): δ 6.1(2H, s,-O-CH_2-O), δ 6.88(1H,d,J = 8,H-C_5), δ 7.06(1H,d,J = 1.5,H-C_2), and δ 7.26(1H,q,J_1 = 8,J_2 = 1.5,H-C_6 Mass spectrum: *m/e* 147 (M^+), 120, 118, 117, 101, 91, 90, 89, and 88.

Diazo ketone coupling with angelic acid in acetone. Preparation of α-angeloyloxy-desmethoxylatifolone X and pyrazoline adduct XIII

To a well stirred solution of angelic acid (3 g, 0.03 mol) dissolved in A.R. acetone (30 ml) crystalline diazo ketone V (1 g, 0.0049 mol) was added in small portions. The addition of V was maintained at such a rate that the reaction temperature does not exceed 25°. When the addition of V was completed the reaction mixture was protected from light and moisture (with aliminium foil and $CaCl_2$ tube). It is very important to keep the temperature below 25° in the next 7 days, otherwise the formation of side products might be expected to proceed (see below). The reaction was followed by tlc and the completion was based on the colour change, from deep orange (excess of V) into a bright yellow (the formation of pyrazoline adduct XIII). The developing solvent mixture (for tlc) was petrolether : acetone = 9 : 1. The chromatograms were developed two times.

After 7 days water (150 ml) was added onto the reaction mixture and the products were extracted with ether several times. The ethereal extracts were combined, well washed with 5% $NaHCO_3$ in order to remove the excess of angelic acid, then with water, and finally dried over anh. Na_2SO_4. The ether was vacuum removed in a rotary evaporator and the compounds X and XIII were separated from the oily residue on 2 mm preparative tlc plates (Kieselgel 60 $PF_{254+366}$ für preparative Schicht-Chromatographie, Art. 7748, E. Merck, Darmstadt). The developing solvent mixture for preparative tlc was petrolether: acetone = 9 : 1. The plates were developed four times, then air-dried and marked under uv light. The compounds X (α-angeloyloxy-desmethoxy-latifolone) and XIII (pyrazoline adduct) were isolated after usual work up. Compound X was obtained as bright yellow oil 0.65 g (48%), $[\alpha]^{20}_D = 0$, and its identification was carried out by physical methods.

Anal. Calcd. for compound X, $C_{15}H_{16}O_5$(276,28): C, 65.21; H, 5.84%. Found: C, 65.16; and H, 6.06%. Ir spectrum: 1715, 1700, 1695, 1680, 1600, 1500, 1480, 1450, 1255, 1235, 1160 1040, 870, 810, and 750 cm^{-1}.

Nmr spectrum ($CDCl_3$): δ 1.48(3H,d,J = 6,-CH_3), δ 1.90(3H,s,-CH_3), δ 1.96(3H,q-partially overlapped, J_{vic} = 9, J_{homoal} = 1,-CH_3), δ 5.9(1H,q,J = 6,H_A), δ 6.03(2H,s,-O-CH_2-O-) δ 6.06(1H,q-partially overlapped, J_{vic} = 9, J_{allyl} = 1,H_B), δ 6.81(1H,d,J = 8,H-C_5), δ 7.40(1H, d,J = 1.5,H-C_2), δ 7.52(1H,q,J_1 = 8,J_2 = 1.5,H-C_6).

Mass spectrum: *m/e* 276 (M^+), 176, 166, 150, 149 (100%), 121, 91, 83, and 55.

Uv spectrum (nm): 216 (ε_1 = 5892), 233 (ε_2 = 8752), 275 (ε_3 = 3119), 313 (ε_4 = 3379), $c = 1.155 \times 10^{-4}$ mol/dm³ in MeOH.

Digitized by Google

The pyrazoline adduct XIII was obtained as bright yellow crystals from MeOH, m.p. 158°, yielding 0.6 g (16%).

The structure was established by comparison with the sample previously described in the reaction of diazo coupling with tiglic acid in acetone.

Diazo ketone coupling with angelic acid in THF-HOH. Preparation of α-angeloyloxy-desmethoxy latifolone X, pyrazoline adduct XIII, and amino ketone XII

To a well stirred solution of angelic acid (2 g, 0.02 mol) dissolved in THF-HOH (7:3, 30 ml) crystalline diazo ketone V (1 g, 0.0049 mol) was added in small portions. The addition of V was completed in less than 0.5 h. The reaction mixture was protected from light, even the refluxing temperature was necessary to be applied. The reaction temperature was kept at reflux with a water bath for 5 h. The reaction was followed by tlc (petrolether: ethyl acetate = 9:1) and the completion was based on the colour change, from deep orange (the excess of V) into a bright yellow (the formation of XIII and XII). The chromatograms were developed two times. Water (100 ml) was added into the reaction mixture and the products were extracted with ether several times. The ethereal extracts were combined, well washed with 5% $NaHCO_3$ in order to remove the excess of angelic acid, then with water, and finally dried over anh. Na_2SO_4. The ether was vacuum removed in a rotary evaporator, and the compounds X, XII and XIII were separated from the oily residue on 2 mm preparative tlc plates (Kieselgel 60 $PF_{254+366}$, für präparative Schicht-Chromatographie, Art. 7748, E. Merck, Darmstadt). The developing solvent mixture for preparative tlc was petrolether : acetone (9 : 1). The plates were developed four times, then air dried and marked under uv light. The compounds X, XII and XIII are isolated after usual work up. Angeloyl ester X was obtained as bright yellow oil, 0.25 g (20%) and its structure was established by comparison with the sample previously desribed in the reaction of diazo ketone coupling with angelic acid in acetone. In the same manner the structure of pyrazoline adduct XIII was determined, only the yield of this product was somewhat greater 0.35 g (37%) in comparison with the diazo coupling reaction of angelic acid in acetone. The third product, amino ketone XII was crystallized from petrolether, m.p. 83°, 0.05 g (10%). The structure was established by comparison with the sample previously described in the reaction of diazo ketone coupling with tiglic acid in tetrahydrofuran – water.

*

Acknowledgements. This reasearch was assisted financially by the Serbian Republic Research Fund and the Serbian Academy of Sciences and Arts. The authors are indebted to Professor Dr. Milutin Stefanović for encouragement during the course of this investigation. Thanks are also due to the Professors Dr. Dragoslav Jeremić and Dr. Slobodan Milosavljević, as well as to Dr. R. Tasovac, G. Volic and P. Rajković from the Laboratories of Instrumental Analysis for helpfull discussions.

ИЗВОД

ПАРЦИЈАЛНА СИНТЕЗА (±)α-АНГЕЛОИЛОКСИ И (±)α-ТИГЛИНОИЛОКСИ ДЕЗМЕТОКСИ ЛАТИФОЛОНА КАО МОДЕЛ-ЈЕДИЊЕЊА ПРИРОДНОГ ПРОИЗВОДА α-АНГЕЛОИЛОКСИ ЛАТИФОЛОНА

ИВАН В. МИЋОВИЋ, МИЛИЦА НИКОЛИЋ, МИРЈАНА БРАЛОВИЋ и КРСТА ПОПОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета, п. пр. 550, 11001 Београд, и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

У овом раду приказана је парцијална синтеза два модел-једињења природног производа α-ангелоилокси латифолона која је послужила за испитивање кључних фаза у тоталној синтези природног производа. Вршена су детаљна испитивања свих реакционих услова и појединих фаза како би се нашао најбољи и најкраћи пут за тоталну синтезу природног производа. Испитиване су три могуће синтезе при чему је једна приказана у потпуности а друге две у најкраћим могућим цртама. Резултати су затим примењени у тоталној синтези чиме је у потпуности доказана репродуктивност и аналогија парцијалне и тоталне синтезе. С обзиром на обим истраживања и добивених резултата, тотална синтеза ће одвојено бити публикована. Структура свих синтетизованих производа доказана је и физичким и хемијским методама, као и упоређивањем с аутентичним узорцима где је то било могуће.

(Примљено 16. марта 1981)

Digitized by Google

REFERENCES

1. a) M. Stefanović, S. Mladenović, M. Đermanović, D. Jeremić, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **42**, 639 (1977); b) An excellent and updated classification of shikamate aromatics is given in the „*Handbook of Naturally Occurring Compounds*", Volume I, „*Acetogenins, Shikamates, and Carbohydrates*" by T. K. Davon and A. I. Scott, Academic Press, New York 1975, pp. 1–44
2. W. Baker, J. A. Godsell, J. F. W. McOmie, T. L. V. Ulbricht, *J. Chem. Soc.*, 4058 (1953). For further informations see also refs. 7 and 8.
3. R. E. Buckles, G. V. Mock, *J. Org. Chem.*, **15**, 680 (1950)
4. M. Holub, V. Herout, F. Šorm, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **24**, 3926, 3934 (1959)
5. R. E. Buckles, G. V. Mock, L. Locatell, *Chem. Revs.*, **55**, 659 (1955)
6. M. Holub, R. DeGrote, V. Herout, F. Šorm, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **33**, 2911 (1968)
7. C. Feugeas, *Bull. Soc. Chim. France*, 1892 (1964); E. Mameli, *Gazz. Chim. Ital.*, **34** (*II*), 409 (1904)
8. Y. R. Naves, P. Ardizio, *Bull. Soc. Chim. France*, 1053 (1957)
9. M. P. Cava, R. L. Litle, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2257 (1958)
10. J. Meinwald, P. G. Gassman, E. G. Miller, *Ibid.*, **81**, 4751 (1959)
11. L. H. Briggs, R. H. Locker, *J. Chem. Soc.*, 2376 (1950); E. Mameli, *Gazz. Chim. Ital.*, **34** (*II*), 409 (1904)
12. P. Yates, B. L. Shapiro, *J. Org. Chem.*, **23**, 759 (1958)
13. M. S. Newman, P. Beal III, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1506 (1949)
14. F. Weygand, H. J. Bestmann, *Angew. Chem.*, **72**, 535 (1960)
15. C. Grundmann, *Ann. Chem.*, **524**, 31 (1936)
16. E. Mosettig, *Org. Reactions*, **8**, 218 (1954)
17. M. S. Newman, P. F. Beal III, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5161 (1950)
18. R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **67**, 443 (1955)
19. E. Marcus, *Chem. Ber.*, **24**, 3650 (1891)
20. J. March, „*Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structure*", 2nd Edition, McGraw-Hill, New York 1978, pp. 758–760 and references therein.

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (6) 231–236 (1981)

GHDB-729

547.963.4

Original scientific paper

ISOLIERUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER HÄMOGLOBINE DES FASANS (*Phasianus colchicus* L.)

BOJANA I. GRUJIĆ-INJAC, GORDANA N. GRUBOR-LAJŠIĆ, JASNA R. URSIĆ-JANKOVIĆ, SLAVICA V. BRANKOVIĆ und BILJANA V. VUCELIĆ

Chemisches Institut, Fakultät für Naturwissenschaften und Mathematik, Universität in Belgrad, Postfach 550, YU-11001, *und Institut für Chemie, Technologie und Metallurgie, Belgrad*

(Zugegangen am 27 Februar 1981)

Das Hämoglobin wurde aus dem Blut des adulten Fasans durch Hämolyse gewonnen. Polyacrylamidelektrophorese (pH 8,3) zeigte, daß im Fasanhämolysat drei Hämoglobinkomponenten vorhanden sind und zwar zwei Haupt-(Hb I 25%, und Hb II 69%) und eine Nebenkomponente (Hb III, 7%). Die Isolierung dieser Komponenten erfolgte sowohl über DEAE-Sephadex als auch über CM-Cellulose. Um die isolierten Hb I, Hb II und Hb III chemisch näher zu charakterisieren, wurden die Bestimmungen der Molekülmassen, Aminosäurezusammensetzungen und N- und C-terminalen Endgruppen durchgeführt. Es werden Analogien und Abweichungen diskutiert, die sich beim Vergleich von Hb I und Hb II miteinander und mit den anderen Vogelhämoglobinen ergeben.

Zahlreiche Vertebraten — Hämoglobine sind bereits in ihrer Struktur aufgeklärt. Über die Hämoglobine von Vögeln ist dagegen nur wenig bekannt. Solche Hämoglobine sind aber vom Standpunkt der Evolution her besonders interessant, da die Funde fossiler Vögel relativ selten sind und die vergleichende Morphologie bietet zuwenig Informationen um einen präzisen Stammbaum der Vögel abzuleiten. Nämlich, zuerst erkannten Zuckerkandl und Pauling[1] am Vergleich der Sequenzen der α-Ketten des Pferdes und des Menschen, daß die Unterschiedlichkeit der Globinsequenzen verschiedener Tierarten dem Verwandtschaftsgrad der Träger entspricht. Die Entwicklung dieses Grundgedankens führte in den letzten Jahren zum systematischen Vergleich von Primärstrukturen homologer Proteine mit dem Ziel, die Phylogenie der Arten abzuleiten. Die vergleichende Untersuchung von Primärstrukturen hat nicht nur einen phylogenetischen, sondern auch einen molekularbiologischen Zweck[2,3].

In der Zeit als wir unsere Untersuchung über die Hämoglobine des Fasans angefangen hatten[4], war nur eine Vogelhämoglobinsequenz, und zwar die Hühnerhämoglobinsequenz, bekannt[5,6]. In der Zwischenzeit wurden die Sequenzen des Hämoglobins der Graugans[7], Streifengans[8] und Strauß[8] veröffentlicht.

In der vorliegenden Arbeit geben wir die Methoden an, die zur Isolierung, Reinigung und Charakterisierung der drei Komponenten der Hämoglobine des Fasans verwendet wurden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das Hämoglobin des Fasans (*Phasianus colchicus* L.) wurde aus den Erythrozyten nach den modifizierten Drapkin[9] Methoden gewonnen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 1 g Rohhämoglobin aus 1 kg Fasan.

Digitized by Google

Mit Hilfe der Diskelektrophorese auf 7% und 10% Polyacrylamidgel wurden drei Hämoglobinbanden nachgewiesen die geringfügig langsamer zur Anode wandern als die drei Banden des Hühnerhämoglobins. Diese Ergebnisse zeigten das beim Hämoglobin des Fasans, wie beim Hühnerhämoglobin eine Polymorphie vorliegt.

Bei der Chromatographie des Rohhämoglobins auf einer relativ groß dimensionierten DEAE — Sephadex — Säule (5×40 cm) mit fallenden pH (8,6→7,1), und steigenden Konzentrationsgradienten (0,01→0,05 mol/dm³) wurden drei Hämoglobine eluiert und zwar zwei Haupt-(Hb I und Hb II) und eine Nebenkomponente (Hb III). Wie man sieht (Abb. 1) die Auftrennung war sehr gut, aber die Ausbeute (40—43%) war wegen Denaturierung des Hämoglobins gering.

Dieses Denaturieren äußert sich in einem Ausflocken und Braunwerden der Hämoglobinlösung sowie Verstopfung der Säule.

Für die präparative Trennung der drei Hämoglobinkomponenten des Fasans erwies sich, eine CM-Cellulose-52 Säule (5×20 cm) als geeignet. Etwa 500 mg

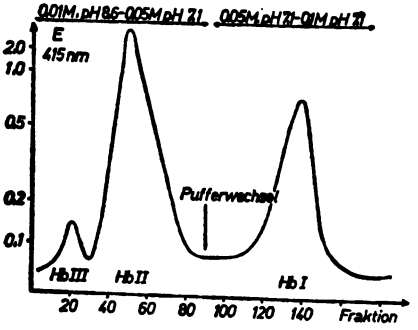


Abb. 1. Trennung der Hämoglobine des Fasans über DEAE-Sephadex (A-50). Methodische Einzelheiten s. experimenteller Teil.

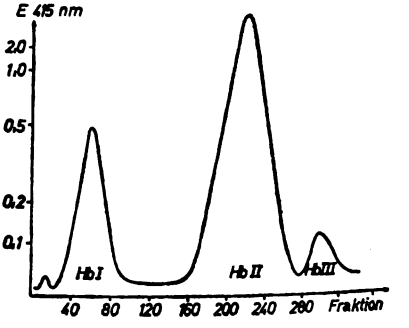


Abb. 2. Trennung der Hämoglobine des Fasans über CM-Cellulose-52 Säule. Methodische Einzelheiten s. experimenteller Teil.

des Rohhämoglobins trennten sich gut mit den Na-Phosphatpuffern, pH 6,9 (0,01→0,1 mol/dm³) und bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 12 ml je 20 Min. (Abb. 2).

Wie man sieht, diese Chromatographie ergab drei Gipfel, die unter den angegebenen Versuchsbedingungen sich klar voneinander trennen lassen. Nur die Reihenfolge ihres Austritts aus der Säule ist im Vergleich mit der Trennung an DEAE — Sephadex verschieden. Die einzelnen Hämoglobine werden Hb I, Hb II (Hauptkomponenten) und Hb III (Nebenkomponente) bezeichnet (nach den Reihenfolge ihres Austritts aus der CM-Cellulose Säule). Die Ausbeute betrug insgesamt 70%. Die Mengenverhältnisse der einzelnen Hämoglobine schwanken für Hb I 24—26%, Hb II 68—70%, Hb III 6—8%. Die isolierten Hämoglobin-komponenten waren in der Diskelektrophorese einheitlich.

Digitized by Google

Für die annähernden Molekülmassebestimmung mit Hilfe der Gelfiltration wurde der Befund herangezogen, daß das Elutionsvolumen der Proteine (V), bezogen auf das Ausschlußvolumen des Sephadextyps (V/V_0) und abhängig von den Säulendimensionen, den Logarithmus der Molekülmasse proportional ist[10]. Die Chromatographiebedingungen entsprachen den für das Chironomushämoglobin beschriebenen[11]. Die gewonnenen Werte für die Elutionsvolumina der Hb, I, Hb II und Hb III (V/V_0: 1,46; 1,45; 1,46 stimmen mit dem Hühnerhämoglobin (1,44) überein. Dieser Befund ist von Bedeutung, da angenommen werden kann, daß die Fasanhämoglobine ähnlich wie Hühnerhämoglobine eine Moleküllmasse von etwa 65000 haben und tetramer sind. Um diese Vermutung zu erhärten, wurden N- und C-term. Aminosäuren sowie N-terminalen Sequenzen, bestimmt. Für Hb II und Hb III wurden nur Valin am N-term., und Arginin und Histidin am C-term. – Ende gefunden. Für Hb I als C-term. Aminosäuren wurden die zwei gleiche wie bei Hb I (Arg und His) gefunden und N-term. sind auch zwei Aminosäuren, nämlich Methionin und Valin. Quantitative Untersuchungen ergaben, daß N-term. Valin viermal im Hb II und Hb III vorkommt; dagegen, im Hb I wurden zwei Valin und zwei Methionin als N-term. Aminosäuren nachgewiesen. Auch in den untersuchten Hämoglobine können zwei N-term. Sequenzen nachgewiesen werden, und zwar im Hb II und Hb III Val — Leu und Val — His; in Hb I Met — Leu und Val — His. Jede Sequenz kommt zweimal in Hämoglobin vor, d.h. das Protein enthält 4 — Polypeptidketten, von denen je zwei identisch vorliegen.

TABELLE I. *Vergleichende Aminosäureanalysen der isolierten Hämoglobine von Fasan, Huhn*[5,6], *Graugans*[7] *und Strauß*[8]. *Die Werte wurden alle auf* 287 *Aminosäuren berechnet.*

Aminosäure	Fasan*			Huhn**		Graugans**	Strauß**
	Hb I	Hb II	Hb III	Hb I	Hb II	Hb	Hb
Lys	22,8	22,5	21,2	21	23	22	22
His	13,0	16,6	18,1	13	16	17	18
Arg	9,9	8,9	8,8	10	9	9	9
Trp	3,8	3,0	3,0	5	4	4	4
Asp	28,3	25,3	25,0	26	25	23	24
Thr	10,2	14,5	13,4	14	15	14	14
Ser	16,9	15,1	14,8	15	14	14	17
Glu	28,6	19,5	20,9	29	20	22	21
Pro	10,1	10,4	11,9	10	10	10	10
Gly	14,3	17,3	16,9	15	18	17	16
Ala	32,1	34,3	35,7	33	33	36	33
Cys	3,3	5,0	4,2	4	5	5	5
Val	22,6	23,5	22,7	23	23	26	23
Met	4,4	2,2	2,0	5	2	2	2
Ile	11,4	13,9	9,8	9	14	12	15
Leu	33,1	34,0	36,6	33	35	32	33
Tyr	6,4	5,7	6,2	7	5	6	6
Phe	15,8	15,3	15,8	15	16	16	15
Summe	287	287	287	287	287	289	287

* Die Mittelwerte von fünf Analysen

** Die Werte wurden aus der Sequenz bestimmt

Digitized by Google

Die in Tabelle I zusammengestellten relativen Molwerte der quantitativen Aminosäureanalysen wurden auf 287 Reste berechnet. Zu Vergleichszwecken wurden auch Aminosäureanalysen der anderen bis heute sequenzierten Vögelhämoglobine gegeben. Die Aminosäurezusammensetzungen der Hb II und Hb III sind sehr ähnlich untereinander und auch mit dem Hb II des Hühnerhämoglobins[5,6], Grauganshämoglobins[12] und Straußhämoglobins[13]. Aminosäureanalyse des Hb I zeigt einen merkwürdigen Unterschied in den Werten für His, Asp, Glu, Met und Cys im Vergleich mit anderen Vögelhämoglobinen (Tab. I) außerdem Hühner — Hb I. Die zwei Hauptkomponenten des Fasanhämoglobins unterscheiden sich auch in der N-term. Aminosäuren: Hb I — Met, Val; Hb II nur Val. Der aufgefundene Unterschied erklärt das chromatographische und elektrophoretische Verhalten der beiden Hämoglobinkomponenten.

Im Vergleich mit den anderen Vogelhämoglobine, Fasanhämoglobine zeigen sehr große Ähnlichkeit zu den Hühnerhämoglobine (drei Hämoglobinkomponenten, ähnliche Analyse und identische N-term. Aminosäuren). Gänse - und Straußhämoglobine haben nur eine Hauptkomponente, die ähnlich mit den Hb I des Fasan - bzw. Hühnerhämoglobins ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Gewinnung des Rohhämoglobins. Die Fasanen (*Phasianus colchicus* L.) wurden von der Fasanerie „Karadordevo" erhalten. Das Blut wurde aus der Flügelvene, später aus der Beinvene entnommen. Das gewonnene Blut wurde unverzüglich mit Citratlösung (Citratlösung: 8,5 g NaCl + 25,06 g Na-citrat + 1,11 g Zitronensäure + 41,2 g Glucose, bis 2 l H_2O) im Verhältnis 1:1 vermischt, um die Blutgerinnung zu verhindern. Das Citratblut wurde 15 Minuten lang bei 4°, 3000 U/Min zentrifugiert (Sorvall-Zentrifuge). Das überstehende Plasma wurde verworfen. Die sedimentierten Erythrozyten wurden mit 0,9%-iger NaCl-lösung vorsichtig aufgerührt und erneut unter denselben Bedingungen zentrifugiert. Dieser Waschprozeß wurde dreimal wiederholt, um sämtliche Plasmaproteine zu entfernen.

Die gewaschenen Erythrozyten wurden mit einem Volumen dest. Wasser hämolysiert und danach zweimal eingefroren und aufgetaut. Das Hämolysat wurde dann in einer Beckman Ultrazentrifuge (Modell L 3—50) mit 40000 U/Min. (105000*g*) 30 Minuten bei 5° zentrifugiert. Die dabei erhaltene Hämoglobinlösung wurde in einer Amincozelle mit Diaflofilter PM 10 auf 1/2 des ursprünglichen Volumens konzentriert.

Bestimmung der Hämoglobinkonzentration im Hämolysat. Hämoglobinlösung (0,02 ml) mischt mit 4 ml frisch vorbereiteter Transformationlösung (Transformationlösung: 0,16 g $K_3[Fe(CN)_6]$ + 0,16 g KCN + dest. Wasser bis 100 ml) und 15 Min. bei Zimmertemperatur stehen läßt. Die Hämoglobinkonzentration in der Lösung wurde durch Messung der Extinktion bei 540 nm nach folgender Formel bestimmt:

$$C_{Hb} = E_{540} \cdot V/44 \cdot 1{,}0 \text{ mM/l} \quad (V = \text{Verdünnung})$$
$$\text{g Hb/100 ml} = C_{Hb} \cdot 64000/10 \cdot 1000$$

Diskelektrophorese der Hämoglobinlösung. Diskelektrophorese auf 7% bzw 10% Polyacrylamidgel (10×0,8 cm) wurde nach Orstein[12] erbringt. Elektrodenpuffer: Tris-Glycin, pH 8,3; Stromstärke 5 mA/Röhrchen; Elektrophoresedauer: 2 Stunden; Färbung: 1 Stunde mit 7% Amidoschwarzlösung; Entfärbung mit 7% Essigsäure. Das Entfärben erfolgte sowohl durch Diffusion, also auch durch Elektrophorese, quer zur ursprünglichen Lauffrichtung.

Trennung der Hämoglobinkomponenten. Bei der Chromatographie der Hämoglobine wurden zur Elution etweder kombinierte lineare und stufenartige (pH und Ionenstärke) oder nur lineare Ionenstärke Gradienten verwendet. Das Mischgefäß enthielt zu Beginn immer Äquilibrierpuffer. Es wird angegeben nach welcher Fraktion die Zumischung der Gradienten-puffer jeweils begann (bei linearen Gradienten) oder wann das Gefäß mit dem Puffer ausgewechselt wurde (bei Stufengradienten). Bei linearen Gradienten wurde immer die Menge an Gradientenpuffer eingesetzt, die dem im Mischgefäß noch vorhandenen Volumen entsprach. Die Fraktionen wurden direkt bei 415 nm automatisch vermessen (Gerät Isco Modell 328, UA5). Die Hämoglobinfraktionen wurden lyophilisiert oder in einer Amincozelle mit Diaflofilter PM 10 eingeengt.

Digitized by Google

Chromatographie an DEAE – Sephadex (A-50). Menge: 500 mg des Hämoglobins; Säule (5 × 20 cm); Äquilibrierpuffer: 0,01 mol/dm³ Tris. HCl, pH 8,6; Linearer und Stufengradient; Mischgefäß mit 1000 ml; 1. Gradient nach Frakt. 3: 0,01 mol/dm³ Tris. HCl, pH 8,6–0,05 mol/dm³ Tris. HCl, pH 7,1; 2. Stufengradient nach Frakt. 90:0,05 mol/dm³ Tris. HCl, pH 7,1–0,1 mol/dm³ Tris. HCl, pH 7,1; Temp. 4°; Durchfluß 15 ml/30 Min.

Chromatographie an CM – Cellulose – 52 (Fa. Whatman). Menge 500 mg des Hämoglobins; Säule (5 × 20 cm); Äquilibrierpuffer: 0,01 mol/dm³ Na-Phosphatpuffer, pH 6,9; Linearer Gradient: Mischgefäß mit 1500 ml; 1. Gradient nach Frakt. 10:0,1 mol/dm³ Na-Phosphatpuffer, pH 6,9; Temp. 4°C; Durchfluß 12 ml/20 min.

Aminosäureanalyse[13]. Die Proben (etwa 700 μg Protein) wurden 20 h mit 5,7 mol/dm³ HCl bei 110° in unter Vakuum abgeschmolzenen Ampullen hydrolysiert und auf Aminosäure-analysatoren vom Typ Spinco 121c (Beckman Instruments, Fullerton, USA) und Unichrom (Beckman Instruments GmbH, München, BRD) durchgeführt. Zur Spaltung der Ile-Val-Bindung wurden am Protein auch 200 h Hydrolysen durchgeführt. Zur Bestimmung von Tryptophan wurden der Salzsäure bei der Hydrolyse 6 Vol% 2-Mercaptoessigsäure zugesetzt[14] oder mit Methansulfonsäure (Pierce Chem. Comp., Rockford, Illinois, USA) 20h bei 100° hydrolysiert wurden[15]. Für die Cysteinbestimmung wurden die Hämoglobine vor der Hydrolyse mit Peroxidisensäure oxidiert[16]. Die Hydrolysenverluste von Threonin und Serin wurden mit den Faktoren 1,06 und 1,13 korrigiert.

Molekülmassebestimmung wurde mit Hilfe der Gelifiltration nach Whitaker[10] unter Bedingungen von Braunitzer[11] durchgeführt.

Bestimmung der N-terminalen Aminosäuren wurde mittels der Dansylmethode[17,18] durchgeführt. Die quantitative Untersuchungen wurden mittels DNP-Aminosäuren und DNP-Peptide nach Sanger[19,20], durchgeführt. In einigen Untersuchungen wurde das Häm vor der Umsetzung mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzen (FDNB) nach Rossi-Fanelli und Antonioni[21] entfernt.

Die N-term. Sequenzen bis zu drei Abbauschritte wurde nach dem manuellen Edman-Abbau[22,23] bestimmt. Nur die Identifizierung der Phenylthiohydantoinderivate der Aminosäuren nach Braunitzer[24] dünnschichtchromatographisch auf Kieselgelplatten (DC Fertigplatten 60, F_{254}, Merck, Darmstadt) vorgenommen wurde.

Bestimmung der C-term. Aminosäuren. Für den Nachweis C-term. Aminosäurereste wurde Hydrozinolyse[25] in der Modifikation von Braun[26] erwiesen. Die Identifizierung der freien C-ständigen Aminosäuren wurde im Aminosäure – Analysator vorgenommen.

*

Herrn Prof. Dr Gerhard Braunitzer, Direktor der Abteilung Proteinchemie, Max-Planck Institut für Biochemie, Martinsried bei München, BRD, danken wir sehr für wertvolle Anregungen und Diskussionen. Wir danken auch Herrn Anton Stangl und Predrag Kostić für die Durchführung der Aminosäureanalysen.

Diese Arbeit wurde durch Mittel des Wissenschaftlichen Forschungsrates der Sozialistischen Republik Serbien unterstützt.

ИЗВОД

ИЗОЛОВАЊЕ И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ХЕМОГЛОБИНА ФАЗАНА (Phasianus colchicus L.)

БОЈАНА И. ГРУЈИЋ-ИЊАЦ, ГОРДАНА Н. ГРУБОР-ЛАЈШИЋ, ЈАСНА Р. УРСИЋ-ЈАНКОВИЋ, СЛАВИЦА В. БРАНКОВИЋ и БИЉАНА В. ВУЦЕЛИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду, п. пр. 550, 11001 *Београд, и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

Хемоглобини птица су хемијски релативно мало испитивани тако да је у време када су наша проучавања хемоглобина фазана (Phasianus colchicus L.) отпочела била позната примарна структура само једног хемоглобина птица — кокошијег хемоглобина[5,6]. До данас су објављене секвенције још три хемоглобина из класе птица: гусака (Anser anser)[7] и (Anser indicus)[8] и ноја (Struthio camelus)[9]. Међутим, ови хемоглобини су изузетно интересантни како са филогенетског, тако и молекуларно-биолошког гледишта.

Digitized by Google

У овом раду дати су подаци о изоловању, пречишћавању и хемијској карактеризацији хемоглобина фазана. Сирови хемоглобин је изолован по модификованој Drapkin-овој методи[9] и добивено је на 1 kg фазана око један (1g) хемоглобина. Диск-електрофорезом утврђено је да је фазанов, као и кокошији, хемоглобин полиморфан и састоји се из две главне (Hb I и Hb II) и једне споредне компоненте (Hb III). Препаративно су компоненте одвојене најпре на DEAE-Sephadex-у (слика 1), а затим на CM-целулози (слика 2). Друга метода се показала као боља, јер не долази до денатурације хемоглобина, боље је одвајање Hb I од Hb II и приноси су већи (70% у односу на 40—43%). Однос заступљености појединих компонената је: Hb I 24—26%, Hb II 68—70% и Hb III 6—8%. Одређивањем приближне молекулске масе помоћу молекулског просејавања[10,11], утврђено је да је ова идентична са Hb-кокоши и износи око 65000 далтона, на основу чега је претпостављено да је и Hb-фазана тетрамеран. Ова претпоставка је потврђена квантитативним одређивањем N-терминалних аминокиселина[19,20] и секвенци[23–25] при чему је утврђено да се N-терм. секвенце Met-Leu и Val-His (за Hb I) и Val-Leu и Val-His (за Hb II) јављају по два пута што би одговарало саставу тетрамерно хемоглобина: 2α+2β-низа. Даља карактеризација компоненти фазановог хемоглобина извршена је одређивањем C-терм. аминокиселина (нађени су Arg и His) и аминокиселинском анализом (таблица I). Као што се из таблице I види састав Hb II и Hb III фазановог хемоглобина врло је сличан до сада испитиваним хемоглобинима птица, а Hb I је сличан само са Hb I кокошијег Hb, а од осталих се веома разликују нарочито у најважнијим „функционалним" аминокиселинама His, Asp, Glu, Met и Cys. Разлике у аминокиселинском саставу Hb I и Hb II објашњавају електрофоретско и хроматографско понашање ових хемоглобина.

(Примљено 27. фебруара 1981

LITERATURVERZEICHNIS

1. E. Zuckerkandl, L. Pauling, *Acta Chem. Scand.*, **17,** 9 (1963)
2. G. Braunitzer, *Hoppe Seylers Z. Physiol. Chem.*, **360,** 1237 (1979)
3. G. Braunitzer, B. Schrank, A. Stangl, H. Wiesner, *Ibid.*, **360,** 1941 (1979)
4. B. Grujić-Injac, G. Grubor, D. Dević, V. Niketić, *Bull. Soc. Chim. Beograd,* **40,** 170 (1975
5. G. Matsuda, H. Takei, K. Ch. Wu, T. Shiozawa, *Int. J. Protein Res.*, **3,** 173 (1971)
6. G. Matsuda, T. Maita, K. Mizuno, H. Ota, *Nature, New Biol.*, **244,** 244 (1973)
7. G. Braunitzer, W. Oberthür, *Hoppe Seylers Z. Physiol. Chem.*, **360,** 679 (1979)
8. W. Oberthür, W. Voelter, G. Braunitzer, *Ibid.*, **361,** 969 (1980)
9. D. L. Drapkin, *J. Biol. Chem.*, **164,** 703 (1946)
10. J. R. Whitaker, *Anal. Chem.*, **35,** 1950 (1963)
11. V. Braun, R. R. Crichton, G. Braunitzer, *Hoppe Seylers Z. Physiol. Chem.*, **349,** 197 (1968
12. L. Otstein, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **121,** 321 (1964)
13. D. H. Spackman, W. H. Stein, S. Moore, *Anal. Chem.*, **30,** 1190 (1958)
14. H. Matsubara, R. M. Sasaki, *Biochem. Biophys. Commun.*, **35,** 175 (1969)
15. T. Y. Liu, Y. H. Chang, *J. Biol. Chem.*, **246,** 2842 (1971)
16. C. H. W. Hirs, *Ibid.*, **219,** 611 (1956)
17. C. Gross, B. Labonesse, *Eur. J. Bioch.*, **7,** 463 (1969)
18. B. S. Hartley, *Biochem. J.* **119,** 805–822 (1970)
19. F. Sanger, *Nature*, **162,** 491 (1948)
20. H. Frankel-Conrat, J. Harris, and A. L. Levy, „*Methods of Biochemical Analysis*", ed. b D. Glick, Vol II, Interscience Publ. Inc., New York, London, p. 359
21. A. Rossi – Fanelli, Antonini, *Biochim. Biophys. Acta*, **30,** 608 (1958)
22. P. Edman, *Acta Chem. Scand.*, **4,** 283 (1950)
23. P. Edman in „*Protein Sequence Determination*", ed. by S. Needlman, Springer Verlag, Berli 1970, pp. 211–219
24. T. Kleinschmidt, G. Braunitzer, *Hoppe Seylers Z. physiol. Chem.*, **357,** 1805 (1976)
25. S. Akabori, K. Ohno, K. Narita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 214 (1952)
26. V. Braun, W. A. Schroeder, *Arch. Biochem. Biophys.*, **118,** 241 (1967).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (6) 237–246 (1981)

GHDB-730

547.313:66.095.257

Original scientific paper

CYCLIZATION OF OLEFINIC AND ACETYLENIC ACYL CHLORIDES BY TRI-*n*-BUTYLTIN HYDRIDE

ŽIVORAD ČEKOVIĆ, MILUTIN CVETKOVIĆ and GORDANA ĐOKIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

(Received 3. April 1981)

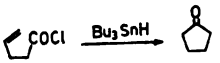
By the reduction of olefinic acyl chlorides, possessing a double bond in positions 4, 5 or 6, a cyclization reaction takes place by means of tri-*n*-butyltin hydride (TBTH), and the corresponding cyclic ketones are obtained in 40–82% yields. The extent of the interamolecular addition of intermediary acyl radicals depends on the structural and stereochemical relationship of the radicalic centre and the olefinic bond. Alkynoyl chlorides in which the carbon chain separating the reactive centre and acetylenic triple bond vary from four to six, in the reaction with TBTH, afforded the corresponding conjugated cyclic ketones in low to moderate yields. In addition to cyclic ketones, other, for this type of the reaction typical acyclic reduction products are obtained. The mechanism of these free radical chain reactions is also discussed.

Acyl chlorides are reduced by organotin hydrides to give the corresponding aldehydes and esters[1–3]. It has been proposed that aldehydes are formed by a free radical chain mechanism involving an intermediary acyl radical[4]. On the other hand it has been observed that alkenyl and alkynyl radicals possessing olefinic or acetylenic bonds in positions five or six, generated by tri-*n*-butyltin hydride (TBTH) reduction of the corresponding unsaturated halides[5–8] or by some other reaction[9] undergoes intramolecular cyclization resulting in five- and/or six-membered cyclic products. Numereous papers and reviews have appeared considering preferential cyclization of 5-hexenyl radicals to the cyclopentane ring rather than to the six-membered ring[10].

It appeared of interest to investigate the intramolecular addition of acyl radicals derived by TBTH reduction of unsaturated acyl chlorides in which the carbon chain separating the reactive centre and the olefinic double bond is varied in length, in order to achieve cyclization to the corresponding cyclic ketones. We found that 5-hexenoyl chloride in the reaction with TBTH gave cyclohexanone (36%) as main cyclization product, in addition to 2-methylcyclopentanone (7%), while menthone was obtained in the reduction of citronelloyl chloride in 43% yield[11]. Recently, Walsh has also studied the reduction of 5-hexenoyl chloride (in sealed tubes) and found that ratios of 3–5:1 of 2-methylcyclopentanone and cyclohexanone were obtained[12].

In further studies of this cyclization reaction we found that TBTH reduction of alkenoyl chlorides, having an olefinic double bond in positions 4, 5 or 6, give the corresponding five or six-membered cyclic ketones in moderate to high yields (Table 1, Scheme 1). However, in the reduction of alkynoyl chlorides, where the

Digitized by Google



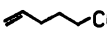
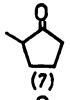
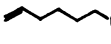
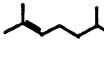
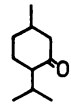
Scheme 1

acetylenic bond is separated from the reactive centre with 2, 3 or 4 carbon atoms, the corresonding conjugated five-, six-, or seven-membered cyclic ketones were obtained in low yields (Table 2).

I. Alkenoyl chlorides

The reduction of olefinic acyl chlorides by TBTH proceeded with intramolecular addition of an intermediary acyl radical thus forming the corresponding cyclic ketones (Table 1). In addition to the cyclization products, the corresponding aldehydes, esters and cyclic an acyclic hydrocarbons were obtained. The ratio of cyclic and acyclic products depends on the relationship of the olefinic double bond in respect to the acyl group (Table 1, Scheme 2, see Experimental).

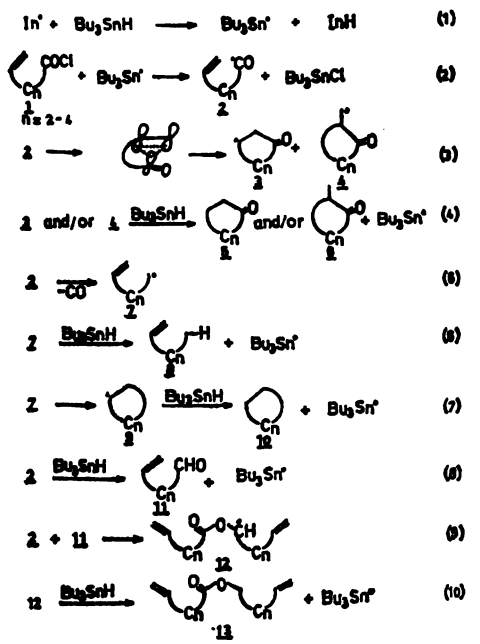
Table 1. The Reduction of Olefinic Acyl Chlorides with Tri-n-butyltin Hydride. Products and their Yields (%)

Olefinic Acyl Chlorides	Cyclization Products	Side Products
	 (82)	4-Pentenyl-4-pentenoate (4)
	 (36)  (7)	5-Hexenal (2) 5-Hexenyl-5-hexenoate (7)
	 (35)  (6)	6-Heptenal (7) 6-Heptenyl-6-heptenoate (9)
	 (43)	2,6-Dimethyl-2-heptene (6) 1-Methyl-3-isopropylcyclopentane (8) Citronellal (14)

The initiation step of this free radical chain cyclization process involves the generation of the tri-*n*-butyltin radical, as a result of hydrogen abstraction from TBTH by the radical derived from azoisobutyronitrile (AIBN) as a free radical initiator (Scheme 2 eq. 1)[1,4,5]. In the propagation step the tin radical abstracts a chlorine atom from acyl chloride *1* giving an acyl radical *2* (eq. 2). Possessing an olefinic bond in the suitably situated position the acyl radical *2* undergoes intramolecular addition generating thus either the alicyclic radical *3* or the cycloalkylmethylene radical *4* (eq. 3). The reaction further proceeds with hydro-

Digitized by Google

gen abstraction from TBTH by radicals *3* and/or *4* with formation of cyclic ketones *5* and/or *6* and another organotin radical (eq. 4). Decarbonylation of the acyl radical *2*, as a competing reaction to the intramolecular acyl radical addition, takes place to a considerable extent, thus forming the alkenyl radical *7* (eq. 5), which is stabilized either by hydrogen abstraction from tin hydride giving an unsaturated hydrocarbon *8* (eq. 6) or, when the double bond is appropriately situated, by intramolecular addition closing thus the carbocyclic ring *10* (eq. 7).



Scheme 2

Other possible competing reaction of the acyl radical *2*, as described by Kuivila[1,4], are the hydrogen abstraction from TBTH leading to the corresponding aldehydes *11* (eq. 8), and intermolecular addition of radical *2* onto the carbonyl group of aldehyde *11* giving rise to radical *12* and forming an ester *13* (eqs 9 and 10, Scheme 2). However, in the reduction of the unsaturated acyl chlorides where intramolecular cyclization predominates, these competing reactions take place only to a low extent.

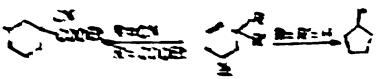
i. 4-Pentenoyl chloride. In the reaction of 4-pentenoyl chloride with TBTH, in addition to a small amount of 4-pentenyl-4-pentenoate, the cyclopentanone was obtained in 82% yield (Table 1). Since the cyclization reaction proceeds smoothly, side reactions such as formal reduction to 4-pentenal and other side reactions are suppressed. Although the 4-pentenoyl radical *2* ($n=2$, Scheme 2) could undergo cyclization to form four- and five-membered cyclic ketones, cyclopentanone was nevertheless obtained only because the five-membered ring is thermodynamically

Digitized by Google

more stable than cyclobutanone and also due to the greater stability of the secondary cyclopentyl radical than the primary cyclobutylmethylene radical.

ii. 5-Hexenoyl chloride. 5-Hexenoyl radical 2 ($n=3$, Scheme 2), generated by the TBTH reduction of 5-hexenoyl chloride, undergoes cyclization to cyclohexanone and 2-methylcyclopentanone in a ratio of 4:1 with total yield of cyclization products of 43% (Table 1).

Unsubstituted 5-hexenyl radicals predominantly cyclize contrathermodynamically giving preferentially a five-membered ring[3,4,9], while the 5-hexenyl radical, having an electron-withdrawing substituent in α-position (*14*, R=CN, R'=COOEt, Scheme 3), predominantly closes the six-membered ring[9]. From these observations the general course of cyclization of 5-hexenyl radicals proceeds in such a



Scheme 3

way that the more electrophilic alkyl radical (*14*, R=CN, R'=COOEt) closes the cyclohexane rather than cyclopentane ring, while the less electrophilic radical *14* (R = R' = H, Scheme 3) preferentially cyclizes to the five-membered ring[9,10].

In our case the acyl radical 2, generated by acyl chloride reduction by TBTH, has high electrophilic properties thus more resembling Julia's alkyl radical (*14*, R = CN, R' = COOEt, Scheme 3) with electron-withdrawing substituents attached to the radicalic carbon, and preferentially closes the cyclohexanone ring. The acyl radical 2 (scheme 4) which has low SOMO energy and highly electrophilic properties attacks the HOMO of the olefinic π-bond in such a way that it forms a more stable six-membered ring and generates the more stable secondary radical *16*. In order to make a new carbon-carbon bond and close the ring, radicalic SOMO and olefinic π-orbitals must be in such a stereochemical relationship which favours interaction of SOMO with a lobe of the π-orbital belonging to the ε-carbon atom (5-*exo*) generating thus the more stable secondary radical *16* (Scheme 4). Interaction of the acyl radical 2 with the olefinic δ-carbon atom is less probable because the conformational factors governing in the transition state are unfavourable and also due to lower stability of the primary alkyl radical *17* than radical *16* on the cyclohexanone ring (Scheme 4).



Scheme 4

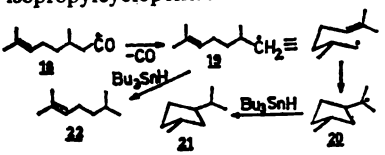
The radicalic cyclization of an olefinic double bond in 5-position are [illegible] by competing reduction by hydrogen abstraction of aldehydic [illegible] the cyclization reaction and only cyclohexanone [illegible]

[illegible] the cyclization products in the reaction of 5-hexenoyl chloride [illegible] as a product of simple reduction (eq. 8) and 5-hexenyl-5-[illegible] of intermolecular addition of the acyl radical onto the [illegible] (eqs 9 and 10, Scheme 2) were also obtained.

Digitized by Google

iii. 6-Heptenoyl chlorides. Unsaturated acyl chlorides possessing an olefinic double bond in the 6-position, in the reaction with TBTH, also undergo cyclization affording the corresponding cyclohexanones as main cyclization products. Thus, 6-heptenoyl chloride yields 2-methylcyclohexanone and cycloheptanone, while citronelloyl chloride gives menthone in satisfactory yield (Table 1, Scheme 2, $n=4$). At these two substrates there are also two possibilities for intramolecular cyclization of intermediary acyl radicals to form six- and seven-membered cyclic ketones, however only the 6-heptenoyl radical yielded two cyclic products: 2-methylcyclohexanone and cycloheptanone in a ratio of 6:1. Since acyl radicals arisen from 6-heptenoyl chloride and citronelloyl chloride, by cyclization generate primary and tertiary alkyl radicals respectively, we believe that thermodynamical and conformational factors, in both cases, determine the course of cyclization of acyl radicals.

From the reaction mixture obtained in the reaction of citronelloyl chloride with TBTH, 1-methyl-3-isopropylcyclopentane *21* and 2,6-dimethyl-2-heptene *22* were isolated (Table 1, Scheme 5). These hydrocarbons were formed by decarbonylation of the acyl radical *18* with generation of the 2,6-dimethyl-5-heptenyl radical *19* which undergoes either cyclization thus forming the tertiary dimethylcyclopentyl carbon radical *20*, or it reacts with TBTH giving 2,6-dimethyl-2-heptene 22 (Scheme 5). Radical *20* is stabilized by hydrogen abstraction from TBTH and yields 2-methyl-3-isopropylcyclopentane *21*.



Scheme 5

II. Alkynoyl chlorides

Since alkenoyl chlorides possessing an olefinic bond in positions 4, 5 or 6 yielded cyclic ketones by treatment with TBTH, it was of interest to investigate whether acyl chlorides, having an acetylenic triple bond in 4, 5 or 6-positions,

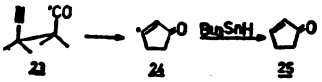
Table 2. The Reduction of Acetylenic Acyl Chlorides with Tri-n-butyltin Hydride. Products and their Yields (%)

Acetylenic Acyl Chlorides	Cyclization Products	Side Products
≡—COC	(3-4)	High boiling point products (80)
≡—COCl	(24)	" (60)
≡—COCl	(17) (14)	" (55)

Digitized by Google

close the ring producing conjugated cyclic ketones under the same reduction condition. It was found that acyl radicals derived from an acetylenic acyl chloride undergo the intramolecular addition onto the acetylenic bond yielding unsaturated cyclic ketones, but the extent of this cyclization reaction is lower than in the series of alkenoyl chlorides, and varies with the location of the triple bond in respect to the radicalic centre (Table 2).

i. 4-Pentynoyl chloride. In the reaction of 4-pentynoyl chloride with TBTH 2-cyclopentenone was obtained in very poor yield (Table 2). In order to cyclize 4-pentynoyl radical *23* (Scheme 6) has to be in such a conformation permitting an interaction with the acetylenic bond in the 4-position. Preferable conformation for intramolecular addition should be when the radicalic centre and the acetylenic bond are in an eclipsing relationship. However, due to the linearity of the acetylenic group, structural and geometrical requirements necessary for an intramolecular addition reaction are not favourable, and they considerably reflect on the extent of the cyclization process. By intramolecular addition of the acyl radical on the acetylenic bond, the corresponding vinyl radical *24* is generated and is followed by hydrogen abstraction from TBTH producing conjugated cyclopentenone *25* (Scheme 6).



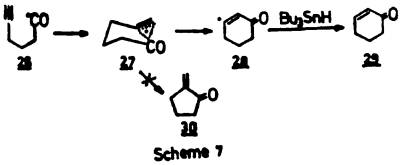
23 24 25

Scheme 6

The main products in this reaction are high boiling point products which were not fully characterized, but on the basis of ir and nmr spectra and elemental analysis of the oily residue, the carbonyl group, vinyl protons and organotin compounds were present in the mixture and we believe that intermolecular addition of an acyl radical on the acetylenic bond takes place and polymeric material was obtained. Organotin compounds could be formed by addition of the tri-*n*-butyltin radical on the acetylenic group.

ii. 5-Hexynoyl chloride. The acyl radical possessing a terminal acetylenic bond in the 5-position, such as 5-hexynoyl chloride, is converted in moderate yield to the six-membered conjugated cyclic ketone when treated with TBTH. As it was described above, 5-hexenoylc hloride resulted in cyclohexanone and 2-methylcyclopentanone in a ratio of 5:1 (Table 1, Scheme 4) and the 5-hexenyl radical gave cyclohexane and methylcyclopentane in a ratio of 1:90, and we expected to obtain 2-cyclohexenone and 2-methylenecyclopentanone. However, cyclization of the 5-hexynoyl radical *26* (Scheme 7) to the vinyl radical at 2-methylenecyclopentanone *30* does not take place because of a great difference in the thermodynamic stability between 2-cyclohexenone *29* and the cyclopentanone ring possessing an exocyclic methylene group in an α-position *30*, and also due to a more favourable conformational relationship for intramolecular addition of an acyl radical onto the terminal carbon atom of the acetylenic triple bond. By inspection of Dreiding models it can be seen that SOMO of the acyl radical *26* can be symmetrically oriented towards the acetylenic π-orbitals, thus allowing some three-centered radicalic transition state *27*. From this transition state the vinyl radical *28* with a more stable six-membered ring is developed.

Digitized by Google

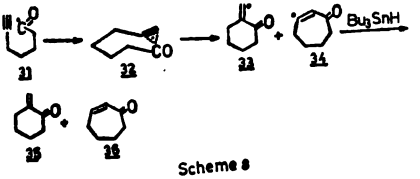


Scheme 7

In addition to the cyclization product some high boiling point products were also obtained. We believe, on the basis of ir and nmr spectra and elemental analysis, that these products resulted from intermolecular addition of an acyl radical or a tri-*n*-butyltin radical onto the acetylenic bond.

iii. 6-Heptynoyl chloride. Acetylenic acyl chloride having a triple bond in 6-position, such as 6-heptynoyl chloride, in the reaction with TBTH yielded a mixture of two unsaturated cyclic ketones: 2-cycloheptenone *36* and 2-methylenecyclohexanone *35* (Table 2, Scheme 8).

Formation of the six- and seven-membered conjugated cyclic ketones can be explained as follows. By interaction of SOMO of the acyl radical *31* with sp-orbitals a three-centered radicalic transition state *32* is formed. From this transition state ring closure with formation of a new carbon-carbon- single bond between the acyl carbon and terminal or non-terminal acetylenic carbon atoms takes place in a ratio of 2:3, generating thus the cyclic vinyl radicals *33* and *34* (Scheme 8). Certain preferentiality for six-membered ring closure probalbly originates from stereochemical circumstances governing in the transition state in which the developing of a new π-orbital and SOMO of vinyl radical *33* is favourable in comparison to the intermediary radical *34* on the cycloheptenone ring. In the termination step vinyl radicals *33* and *34* abstract a hydrogen atom from TBTH giving thus the



Scheme 8

conjugated cyclic ketones *35* and *36*, respectiviely. The rest of products in the reaction of 6-heptynoyl chloride with TBTH were formed by addition of an acyl radical and a tributyltin radical on the acetylenic bond.

EXPERIMENTAL

Boiling points are uncorrected. Glc analyses and preparative separations were carried on Varian 1400 and 90-P-3 instruments equipped with columns of 10% Carbowax 20M and 25% XE-60 on Chromosorb P (2m × 2 mm, 2 m × 6 mm). Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer instrument Model 337 (as film or CCl_4 solutions). Nmr spectra were recorded on Varian A-60A instrument using CCl_4 solutions and TMS as internal standard (chemical shifts are reported in ppm units). Mass spectra were performed on a Varian-Atlas CH-4 spectrometer. All solvents employed in preparations and reactions were carefully purified before use.

Tri-*n*-butyltin hydride was prepared by treatment of tri-*n*-butyltin chloride with an equimolar amount of lithiumaluminium hydride in ether as solvent. After removing of the solvent tri-*n*-butyltin hydride was distilled under reduced pressure and collected a fraction at 82°/67 Pa (yield 80%)[4].

Digitized by Google

Preparation of acyl chlorides. 4-Pentenoic, 5-hexenoic and 6-heptenoic acids were prepared by alkylation of diethyl malonate with appropriate alkenyl halides[14], while 6-heptynoic acid was prepared by alkylation of diethyl malonate with 4-pentynyl mesylate[15], followed with decarbetoxylation of esters[16] or decarboxylation of acids[17]. Citronelloic acid was made by oxidation of citronellal with potassium permanganate, while 4-pentynoic acid was prepared from 4-pentynol by oxidation with potassium permanganate. 5-Hexynoic acid was made from 4-pentynyl mesylate by cyanation and followed by hydrolysis of 4-pentynyl cyanide[18].

Acyl chlorides were prepared by treatment of the corresponding acid with tionyl chloride[14]. After removing of the excess of tionyl chloride, acyl chlorides were distilled under reduced pressure and purity was checked by ir and nmr spectra.

General procedure for reduction of acyl chlorides with tri-n-butyltin hydride (TBTH). Into the three necked flask equipped by condenser, additional funnel, inlet tube for nitrogen and magnetical stirrer were placed 0.03 mol of TBTH, 50 ml of dry benzene and 10 mg of azoisobutironitrile (AIBN). Nitrogen was passed and the mixture was heated to boiling and acyl chloride (0.025 mol) dropwise was added. The reaction mixture was refluxed under nitrogen until acyl chloride was completely consumed (3–6 h). Water was added and extracted by ether, extracts were washed with sodium bicarbonate solution and dried over anh. magnesium sulphate. After removing of solvents the oily residue contained reaction products and tri-*n*-butyltin chloride which were separated by fractional distillation under reduced pressure. The reaction products were separated by preparative glc and characterized by spectroscopic methods or by preparation of derivatives.

I. Reaction of olefinic acyl chlorides with TBTH

i. Reaction of 4-pentenoyl chloride. To the boiling solution of TBTH (2.9 g, 0.01 mol) and 10 mg of AIBN in 50 ml of benzene was added 1.2 g (0.01 mol) of 4-pentenoyl chloride (b. p. 127–129°). The reaction mixture was refluxed during 3 h with stirring under nitrogen. After distillation the reaction mixture was analysed by glc and following products were identified: cyclopentanone (82%) (by comparing of the ir and nmr spectra and retention time with authentic sample; 2,4-dintrophenylhydrazone, m. p. 146°) and 4-pentenyl-4-pentenoate (4%) [(Ir: 1740 cm^{-1} (C=O), 1170 cm^{-1} (C–O) and 1650 cm^{-1} (vinyl terminal); Nmr: δ=1.5–2.10 (m 6H), δ=3.8 (2H), δ=4.9 (4H) and δ=5.5 (2H)].

ii. Resction of 5-hexenoyl chloride. The solution of 7.2 g (0.025 mol) of TBTH and 10 mg of AIBN in 60 ml of benzene was heated to boil, N_2 was passed and 2.65 g (0.02 mol) of 5-hexenoyl chloride was added during 15 min. The mixture was refluxed for 5 h with stirring. The reaction mixture was worked up as described above and following compounds were isolated by glc and characterized: cyclohexanone (36%) (2,4-dinitrophenylhydrazone, m. p. 160°), 2-methylcylopentanone (7%) (Ir and nmr spectra were in full agreement with authentic samples), 5-hexenyl-5-hexenoate (7%) [Ir: 1740 cm^{-1} (C=O), 1175 cm^{-1} (C–O) and 1650 cm^{-1} terminal vinyl); Nmr: δ=1,4–2.15 (12H), δ=3.9 (2H) and δ=4.9–5.4 (6H)], and 5-hexenal (2%) was not isolated but had same retention time as an independently prepared compound.

iii. Reaction of 6-heptenoyl chloride. 6-Heptenoyl chloride (2.0 g, 0.016 mol) was added to the solution of 5.8 g (0.02 mol) of TBTH and 5 mg of AIBN in 40 ml of benzene. The reaction mixture was refluxed with stirring under N_2 during 3 h. From the mixture were isolated: 2-methylcyclohexanone (35%) [Ir: 1745 cm^{-1} (C=O), 1380 cm^{-1} (C–CH_3); Nmr: δ=1.07 (d 3H, CH–CH_3), δ=1.9 (m 6H, $(CH_2)_3$), δ=2.08 (m 3H, CH–CO and CH_2CO)], cycloheptanone (6%) (Ir and nmr spectra were in full agreement with a commercial product), 6-heptenal (7%) [Ir: 1720 cm^{-1} (C=O), 1640 cm^{-1} (terminal vinyl); Nmr: δ=1.2–2.4 (m 8H), δ=4.95–5.35 (3H) and δ=9.65 (1H)] and 6-heptenyl-6-heptenoate (9%) [Ir: 1745 cm^{-1} (C=O), 1650 cm^{-1} (terminal vinyl) and 1160 cm^{-1} (C–O); Nmr: δ=1.30–2.20 (16H), δ=3.80 (2H) and δ=4.90–5.30 (6H)].

iv. Reaction of citronelloyl chloride. To the refluxing solution of 7.3 g (0.025 mol) of TBTH, and 10 mg of AIBN in 50 ml of benzene was added 3.7 g (0.02 mol) of citronelloyl chloride under N_2 and with stirring of the reaction mixture. Refluxing of the mixture was continued after addition of acyl chloride for additional 6 h. From the reaction mixture were isolated following products: 2,6-dimethyl-2-heptene (6%) [glc-ms analysis: *m/e* 126 (molecular), 83 and 69], 1-methyl-3-isopropylcyclopentane (8%) [glc-ms analysis: *m/e* 126 (molecular), 111, 83 and 66], citronellal (14%) (2,4-dinitrophenylhydrazone, m. p. 77° and same retention time as a commercial product), menthone (43%) (2,4-dinitrophenylhydrazone, m. p. 145° and ir and nmr spectra were in full agreement with those of authentic sample) and some high boiling point material up to 100%.

Digitized by Google

II. Reaction of acetylenic acyl chlorides with TBTH

i. Reaction of 4-pentynoyl chloride. To the heated solution of 7.3 g (0.025 mol) of TBTH, 10 mg of AIBN in 50 ml of benzene was added 2.32 g (0.02 mol) of 4-pentynoyl chloride and reaction mixture was heated to reflux with stirring for 5.5 h while N_2 was passed through the mixture. The reaction mixture was worked up as described above and by glc only 2-cyclopentenone (4%) was isolated [Ir: 1670 cm^{-1} (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C stretch.); Nmr: δ=2.2–2.4 (m 4H), δ=6.0–6.4 (2H vinyl)]; high boiling point residue contained olefinic double bonds and carbonyl groups (Ir and nmr) for which we believe are polymeric compounds and tri-*n*-butylvinyl-tin compounds.

ii. Reaction of 5-hexynoyl chloride. Through the TBTH (8.75 g, 0.03 mol) solution in 100 ml of benzene nitrogen was passed and heated to reflux. To the boiled solution 10 mg of AIBN and then 3.02 g (0.025 mol of 5-hexynoyl chloride were added. From the reaction mixture by glc 2-cyclohexenone (24%) was isolated [Ir 1670 cm^{-1} (C=O) and 1610 cm^{-1} (C=C stretch.); Nmr: δ=1.4–2.3 (m 6H) and δ=5.8–6.2 (2H)] and high boiling point products which possess carbonyl groups and olefinic bonds, and tri-*n*-butylvinyltin compounds.

iii. Reaction of 6-heptynoyl chloride. To the boiling solution of 5.8 g (0.02 mol) of TBTH and 10 mg of AIBN in 60 ml of benzene 2.1 g (0.014 mol) of 6-heptynoyl chloride was added under N_2. The mixture was refluxed with stirring for 4 h. By preparative glc were isolated 2-methylenecyclohexanone (18%) [Ir: 1670 cm^{-1} (C=O), 1657 cm^{-1} (C=C) and 1420 cm^{-1} ($C=CH_2$); Nmr: δ=1.5–2.2 (m 8H) and δ=5.4–5.9 (2H)] and 2-cycloheptenone (13%) [Ir: 1690 cm^{-1} (C=O), 1630 cm^{-1} (C=C); Nmr: δ=1.5–2.15 (8H) and δ=5.4–5.8 (2H)]. In addition to these cyclization products the mixture contained some high boiling point compounds which were not fully characterized.

ИЗВОД

ЦИКЛИЗАЦИЈА ОЛЕФИНСКИХ И АЦЕТИЛЕНСКИХ АЦИЛ ХЛОРИДА ПОМОЋУ ТРИ-*n*-БУТИЛКАЛАЈ ХИДРИДА

ЖИВОРАД ЧЕКОВИЋ, МИЛУТИН ЦВЕТКОВИЋ и ГОРДАНА ЂОКИЋ

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

Редукцијом олефинских ацил хлорида који имају двогубу везу у положају 4, 5 или 6, помоћу три-*n*-бутилкалај хидрида врши се циклизација и добивају се одговарајући циклични кетони у приносима од 40 до 82%. Степен интрамолекулске адиције интермедијерног ацил радикала зависи од структурних и стереохемијских међусобних односа радикалског центра и олефинске везе. Алкиноил хлориди у којима угљеникових атома, у реакцији с три-*n*-бутилкалај хидридом, дају одговарајуће конјуговане цикличне кетоне у ниским до умереним приносима. Поред цикличних кетона добивени су, за овај тип реакције, и други типични ациклични производи. Дискутовани су и механизми ових слободно-радикалских ланчаних реакција.

(Примљено 3. априла 1981)

REFERENCES

1. H. G. Kuivila, E. J. Walsh, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 571 (1966); E. J. Walsh, Jr., H. G. Kuivila, *Ibid.* **88**, 576 (1966)
2. E. J. Kupchik, R. J. Kiesel, *J. Org. Chem.*, **29**, 3690 (1964); **31**, 456 (1966)
3. L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1833, 4970 (1966)
4. H. G. Kuivila, *Synthesis*, 499 (1970)
5. C. Walling, J. H. Cooley, A. A. Ponaras, E. J. Racah, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5361 (1966); C. Walling, A. Cioffari, *Ibid.* **94**, 6059, 6064 (1972)
6. A. L. J. Beckwith, I. A. Blair, G. Phillipou, *Tetrahedron Letters*, 2251 (1974); *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1613 (1974)

Digitized by Google

7. D. L. Struble, A. L. J. Beckwith, G. E. Gream, *Tetrahedron* Letters, 3071 (1968); A. L. J. Beckwith, G. E. Gream, D. L. Struble, *Austral. J. Chem.*, **25**, 1081 (1972); M. Julia, C. Descoins, M. Baillarge, B. Jacquet, D. Ugnen, F. A. Groeger, *Tetrahedron*, **31**, 1737 (1975)
8. J. K. Crandal, D. J. Keyton, *Tetrahedron Letters*, 1653 (1969)
9. C. Walling, M. S. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2262 (1964); R. C. Lamb, P. W. Ayers, M. K. Toney, *Ibid.*, **85**, 3483 (1963); A. L. J. Beckwith, G. E. Gream, *Tetrahedron Letters*, 4795 (1970); M. Julia, M. Maumy, *Bull. Soc. Chim. France*, 434 (1966); M. Julia, J.-M. Surzur. L. Katz, *Ibid.*, 1109 (1964); and M. Julia, M. Maumy, *Ibid.*, 2415, 2427 (1969)
10. M. Julia, *Pure Appl. Chem.*, **15**, 167 (1967); *Accounts Chem. Res.*, **4**, 386 (1971); A. L. J Beckwith, *„Essays in Free Radical Chemistry"*, Chemical Society Special Publications, No 24 London 1970, p. 239; J. W. Wilt, in *„Free Radicals"*, Ed. by J. K. Kochi, Wiley-Interscience, New York, Vol. 1. Ch. 8 1973; A. L. J. Beckwith, *Colloq. Intern. CNRS*, **278**, 373 (1978)
11. Ž. Čeković, *Tetrahedron Letters*, 749 (1972)
12. E. J. Walsh, Jr., J. M. Messinger II, D. A. Grundoski, C. A. Allchin, *Tetrahedron Letters*, **21**, 4409 (1980)
13. J.-C. Chottard, M. Julia, *Bull. Soc. Chim. France*, 3700 (1968)
14. P. Gaubert, R. P. Linstead, H. N. Radon, *J. Chem. Soc.* II, 1971 (1937)
15. W. Braker, E. J. Pribyl, J. H. Wotiz, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 866 (1947)
16. A. P. Krapcho, H. J. Lovey, *Tetrahedron Letters*, 957 (1973)
17. G. Eglinton, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 3052 (1253)
18. B. A. Pawson, H. C. Cheung, S. Gurbaxani, G. Sancy, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 336 (1970); M. S. Newman, J. H. Wotiz, *Ibid.*, **71**, 1291 (1947).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (6) 247–252 (1981)

GHDB-731

547.59

Original scientific paper

STEREOCHEMICAL ASPECTS OF REDUCTION AND SUBSEQUENT EPOXIDATION OF CONFORMATIONALLY BIASED 4-*t*-BUTYL-CYCLOHEX-2-EN-1-ONE

MILUTIN STEFANOVIĆ, IVANA ALJANČIĆ-ŠOLAJA and BOGDAN ŠOLAJA

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

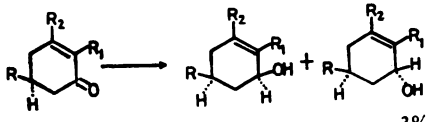
(Received 22 January 1981)

Conformationally biased 4-*t*-butyl-cyclohex-2-en-1-one was reduced with DIBAH in argon atmosphere and a mixture of epimeric allylic alcohols was obtained. Subsequently the mixture was epoxidized by addition of DIBAH and molecular oxygen and the resulting epimeric epoxy-alcohols reflected the stereospecfity of the DIBAH/oxygen epoxidation reaction.

Recently, we have reported[1] that one-pot reduction and epoxidation of α,β-unsaturated steroidal ketones with diisobutylaluminium hydride (DIBAH) and oxygen produced epimeric α,β-epoxy-alcohols. The ketones were reduced stereoselectively with DIBAH to the corresponding allylic alcohols (3β-allylic alcohols* were obtained predominantly) which were epoxidized stereospecifically with DIBAH and oxygen. Our investigations have been carried out on the model substance cyclohexenone[2] and now on a conformationally biased system, 4-*t*-butyl-cyclohex-2-en-1-one.

In the prediction or interpretation of the steric course of the reduction of substituted cyclohex-2-en-1-one various possible conformations have to be taken into account and their transition states[3].

Thus, 5-substituted cyclohex-2-en-1-ones give upon reduction with $LiAlH_4$ the *cis* isomer predominantly (Fig. 1).



			ref.
1. R = $-C(CH_3)_3$, $R_1 = R_2 = H$	97%	3%	4
2. R = $-CH(CH_3)_2$, $R_1 = -CH_3$, $R_2 = H$	major	minor	5
3. R = $(CH_3)C=CH_2$, $R_1 = -CH_3$, $R_2 = H$	major	minor	6

Fig. 1

Among the several possible conformations, the half-chair form I (Fig. 2) is predominant because it fulfills the demands for the formation of a primary complex with little conformational changes of the starting enone and conservation of the orbital overlapping up to the primary conformation of the final product[2].

* The 20-keto group was exclusively reduced to the 20 β (R)-hydroxy group[1]

Digitized by Google

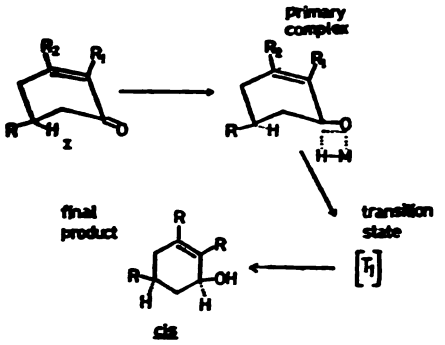
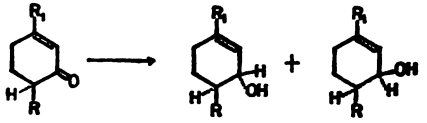


Fig. 2

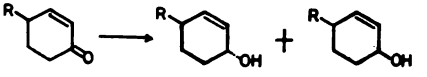
The kinetic reduction of 6-substituted cyclohex-2-en-1-ones give the *trans* isomer as the main product (Fig. 3).



			ref.
1. $R_1 = -CH_3$ $R = -CH(CH_3)_2$	64%	36%	7
2. $R_1 = H$ $R = -CH_2CH_2CH = CH_2$	major	minor	8
3. $R_1 = -CH_3$, $R = -CH_2CH_2CH = CH_2$	major	minor	9

Fig. 3

In the kinetic reduction of 4-subtituted-cyclohex-2-en-1-one the major product is the *trans* isomer (Fig. 4).



			ref.
1. $R = -CH(CH_3)_2$	75%	25%	7
2. $R = -C(CH_3)_3$	90%	10%	10

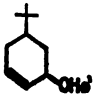
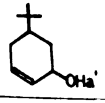
Fig. 4

The isomeric allylic alcohols which are formed in the stereoselective reduction with classical hydrides ($LiAlH_4$, $NaBH_4$) or recently by the use of rare earth halides[11], 9-borabicyclo-[3.3.1]nonane (9-BBN)[12], borane-methyl sulphide (BMS)[13] and diisobutylaluminium hydride (DIBAH)[14,15], are suitable for stereospecific epoxidation. The hydroxyl group in the allylic position exhibits the strong preference for *syn* epoxidation[13] to the functional group. In the conformationally biased systems[17], like 5-*t*-butyl-cyclohex-2-en-1-one, the pseudoequatorial hydroxyl group shows greater stereoselectivity[4,18] than the pseudoaxial in epoxidations with peracids. On the contrary, epoxidation carried out with *t*-butyl-hydroperoxide catalysed by vanadyl acetylacetonate [$VO(acac)_2$] shows reversed stereoselectivity[11,20],

Digitized by Google

i.e. the pseudoaxial hydroxyl group favours a greater amount of *syn* epoxy-alcohol (Table I).

TABLE I

Substrate	*t*-BuOOH/VO(acac)$_2$ enone[a]	*t*-BuOOH/VO(acac)$_2$ epoxy alcohol			MCPBA enone[a]	MCPBA epoxy alcohol		
	yield%	yield%	*syn*	*anti*	yield%	yield%	*syn*	*anti*
	74	19	93	7	0.5	92	98 96[b]	2 4[b]
	15	83	99.1	0.1	3	89	90 84[b]	10 16[b]

[a]ref. 4. [b]A certain amount of enone is formed during epoxidation either with peracids or the vanadium complex.

The proposed transition state geometries for both epoxidations are shown in Fig. 5.



for peroxyacid epoxidation — for vanadium epoxidation

Fig. 5

The hypothetic model II (Fig. 5) is well suited for hydrogen bonding between the hydroxyl and peroxy oxygen, while III allows the coordination of vanadium with peroxy oxygen[21,22]. A similar steric course for epoxidation with organoaluminium peroxides is proposed[23].

4-*t*-Butyl-cyclohex-2-en-1-one (IV, Fig. 6) was reduced with DIBAH in an argon atmosphere at — 15° to the mixture of epimeric allylic alcohols which were further transformed to epimeric epoxy-alcohols by bubbling of dry oxygen through the reaction mixture.

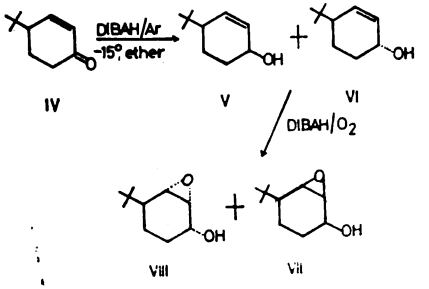


Fig. 6

Digitized by Google

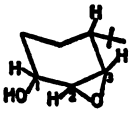
The formation of *syn* epoxy-alcohols confirmed the stereospecificity of epoxidation by DIBAH and oxygen and the relative proportion (VII:VIII=35:64) was in accordance with stereoelectronic demands of the predicted transition state[1] (Fig. 7) which favoured the formation of the isomer with a pseudoequatorial *t*-butyl

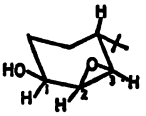


Fig. 7

group and *trans* orientation of the donor-acceptor complex between the alkoxide oxygen and tetraisobutylaluminium peroxide. ^{1}H nmr spectra of allylic alcohols V and VI were in good agreement with the reference data[24]. The coupling constants of oxirane protons were determined by the aim of the Karplus diagram modified for epoxides[25]. The approximate values of the dihedral angles and the corresponding coupling constants are given in Fig. 8.

Also, peroxyacid epoxidation of epimeric allylic alcohols (V and VI) gave after glc the same epoxy-alcohols (VII and VIII).





$\theta\ H_1-C_1-C_2-H_2 \approx 30°$, $J \approx 4$ Hz
$\theta\ H_2-C_2-C_3-H_3 \approx 0°$, $J \approx 4$ Hz
$\theta\ H_3-C_3-C_4-H_4 \approx 45°$, $J \approx 2.8$ Hz

$\theta\ H_1-C_1-C_2-H_2 \approx 50°$, $J \approx 2$ Hz
$\theta\ H_2-C_2-C_3-H_3 \approx 0°$, $J \approx 5$ Hz
$\theta\ 2H_3-C_3-C_4-H_4 \approx 100°$, $J \approx 0$ Hz

Fig. 8

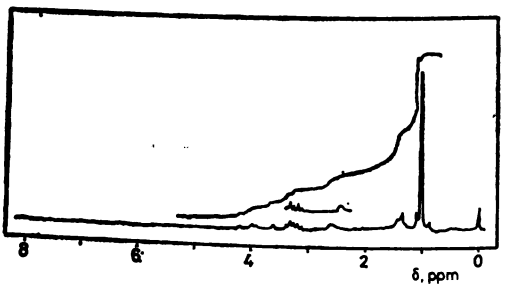


Fig. 9 — ^{1}H nmr spectrum of *c*-4-*t*-butyl-*c*-2,3-epoxy-cyclohex-*r*-1-ol (IV)

Digitized by Google

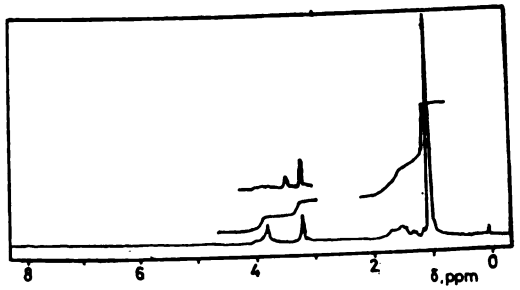


Fig. 10 – ^{1}H nmr spectrum of *t*-4-*t*-butyl-*c*-2,3-epoxy-cyclohex-*r*-1-ol (V)

EXPERIMENTAL

Melting points were taken on a Boëtius PHMK 05 apparatus and were corrected. Ir spectra were recorded (CCl_4 solution) on a Perkin-Elmer spectruophotometer, model 337. ^{1}H nmr. spectra were recorded on a Varian A-60-A spectrometer in CCl_4 using tetramethyl silane as internal standard. Chemical shifts are experessed in terms of δ(ppm) values and coupling constants (*J*) in Hz. Thin-layer chromatography was performed on silicagel G, type 60. Gas chromatographic separations were performed on a Varian 920 apparatus, Carbowax 20-M column. In all reactions a 15% solution of diisobutylaluminium hydride (DIBAH) in toulene (Texas Alkyls) was used.

4-t-butyl-cyclohex-2-en-1-one (*IV*) was reduced and epoxidized according to the general procedure[1]. The aluminiumalkoxy complex was destroyed with methanol and water. After isolation and g.l.c. separation the following products were obtained:

c-4t-butyl-cyclohex-2-en-r-1-ol (*V*), 5%, mp. 49 – 50°, lit. mp. 44 – 49°[24], 53 – 54°[10], I.r.: 3620, 2960, 1180, 1050, ^{1}H n.m.r. (CCl_4) :δ0.93 (9H,s, – $C(CH_3)_3$), 1.26 – 2.05(5H,m.b., C – 4, C – 5, C – 6), 4.07(1H_{eq},m.b., C – 1), 5.93(2H,d,*J* 1.8 Hz, C – 2, C – 3).

t-4-t-butyl-cyclohex-2-en-r-1-ol (*VI*), 45%, mp. 33 – 34°, lit mp. 31 – 32°[24], 38 – 340°[10], I.r.: 3620, 2960, 1680, 1050, 880, ^{1}H n.m.r.(CCl_4) :δ 0.88(9H,s,- $C(CH_3)_3$) 1.2 – 2.3(5H,m.b., C – 4, C – 5, C – 6), 4.13(1H_{ax},m, C – 1), 5.80(2H,s, C – 2, C – 3).

c-4-t-butyl-c-2,3-epoxy-cyclohex-r-1-ol (*VII*), 18%, I.r.: 3575, 3550, 2960, 1245, 1060, 840, ^{1}H n.m.r. (CCl_4) :δ 1.01(9H,s, – $C(CH_3)_3$), 1.20 – 1.63(5H,m.b., C – 4, C – 5, C – 6,), 3.15 (1H,d,$J_{2,3}$=5 Hz,$J_{3,4}$= 2.8 Hz, (C – 3), 3.31(1H,dd,$J_{2,3}$=5 Hz,$J_{1,2}$= 4 Hz, C – 2), 3.95(1H_{eq}, m C – 1), MS(*m/e*): M^+ 170.

t-4-t-butyl-c-2,3-epoxy-cyclohex-r-1-ol (*VIII*), 32%, mp. 30.5°, lit. mp. 34 – 35°[26], I.r.: 3400, 1065, 860, ^{1}H n.m.r. (CCl_4) :δ 1.01 (9H,s, – $C(CH_3)_3$), 1.20 – 1.82(5H,m.b., C – 4, C – 5, C – 6) 3.18(2H,dd, $J_{1,2}$=1.5 Hz,$J_{2,3}$=5 Hz,$J_{3,4}$=0 Hz, C – 2, C – 3), 3.80(1H_{ax},m.b., C – 1), MS(*m/e*): M^+170.

*

Acknowledgement. The autors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Research Fund for financial support.

ИЗВОД

СТЕРЕОХЕМИЈСКИ АСПЕКТИ РЕДУКЦИЈЕ И ЕПОКСИДАЦИЈЕ КОНФОРМАЦИОНО ФИКСИРАНОГ 4-t-БУТИЛ-ЦИКЛОХЕКС-2-ЕН-1-ОНА

МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ, ИВАНА АЊАНЧИЋ-ШОЛАЈА и БОГДАН ШОЛАЈА

Хемијски институт, Природно-математички факултет Универзитета у Београду, п. пр. 550, 11001 *Београд*

Редукцијом конформационо фиксираног 4-t-бутил-циклохекс-2-ен-1-она помоћу DIBAH-а настаје смеса епимерних алилних алкохола, који при даљем додавању DIBAH-а и провођењу кисеоника дају стереоспецифично епимерне епокси-алкохоле.

(Примљено 22. јануара 1981)

Digitized by Google

REFERENCES

1. M. Stefanović, B. Šolaja, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 97 (1978)
2. I. Aljančić-Šolaja, M. Bralović, B. Šolaja, M. Stefanović, *Ibid.*, **44**, 671 (1979)
3. E. Toromanoff „*Topics in Stereochemistry*". Vol. 2, Wiley-Interscience, NewYork 1967, p, 157
4. P. Chamberlain, M. L. Roberts, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc.* (*B*), 1374 (1970)
5. A. S. Hallsworth, H. B. Henbest, T. H. Wrigley, *J. Chem. Soc.*, 1957 (1969)
6. R. H. Reitsema, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1996 (1953)
7. A. K. Macbeth, J. S. Shanon, *J. Chem. Soc.*, 2852 (1952)
8. W. S. Johnson, W. H. Lunn, K. Fitzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1972 (1964)
9. W. S. Johnson, P. J. Neustaedter, K. K. Schmiegel, *Ibid.*, **87**, 5148 (1965)
10. P. L. Barili, G. Bellucci, G. Berti, M. Golfarini, F. Marioni, V. Scartoni, *Gazz. Chim. Ital.*, **104**, 107 (1974)
11. J. L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2226 (1978)
12. S. Krishnamurthy, H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **42**, 1197 (1977)
13. E. Mincone, *Ibic..*, **43**, 1829 (1978)
14. E. Wintérfeldt, *Synthesis*, 617 (1975)
15. K. E. Wilson, R. T. Seidner, S. Masamune, *Chem. Comm.*, 213 (1970)
16. G. Berti, „*Topics in Stereochemistry*", Vol. 7, Wiley-Interscience, New York 1973, p. 130
17. E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal and G. A. Morrison, „*Conformational Analysis*", J. Wiley and Sons, Inc. ,New York 1967, p. 71
18. P. Chautemps, J. L. Pierre, *Tetrahedron*, **32**, 549 (1975)
19. R. B. Dehnel, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **4**, 953 (1979)
20. T. Itoh, K. Jitsukawa, K. Kaneda, S. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 159 (1979)
21. A. O. Chong, K. Sharples, *J. Org. Chem.*, **42**, 1587 (1977)
22. M. N. Sheng, J. G. Zajaceg, *Ibid.*, **35**, 1839 (1970)
23. K. Takai, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Letters*, **21**, 1657 (1980)
24. E. Dunkelblum, R. Levene, J. Klein, *Tetrahedron*, **28**, 1009 (1972)
25. K. Tori, T. Komeno, T. Nikagawa, *J. Org. Chem.*, **29**, 1136 (1964)
26. G. Bellucci, R. Bianchini, G. Ingrosso, E. Mastrorilli, *Gazz. Chim. Ital.*, **108**, 643 (1978).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (6) 253 – 261 (1981)

GHDB-732

547.92

Original scientific paper

LEAD TETRAACETATE OXIDATIONS OF SOME Δ^7-UNSATURATED 5α-HYDROXY STEROIDS

MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ*, LJUBINKA LORENC, VLADIMIR PAVLOVIĆ and MILAN DABOVIĆ

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

and

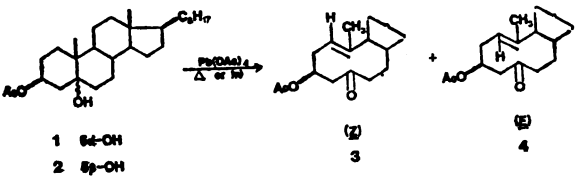
GORDANA PAVLOVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Stomatology, University of Belgrade, Belgrade

(Received 8 April 1981)

The lead tetraacetate oxidation of 5α-cholest-7-ene-3β,5-diol 3-acetate and 5α-cholest-7-ene-3β,5,6α-triol 3,6-diacetate results, in the first case, in allylic acetoxylation [at C(6) and C(9α)] and in $\Delta^{9(11)}$-dehydrogenation, and, in the second case, in oxidative fragmentation of the C(5)-C(6) bond, contrary to the Δ^7-saturated analogues, which under similar reaction conditions undergo oxidative (C5)-C(10) fragmentation. The observed differences in reactivity in the lead tetraacetate oxidations of these compounds are ascribed to the effects exerted by the Δ^7-double bond.

As previously reported, the lead tetraacetate oxidation of 5α- and 5β-cholestane-3β,5-diol 3-acetate (1) and (2) (performed under thermal or uv-photolytic conditions) results mainly in the fragmentation of the C(5)-C(10) bond and formation of the two stereoisomeric (*Z*) and (*E*) 5,10-seco-steroidal ketones (3) and (4)[1,2] (Scheme 1). Further studies have shown that fragmentation of the C(5)-C(10) bond with lead tetraacetate is a general process, which can be applied to all steroidal 5α- and 5β-hydroxy derivatives of the above type, independently of the substituent at the C(17) position[3] or the presence[4] and orientation[5] of the 3-acetoxy group.



1 5α-OH
2 5β-OH
3
4

Scheme 1

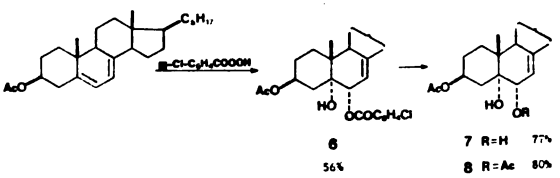
However, such a behaviour should not necessarily be expected from the steroidal 5-alcohols containing additional functional groups (when subjected to the lead tetraacetate oxidation), especially if they can interfere with the C(5)-C(10)

* Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

Digitized by Google

fragmentation process by way of steric or electronic interactions. One such group is the olefinic double bond, which, among others, can exert both steric and electronic effects (due to introduced conformational changes and activation of definite positions in the molecule) and, in addition, can enter into competitive reaction with lead tetraacetate (to give products other than 5,10-seco-compounds). Therefore, in order to get some insight concerning the importance of such influences, in the present work the effect of the Δ^7-double bond on the course of the lead tetraacetate oxidation of some Δ^7-unsaturated 5α-hydroxy steroids, i. e. 5α-cholest-7-ene-3β,5,6α--triol 3,6-diacetate (8) and 5α-cholest-7-ene-3β,5-diol 3-acetate (15), has been investigated.

5α-Cholest-7-ene-3β,5,6α-triol 3,6-diacetate (8) was prepared according to the reaction sequence presented in Scheme 2.* Treatment of 7-dehydrocholesteryl acetate (5) with *m*-chloroperbenzoic acid afforded 5α-cholest-7-ene-3β,5,6α-triol 3-acetate 6-*m*-chlorobenzoate (6) (in 56% yield).** This compound was saponified and the resulting 3β,5α,6α-triol (7) (obtained in 77% yield) was treated with acetic anhydride in pyridine solution to give the required 3,6-diacetate (8) (in 80% yield).***



Scheme 2

For the preparation of 5α-cholest-7-ene-3β,5-diol 3-acetate (15), the procedure shown in Scheme 3 was employed. Oppenauer oxidation of 7-dehydrocholesterol (9) afforded cholesta-4,7-dien-3-one (10) (in 60% yield),* which was treated with alkaline hydrogen peroxide to give 52% of the 4α,5α-epoxide (11)** and an unresolvable mixture of two 4β,5β-epoxides: the normal Δ^7-unsaturated compound (12) and the corresponding $\Delta^{8(14)}$-isomer (13) (produced by double bond migration), in a total yield of 25.5%.*** Reduction of the 4α,5α-epoxide (11) with lithium aluminium hydride proceeded stereospecifically affording the 3β,5α-diol (14), which (without purification) was acetylated (with acetic anhydride in pyridine) to give the desired final product, 5α-cholest-7-ene-3β,5-diol 3-acetate (15) (in 86.5% yield).

* A similar procedure was previously described for the preparation of the corresponding ergosterol derivative[6a,b].

** All yields in Scheme 2 refer to recrystallized compounds.

*** Diacetate (8) was previously obtained in the permanganate oxidation of 7-dehydrocholesterol, followed by acetylation, in less than 10% yields.

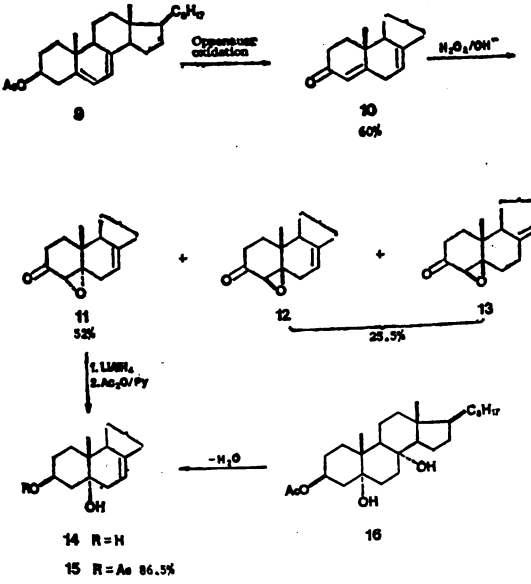
* Most yields in Scheme 3 refer to recrystallized compounds.

** It is noteworthy that when the corresponding Δ^7-saturated analogue, i. e. cholest-4--en-3-one, is treated with H_2O_2 under similar reaction conditions, the 4β,5β-epoxide is formed in excess[7], indicating that the stereochemical course of epoxidation of the Δ^4-bond is highly sensitive to small conformational changes in the steroid ring A (in this case caused by the introduction of the Δ^7-double bond in the steroid skeleton).

*** Intensities of two sets of the ^{1}H-nmr lines indicated that the (12)/(13) ratio in this mixture was about 1:1.

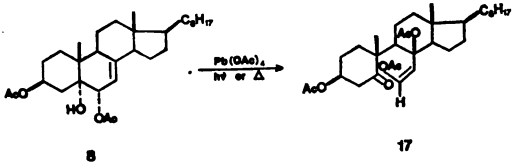
Digitized by Google

The structure and stereochemistry of products (8) and (15) were deduced on the basis of elemental microanalysis and spectral data, and in the case of compound (15), was unambiguously confirmed by comparison with the product obtained by dehydration of 5α-cholestane-3β,5,8α-triol 3-acetate (16)[8] (with methanesulphonyl chloride in N,N-dimethylformamide and pyridine solution) (Scheme 3).*



Scheme 3

Oxidation of compounds (8) and (15) with lead tetraacetate was performed under experimental conditions wich were previously used for oxidative fragmentation of the C(5)-C(10) bond in the saturated 5-hydroxy derivatives (1) and (2) (Scheme 1)[3]. Thus, uv-photolytic oxidation of 5α-cholest-7-ene-3β,5,6α-triol 3,6-diacetate (8) was carried out with 3 molar equivalents of lead tetraacetate, in the presence of 3 molar equivalents of anhydrous calcium carbonate, by irradiation with



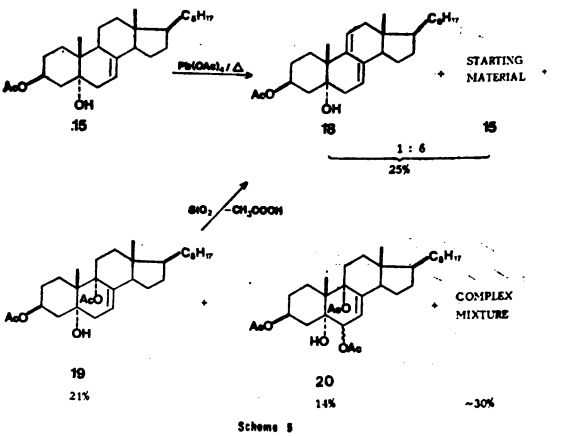
Scheme 4

* Actually, dehydration of 3β,5α,8α-triol 3-acetate (16) produces a mixture of Δ^7-, Δ^8- and $\Delta^{8(14)}$-stereoisomers, in which the Δ^7-unsaturated compound (15) prevails, so that after several recrystallizations it can be obtained in pure state[8].

Digitized by Google

a high pressure mercury lamp TQ 150 Z2 at room temperature. The main reaction product (isolated by column chromatography on silica gel in over 70% yield) was 5,6-seco-5-oxocholest-6-ene-3β,6,8β-triol triacetate (17),* i. e. the compound in which fragmentation of the C(5)-C(6) bond had occurred (Scheme 4).

On the other hand, oxidation of 5α-cholest-7-ene-3β,5-diol 3-acetate (15), performed with 1.25 molar equivalents of lead tetraacetate in boiling benzene and in the presence of anhydrous calcium carbonate, furnished products of allylic dehydrogenation and acetoxylation, which were separated by column chromatography on silica gel to give (Scheme 5): a mixture of 5α-cholesta-7,9(11)-diene-3β,5-diol 3-acetate (18)[9] and unchanged starting 3β,5α-diol 3-acetate (15), in an overall yield of 25% (and a (18)/(15) ratio of approximately 1:6),** 5α-cholest-7-ene-3β,5,9α-triol 3,9-diacetate (19), in 21% yield, and about 14% of a mixture containing the 6α- and 6β-epimeric 5α-cholest-7-ene-3β,5ξ,9α-tetrol 3,6,9-triacetates (20).



Scheme 5

Spectral data and elemental microanalysis of the oxidation products were consistent with structures (17), and (18), (19) and (20), respectively, presented in Schemes 5 and 6. Also, when the 9α-acetoxy derivative (19) was mixed with silica gel in benzene solution at room temperature, it readily underwent acetic acid elimination to give the $\Delta^{7,9(11)}$-diene (18)[9] (Scheme 5),*** in accord with the proposed structure (19).

From the results obtained it follows that the Δ^7-double bond greatly influences the reactivity of the Δ^7-unsaturated compounds (8) and (15) in the lead tetraacetate

* The thermal lead tetraacetate oxidation of compound (8) also produces the same 5,6-seco-derivative (17) as the main oxidation product, however at a much slower rate, leaving most of the starting material unchanged after consumption of the oxidant.

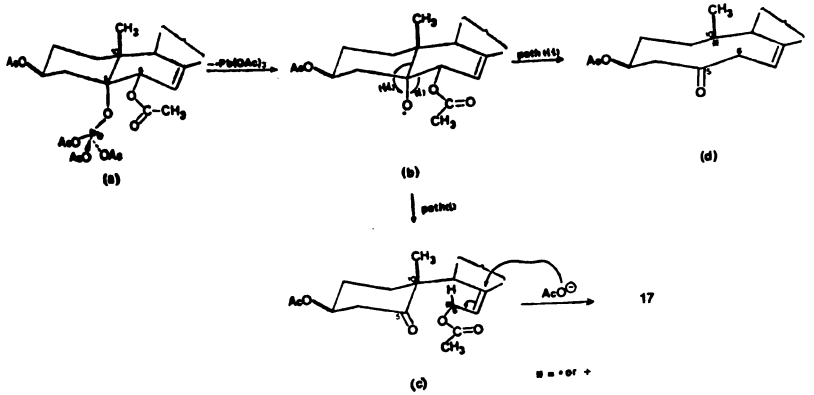
** Detection and determination of the $\Delta^{7,9(11)}$-diene (18) in the above mixture was possible owing to its characteristic uv absorption at 243 nm ($\varepsilon = 19800$).

*** On the basis of this observation, it can be justifiably assumed that the $\Delta^{7,9(11)}$-diene (18), detected in the oxidation of the Δ^7-unsaturated compound (15) (Scheme 5), is a secondary product derived from the primarily formed 9α-acetoxy compound (19) (loss of acetic acid during separation on a SiO_2 column). However, such an assumption, owing to similar adsorption characteristics of the starting compound (15) and the diene (18), cannot be ascertained.

Digitized by Google

reaction, so that instead of oxidative fragmentation of the C(5)-C(10) bond* and formation of the 5,10-seco-steroidal ketones, other competitive processes (i. e. oxidative C(5)-C(6) fragmentation and allylic acetoxylation), leading to structurally different products (i. e. compound 17 in the case of substrate 8, and compounds 18, 19 and 20 in the case of substrate 15), become more efficient.

Such a behaviour can be explained when the mechanistic course of these reactions is considered.** Thus, the initial stage in the lead tetraacetate oxidation of 5α-cholest-7-ene-3β,5,6α-triol 3,6-diacetate (8) consists in the reversible formation of a lead(IV)-alkoxide intermediate of type (a) (Scheme 6). The next step involves homolysis of the lead-oxygen bond and formation of an alkoxy radical (b), which undergoes β-cleavage to give carbonyl containing radicals (c) or (d) ($*=\cdot$). Which bond, i. e. C(5)-C(10) or C(5)-C(6), will preferentially undergo cleavage, is mainly determined by the relative stability of the carbon radical intermediates (c) or (d). Since the allyl radical at C(6) (c, $* = \cdot$) is more stable (especially so owing to the presence of the 6α-acetoxy group) than the tertiary carbon radical at C(10) (d, $* = \cdot$), the reaction through path (i), leading to (c), is favoured over fragmentation to (d), *via* pathway (ii) (Scheme 6).



Scheme 6

However, in the case of 5α-cholest-7-ene-3β,5-diol 3-acetate (15) the initial attack of lead tetraacetate occurs at the Δ^7-double bond. Since, due to steric reasons, only approach from the α-side is possible, intermediate (e) with α-configuration is formed, which stabilizes by proton elimination and loss of lead diacetate,*** to give eventually the 9α-acetoxy derivative (19)* (Scheme 7).

---

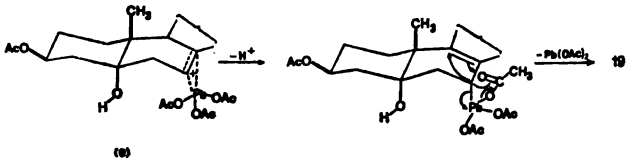
* One cannot exclude the possibility that the products of the C(5)-C(10) oxidative fragmentation are present as components in the unresolvable „complex mixtures" which are obtained in both oxidations in yields amounting to about 25–30%. However, even if this was true, these quantities would be too small to affect significantly the present consideration.

** About the mechanism of the lead tetraacetate oxidative fragmentation see reference 10.

*** In a similar way acetoxylation at the C(6) position can be explained.

* In Scheme 7 only the intramolecular version of allylic acetoxylation with lead tetraacetate is presented, although the intermediacy of a free carbenium ion is also possible. About the mechanism of allylic acetoxylation see reference 11.

Digitized by Google



Scheme 1

On the basis of these finding it can be concluded that in the competitive situation, under conditions of the lead tetraacetate oxidation, the Δ^7-double bond in (15) is more reactive than the tertiary 5α-OH group. However, when approach to this bond, due to the presence of a 6α-acetoxy group, is less accessible, as in (8), then the opposite is true, i. e. the 5α-OH group becomes more reactive.

Acknowledgement. — The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Research Fund for financial support.

EXPERIMENTAL*

Melting points are uncorrected. Optical rotations were measured at 20° in $CHCl_3$ solution. ^{1}H-nmr spectra were obtained at 100 MHz with a Varian HA-100-D spectrometer in $CDCl_3$ solution, using TMS as internal standard; chemical shifts are reported in δ (ppm) values; abbreviations: s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet; m, multiplet. Ir spectra were determined on a Perkin-Elmer instrument, Model 337; ν_{max} are given in cm^{-1} units. Uv absorption spectra were recorded in 95% ethanol with a Perkin-Elmer 137 UV spectrophotometer. Silica gel (0.05–0.2 mm) was used for preparative column chromatography. The separation of products was monitored by thin-layer chromatography on silica gel G (Stahl) with benzene-ethyl acetate (9:1, 7:3 or 1:1), detection being effected with aqueous sulfuric acid. Light petroleum refers to the fraction boiling at 40–60°.

Synthesis of 5α-cholest-7-ene-3β,5,6α-triol 3,6-diacetate (8)

5α-Cholest-7-ene-3β,5,6α-triol 3-acetate 6-m-chlorobenzoate (6). — To a stirred solution of 7-dehydrocholesteryl acetate[12] (5.0 g) in methylene chloride (20 ml), *m*-chloroperbenzoic acid (3.5 g) in 40 ml of methylene chloride was added dropwise at 20°. After three hours the reaction mixture was washed with aqueous Na_2SO_3, water, aqueous $NaHCO_3$ and water (until neutral), dried (Na_2SO_4) and evaporated (in vacuo) to dryness. The residue (7.05 g, 100%) was twice recrystallized from methanol-acetone (9:1) affording pure 5α-cholest-7-ene-3β,5,6α-triol 3-acetate 6-*m*-chlorobenzoate (6) (3.96 g, 56.4%) which had m. p. 124–126°, $[\alpha]_D = +18°$ ($c = 0.12$); Ir (KBr): 3430, 1725, 1700, 1685, 1600, 1575, 1250, 752; Nmr: 0.58 (Me-18, s), 0.87 (Me-21, Me-26 and Me-27, d), 1.88 (AcO-3, s), 4.76 (HC-6, m), about 4.90 (HC-3, m), 5.30 (HC-7, m), 7.20 and 7.80 (4 aromatic H, m). (Found: C, 71.96; H, 8.82%. $C_{36}H_{53}O_5Cl$ (599.26) requires: C, 72.15; H, 8.58%).

5α-Cholest-7-ene-3β,5,6α-triol (7). — A solution of 5α-cholest-7-ene-3β,5,6α-triol 3-acetate 6-*m*-chlorobenzoate (6) (3.90 g) in 5% methanolic potassium hydroxide (150 ml) was left overnight at room temperature. The mixture was then neutralized with acetic acid, diluted with water, the precipitate filtered off, washed with water and air-dried. In this way 5α-cholest-7-ene-3β,5,6α-triol (7) was obtained (2.73 g, 100%), which was recrystallized from acetone- methanol (2.10 g, 77.3%), m. p. 227–230°, $[\alpha]_D = +24.1°$ ($c = 1.0$); Ir (KBr): 3350 (b); (Found: C, 77.28; H, 11.21%. $C_{27}H_{48}O_3$ (418.66) requires: C, 77.46; H, 11.08%).

* We wish to thank Dr. R. Tasovac (Microanalytical Laboratory, Faculty of Science, Belgrade) for carrying out elemental microanalyses. Spectral determinations were performed (nmr) at Ciba-Geigy Limited, Basle, Switzerland (Dr. H. Fuhrer and Dr. G. Rist), and (ir) in the Laboratories for Instrumental Analysis, Faculty of Science, Belgrade (direction Prof. D. Jeremić).

Digitized by Google

5α-Cholest-7-ene-3β,5,6α-triol 3,6-diacetate (8). — Triol (7) (1.30 g) was acetylated with acetic anhydride (10 ml) in dry pyridine (20 ml) at room temperature for 16 h. The resulting mixture was poured into crushed ice-water (200 g), the precipitate filtered off, washed with water and air-dried. Recrystallization from acetone afforded 5α-cholest-7-ene-3β,5,6α-triol 3,6-diacetate (8)[8c] (1.25 g, 80.3%), m. p. 188–190°, $[\alpha]_D = +59.2°$ ($c = 1.43$); Ir (KBr): 3450, 1740, 1720, 1260, 1245, 1040; Nmr: 0.56 (Me-18, s), 0.88 (Me-21, Me-26 and Me-27, d), 1.04 (Me-19, s), 2.02 and 2.12 (AcO at C-3 and C-6, two s), 4.82 (HC-6, m), about 5.10 (HC-3, m), 5.30 (HC-7, m). Found: 73.86; H, 9.84%. $C_{31}H_{50}O_5$ (502.74) requires: C, 74.06; H, 10.03%).

Synthesis of 5α-cholest-7-ene-3β,5-diol 3-acetate (15)

Cholesta-4,7-dien-3-one (10). — To a solution of freshly recrystallized cholest-5,7-dien-3β-ol (9)[12] (2.50 g) in dry benzene (75 ml) and acetone (distilled over potassium permanganate) (50 ml), aluminium isopropoxide (5 g) was added and the mixture refluxed for three hours. It was then hydrolyzed with aqueous 3% sulphuric acid and the organic layer washed with water, aqueous $NaHCO_3$, water, dried (Na_2SO_4) and evaporated to dryness under reduced pressure, to give an oily product (2.5 g, 100%), which was chromatographed on silica gel (30 g). Elution with benzene-light petroleum (7:3) afforded cholesta-4,7-dien-3-one (10) (1.91 g, 76.7%), which was recrystallized from methanol (1.53 g, 60.4%), m. p. 67°, $[\alpha]_D = +26.1°$ ($c = 0.70$); $\lambda_{max} = 240$ nm ($\varepsilon = 14500$); Ir (KBr): 3020, 1690, 1640, 875; Nmr: 0.54 (Me-18, s), 0.83 (Me-21, Me-26 and Me-27, d), 1.13 (Me-19, s), 5.23 (HC-7, m), 5.72 (HC-4, d). Found: C, 84.95; H, 11.08. $C_{27}H_{42}O$ (382.63) requires: C, 84.75; H, 11.07%).

Epoxidation of cholesta-4,7-dien-3-one (10). — A solution of cholesta-4,7-dien-3-one (10) (2.00 g) in methanol (200 ml) was cooled at −5°, treated with 8 ml of 4M sodium hydroxide and 8 ml of 30% hydrogen peroxide, and allowed to stand at 0° for 24 h. The mixture was diluted with water and extracted with ether. The ethereal layer was washed with water, dried (Na_2SO_4) and evaporated to dryness under reduced pressure. The resulting mixture (2.04 g, 98.1%) was chromatographed on silica gel (100 g). Elution with light petroleum-benzene (3:7) afforded a mixture of 4β,5-epoxy-5β-cholest-7-en-3-one (12) and 4β,5-epoxy-5β-cholest-8 (14)-en-3-one (13) (530 mg, 25.5%). Nmr: 0.57 and 0.69 (Me–18, two singlets, the former corresponding to the Δ^7-and the latter to the $\Delta^{8(14)}$-isomer), 0.88 (Me-21, Me-26 and Me-27, d), 1.13 (Me-19, s), 2.86 and 2.97 (HC-4, two singlets, corresponding to the Δ^7-and $\Delta^{8(14)}$-isomers), 5.25 (HC-7, m, less than one proton).

The next eluates gave first a complex mixture (which according to tlc contained also the epoxides 11, 12 and 13) and then pure 4α,5-epoxy-5α-cholest-7-en-3-one (11) (1.090 mg, 52.4%), m. p. 140–142° (from acetone-methanol), $[\alpha]_D = -80.5°$ ($c = 0.20$); Ir (KBr): 3010, 1720, 930, 853, 795; Nmr: 0.56 (Me-18, s), 0.84 (Me-26 and Me-27, d), 0.90 (Me-21, d), 1.06 (Me-19, s), 3.03 (HC-4, s), 5.15 (HC-7, q). Found: C, 81.32; H, 10.50%. $C_{27}H_{42}O_2$ (398.63) requires: C, 81.35; H, 10.62%).

5α-Cholest-7-ene-3β,5-diol 3-acetate (15). — A solution of 4α,5-epoxy-5α-cholest-7-en-3-one (11) (1.20 g) in anh. diethyl ether (40 ml) was reduced with lithium aluminium hydride (200 mg) in anh. diethyl ether (20 ml) (reflux for 1 h), to give, after the usual work up (hydrolysis at 0° by dropwise addition of water and 2N sulphuric acid), 5α-cholest-7-ene-3α,5-diol (14) (1.16 g, 96.2%), which was acetylated with acetic anhydride (8 ml) in dry pyridine (12 ml) at room temperature for 16 h. The reaction mixture was worked up in the usual way, i. e. poured into crushed ice-water (about 400 g) and 2 mol/dm³ HCl (20 ml) with vigorous stirring, the precipitate filtered off, thoroughly washed with water and air-dried, to give 5α-cholest-7-ene-3β,5-diol 3-acetate (15) (1.29 g, 100%), which after recrystallization from acetone-methanol had m. p. 188-190° (1.16 g, 86.5% calculated on the starting epoxide 11), $[\alpha]_D = +19.5°$ ($c = 0.32$); Ir (KBr): 3480, 1740, 1710, 1275, 1040; Nmr: 0.54 (Me-18, s), 0.86 (Me-26 and Me-27, d), 0.89 (Me-21, d), 0.92 (Me-19, s), 1.99 (AcO-3, s), about 5.10 (HC-3 and HC-7, m). (Found: C, 78.39; H, 10.63%. $C_{29}H_{46}O_3$ (444.70) requires: C, 78.33; H, 10.88%).

Dehydration of 5α-cholestane-3β,5,8α-triol 3-acetate (16). — A solution of 5α-cholestane-3β,5,8α-triol 3-acetate[8] (80 mg) in dimethyl formamide (2 ml) and anh. pyridine (0.2 ml) was dehydrated with mesyl chloride (0.1 ml) at room temperature for 1 h. The mixture (77 mg, 100%) obtained after the usual work up, was chromatographed on silica gel (4 g). Elution with benzene-ether (95:5) afforded a crystalline solid (47 mg, 61.0%), which after several recrystallizations from acetone-methanol gave pure 5α-cholest-7-ene-3β,5-diol 3-acetate (15) (25 mg, 32.5%), m. p. 188–190° (Ir and nmr spectra were identical with spectra of (15) synthesized as above).

Lead tetraacetate oxidation of 5α-cholest-7-ene-3β,5,6α-triol 3,6-diacetate (8). — To a solution of 5α-cholest-7-ene-3β,5,6α-triol 3,6-diacetate (8) (3.62 g, 7.2 mmol) in anhydrous benzene (210 ml), placed in a quartz cylindric irradiation vessel, lead tetraacetate (9.57 g, 21.6 mmol) and

Digitized by Google

dry calcium carbonate (2.16 g, 21.6 mmol) were added. The vigorously stirred mixture was irradiated at room temperature with a high pressure mercury lamp (TQ 150 Z2, *Hanau*), contained in a central water-cooled jacket. After 1 h the starting material disappeared (tlc) and excess lead tetraacetate was destroyed by the addition of a few drops of ethylene glycol. The mixture was diluted with ether, filtered through a Celite mat and the inorganic salt thoroughly washed with ether. The combined filtrates were washed with water, aqueous $NaHCO_3$ and water, dried (Na_2SO_4) and evaporated to dryness under reduced pressure, to give a mixture (about 4.0 g) which was chromatographed on silica gel (150 g). Benzene-ether (98:2) eluted first a complex mixture (325 mg, about 9%)which was not further investigated. The next benzene-ether (98:2) eluates contained 5-oxo-5,6-seco-cholest-6-ene-3β,6,8β-triol triacetate (17) (2.916 g, 72.2%),which was recrystallized from methanol (2.51 g, 62.1%), m. p. 98°, $[\alpha]_D = +60.0°$ ($c=0.85$); Ir (KBr): 1770, 1720, 1250, 1210, 1015, 965; Nmr: 0.62 (Me-18, s), 0.86 (Me-26 and Me-27, d), 0.91 (Me-21, d), 1.17 (Me-19, s), 1.99 and 2.04 (AcO at C-3, C-6 and C-8, two singlets, the former corresponding to six H and the latter to three H), 5.30 (two H, HC-3, m, and HC-7, d, J_{cis} 9 Hz), 8.36 (HC-6, d, J_{cis} 9 Hz). (Found: C, 70.68; H, 9.32%. $C_{33}H_{52}O_7$ (560.78) requires: C, 70.68; H, 9.35%). Elution with benzene-ether (95:5 and 9:1) afforded a complex mixture (538 mg, about 15%) which was not further investigated.

Lead tetraacetate oxidation of 5α-cholest-7-ene-3β,5-diol 3-acetate (15). — A suspension of 5α-cholest-7-ene-3β,5-diol 3-acetate (15) (1.00 g, 2.25 mmol), lead tetraacetate (1.25 g, 2.81 mmol) and dry calcium carbonate (281 mg, 2.81 mmol) in anhydrous benzene (110 ml) was refluxed with stirring for 27 h, i. e. until the oxidant was consumed (negative starch-iodine test). The cooled mixture was diluted with ether and worked up as decribed above, to give a mixture (1.2 g) which was chromatographed on silica gel (50 g). Elution with benzene-ether (95:5) gave a mixture of 5α-cholesta-7,9(11)-diene-3β,5-diol 3-acetate (18)[9] and starting material (15) which had $\lambda_{max}=243$ nm ($\varepsilon=2840$), indicating that the (15)/(18) ratio was approximately 6:1. The characteristics of 7,9(11)-diene (18) are: m. p. 152°, $[\alpha]_D = +52.4°$ ($c=0.51$); λ_{max} 243 nm ($\varepsilon=19600$); Ir (KBr): 3460, 1750, 1720, 1275, 1030, 910; Nmr: 0.54 (Me-18, s), 0.88 (Me-21, Me-26 and Me-27, d), 1.08 (Me-19, s), 2.01 (AcO-3, s), about 5.25 (HC-3 and HC-7, m), 5.66 (HC-11, m). (Found: C, 78.77; H, 10.50%. $C_{29}H_{46}O_3$ requires: C, 78.68; H, 10.47%).

Benzene-ether (94:6) eluted a complex mixture (151 mg, about 15%) which was not further investigated. Elution with benzene-ether (93:7) afforded 5α-cholest-7-ene-3β,5,9α-triol 3,9-diacetate (19) (236 mg, 20.9%), m. p. 165° (from acetone-methanol); Ir (KBr): 3600, 3440, 1720, 1255, 1240, 1025, 825; Nmr: 0.58 (Me-18, s), 1.99 and 2.10 (AcO-3 and AcO-9, two singlets), 5.20 (HC-3, m), 5,28 (HC-7, m). (Found: C, 74,24; H, 9.84%. $C_{31}H_{50}O_5$(502.74) requires: C, 74.06; H, 10.03%). Benzene-ether (92:8) eluted a mixture containing the 6α- and 6β-epimeric 5α-cholest-7-ene-3β,5,6ξ,9α-tetrol 3,6,9-triacetate (20) as an oil (176 mg, 14.0%); Ir (CCl_4): 3600, 1740 (b), 1325, 1030; Nmr: 0.58 (Me-18, s), 0.84 (Me-21, Me-26 and Me-27, d), 1.14 and 1.26 (Me-19, two singlets, the former corresponding to the 6β- and the latter to the 6α-epimer), 1.99, 2.03, 2.06 and 2.15 (AcO at C-3, C-6, C-6 and C-9, four singlets), about 5.30 (three protons HC-3, HC-6α, HC-6β and HC-7, broad m). (Found: C, 70.60; H, 9.37%. $C_{33}H_{52}O_7$ (560.78) requires: C, 70.68; H, 9.37%). Elution with benzene-ether (9:1 and 4:1) afforded a complex mixture (169 mg, about 17%) which was not further investigated.

Acetic acid elimination in 5α-cholest-7-ene-3β,5,9α-triol 3,9-diacetate (19) on silica gel. — A mixture of 5α-cholest-7-ene-3β,5,9α-triol 3,9-diacetate (19) (50 mg) and silica gel (2.5 g) in benzene (5 ml) was stirred at room temperature for 10 h. Silica gel was filtered off, washed thoroughly with ether and the filtrate evaporated to dryness under reduced pressure to give 5α-cholesta-7,9(11)-diene-3β,5-diol 3-acetate (18) (39 mg., 88.7%), m. p. 150—152° (from acetone-methanol) (30 mg, 68.2%), $\lambda_{max}=243$ nm ($\varepsilon=18800$).

ИЗВОД

ОЛОВО-ТЕТРААЦЕТАТНЕ ОКСИДАЦИЈЕ НЕКИХ Δ^7-НЕЗАСИЋЕНИХ 5α-ХИДРОКСИ-СТЕРОИДА

МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ, ЉУБИНКА ЛОРЕНЦ, ВЛАДИМИР ПАВЛОВИЋ, МИЛАН ДАБОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

и

ГОРДАНА ПАВЛОВИЋ

Хемијски институт Стоматолошког факултета Универзитета у Београду

При олово-тетраацетатној оксидацији Δ^7-незасићених 5α-хидрокси-стероида 5α-холест-7-ен-3β,5,6β-триол-3,6-диацетата (8) и 5α-холест-7-ен-3β,5-диол-3-ацетата (15) врши се, у првом случају, оксидативна фрагментација C(5)-C(6) везе (схема 4), а у другом алилно ацетоксиловање C(6) и C(9α) положаја као и $\Delta^{9(11)}$-дехидрогеновање (схема 5), насупрот аналогним Δ^7-засићеним 5-алкохолима, који под сличним реакционим условима дају производе оксидативне C(5)-C(10) фрагментације (схема 1). Запажене разлике у реактивности ових једињења при олово-тетраацетатној оксидацији могу се објаснити стерним и електронским ефектима.

(Примљено 8. априла 1981)

REFERENCES

1. (a) M. Lj. Mihailović, M. Stefanović, Lj. Lorenc and M. Gašić, *Tetrahedron Letters*, 1867 (1964); (b) M. Lj. Mihailović, Lj. Lorenc, M. Gašić, M. Rogić, A. Melera and M. Stefanović, *Tetrahedron*, **22**, 2345 (1966)
2. M. Akhtar and S. Marsh, *J. Chem. Soc. (C)*, 937 (1966)
3. R. K. Božinov, *M. Sc. Thesis*, Faculty of Science, University of Belgrade, Belgrade 1977
4. Unpublished results
5. H. Fuhrer, Lj. Lorenc, V. Pavlović, G. Rihs, G. Rist, J. Kalvoda and M. Lj. Mihailović, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 1770 (1979)
6. (a) A. Windaus and A. Lüttringhaus, *Ann. Chem.*, **481**, 119 (1930); (b) G. H. Alt and D. H. R. Barton, *J. Chem. Soc.*, 1356 (1954); (c) M. Anastasia, G. C. Galli and P. Allevi, *J. Org. Chem.*, **44**, 4983 (1979)
7. Pl. A. Plattner, H. Heusser and A. B. Kulkarni, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 1822 (1948)
8. G. Pavlović, *M. Sc. Thesis*, Faculty of Science, University of Belgrade, Belgrade 1980
9. M. Dabović, *Ph. D. Thesis*, Faculty of Science, University of Belgrade, Belgrade 1980
10. (a) M. Lj. Mihailović and R. E. Partch, in „*Selective Organic Transformations*", Volume 2, ed. by B. S. Thyagarajan, Wiley-Interscience, New York — London, 1972, pp 97—182, and references therein; (b) M. Lj. Mihailović and Ž. Čeković, *Synthesis*, 209 (1970), and references therein
11. (a) R. M. Moriarty in „*Selective Organic Transformations*", Volume 2, ed. by B. S. Thyagarajan, Wiley-Interscience, New York — London, 1972, pp 210—218; (b) M. Stefanović, A. Jokić, Z. Maksimović, Lj. Lorenc and M. Lj. Mihailović, *Helv. Chim. Acta*, **53**, 1895 (1970)
12. (a) F. Hunziker and F. X. Müllner, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 70 (1958); (b) L. F. Fieser and M. Fieser, „*Steroids*", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1959, p. 100.

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (6) 263–268 (1981)

GHDB-733

577.17

Original scientific paper

3β-ACETOXY-17-PICOLINYLIDENE-5-ANDROSTEN-16-ONE – THE KEY INTERMEDIATE IN 21,27-BISNORSOLANIDINE SYNTHESIS

DUŠAN A. MILJKOVIĆ and KATARINA M. GAŠI

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Novi Sad University, YU-21000, *Novi Sad*

(Received 11 March 1981)

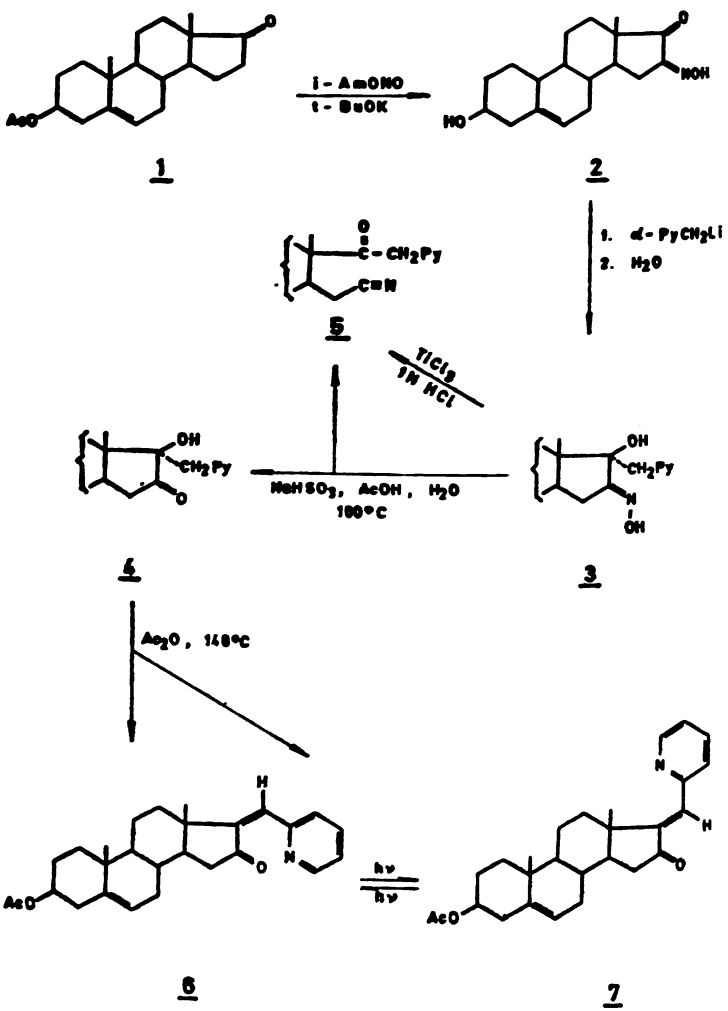
Isomeric 3β-acetoxy-17-picolinylidene-5-androsten-16-ones (*6* and *7*), the key intermediates in a planned synthesis of 21,27-bisnorsolanidine, were synthesized in four steps starting from dehydroepiandrosterone acetate (*1*). By oximination of *1*, 3β-hydroxy-16-oximino-5-androsten-17-one (*2*) was obtained in a 64% yield. By addition of α-picolyl-lithium (in a mixture of ether and THF at −15°) to the keto group of *2*, 3β,17β-dihydroxy-16-oximino-17α-picolyl-5-androsterone (*3*) was obtained a 39% yield. Convesion of the 16-oximino group into the corresponding keto function in *3* was achieved by treating *3* with $NaHSO_3$ in AcOH, whereupon two main products were formed: 3β,17β-dihydroxy-17α-picolyl-5-androsten-16-one (*4*) in a 20% yield, and a fragmentation product, 3β-hydroxy-16,17-seco-16-nitrile-17-oxo-17-picolyl-5-androstene (*5*) in a 20% yield. Compound *5* was the main reaction product in a reaction of *3* with $TiCl_3$ in ethanolic HCl. Finally, isomeric ketones *6* and *7* were obtained from the intermediate *3* by refluxing it in acetic anhydride in an overall 50% yield. The ketones *6* and *7* are mutually interconvertible under the influence of light. Compounds *3*, *4*, *6* and *7* were characterized fully by their spectra and elemental analyses, whereas the structure of *5* (due to its instability) was assumed on the basis of spectroscopic data.

In a partial synthesis of bis nor-*iso*-solanidine derivatives, the key intermediates: 16-picolinylidene-17-keto-steroids (both in androstane and estrane series) have been obtained by an easy and a straightforward method of condensing pyridine-2-aldehyde with corresponding 17-ketosteroids in presence of a base[1,2]. However, a synthesis of 17-picolinylidene-16-keto-steroids, the key intermediates in the 21,27-bisnorsolanidine synthesis, has not yet been accomplished.

To achieve this synthetic goal one might start with 16-keto-steroids and pyridine-2-aldehyde again, as described before[1,2], but there are two serious disadvantages of this possible route. First, 16-keto-steroids are not readily available (three synthetic steps are needed), and second, two monopicolinylidene and one bis-picolinylidene condensation product are theoretically possible starting from 16-keto-steroids. Therefore, we decided to examine some other synthetic possibilities for obtaining 17-picolinylidene-16-keto-steroids. Scheme I represents the selected synthetic route for obtaining 3β-acetoxy-17-picolinylidene-5-androsten-16-one (*6* and *7*) starting from 3β-acetoxy-5-androsten-17-one (*1*).

By using the known synthetic methods[3,4], 3β-acetoxy-5-androsten-17-one (*1*) has been converted into 3β-hydroxy-5-androsten-16,17-dione-16-oxime (*2*). We foudn, then, that the 17-keto-group of compound *2* reacts selectively with α-picolyllithium in THE at −15° affording as the only isolable product 3β,17β-dihydroxy-17α-picolyl-5-androsten-16-one-oxime (*3*). Under the used reaction condi-

Digitized by Google



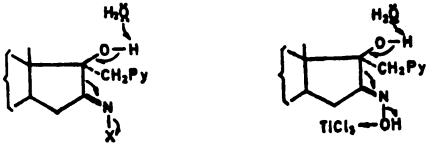
Scheme I

tions the 16-oximino-group was inert towards the organo-lithium reagent, most probably due to the high instability of the doubly charged dianion of the type -ċ-N̈-ö which should be formed if an addition process to the deprotonated oximino-function had to occur.

Preliminary experiments proved the conversion of the 16-oximino-group into the 16-keto-function as a very difficult step. Indeed, by using standard reagents (aq. dil. HCl, oxalic or acetic acids and even $TiCl_3$ as a very mild and specific

Digitized by Google

reagent for this purpose) a fragmentation process was only observed. Scheme II explains the found fragmentation reaction in terms of a Grob fragmentation process (the axis of the lone electron pair on the oxygen atom of the 17β-hydroxy-group, the bond between C-16 and C-17 and the N-X bond are all mutually parallel, thus fulfilling a stereoelectronic request for a smooth concerting fragmentation process). The same type of fragmentation process was observed in structurally similar steroid systems[4,7].

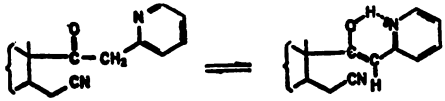


1a, X = $\overset{\oplus}{O}H_2$
1b, X = $-OSO_3H$

1c

Scheme II

Spectroscopic data indicate that compound *5* exists in a keto-enol tautomeric equilibrium (Scheme 3).



Scheme III

However, replacement of the 16-oximino-function by the oxo-group was finally achieved by treating compound *3* with sodium bisulphite in dilute acetic acid, whereupon 3β,17β-dihydroxy-17α-picolyl-5-androsten-16-one (*4*) was obtained. Essentially the same method for the oximino-oxo-conversion in a different but simpler steroid case has been used by Huffman[6] long time ago. Unfortunately, in our case, due to the presence of the neighbouring 17-keto-group, simulateneously with formation of the expected 16,17-diketone *4*, a fragmentation product, namely 16,17-seco-cyano-ketone *5*, was formed in almost the same yield as *4*. Thus, the two compounds (*4* and *5*) had to be separated by column chromatography.

The selective dehydration of the 17β-OH group and the simultaneous acetylation of the 3β-OH group was successfully achieved by refluxing *4* in acetic anhydride. The two main reaction products, the conjugated ketones *6* and *7*, were separated by chromatography on a silica gel column. During the separation procedure light had to be carefully excluded, since the photoisomerization of the ketones was later realized and observed. Namely, it was definitely proved that the ketones *6* and *7* are mutually interconvertible under the influence of even visible light (though the photoisomerization process is much faster if either ketone is irradiated by uv light of 360 nm). Indeed, starting from either ketone a mixture of both possible isomers (*6* and *7*) was obtained upon irradiation (in an approx. ratio of 1:1).

Based on spectroscopic evidence and the stereomedels of *6* and *7*, we ascribed to the more polar ketone *6* the *cis*-configuration (taking C-16 oxo-group and pyridine nucleus as relevant groups), and to the less polar ketone *7* the *trans*-configuration.

Digitized by Google

Namely, by a qualitative study of Dreiding models of *6* and *7*, one may conclude that in neither case the $C_{17}=C_{20}$ double bond and the pyridine nucleus can be strictly coplanar (in the case of *6* due to the proximity of the 16-oxo-group and the pyridine rest at C-17, while in the case of *7* due to the serious steric interactions between the C-18 angular methyl group and C-12β-H atom from one side and the lone electron pair on nitrogen and/or α-hydrogen atom of the pyridine nucleus from the other side). These nonbonding repulsive interactions are greater in the case of *7* (ir bands for C=O and pyridine at 1715 and 1645 cm^{-1}) than in case of *6* (the corresponding bands at 1705 and 1615 cm^{-1}).

In addition, in the case of *6* one may assume a greater dipole moment and a possibility of forming loose chelates with an adsorbent. This explains a pronounced difference in polarity between *6* and *7*, the *cis*-isomer *6* being more polar.

The strongest spectroscopic evidence for the ascribed configurations of isomeric ketones comes from the nmr spectra of *6* and *7*. Thus, the signal for the C-18 methyl group in β appears at 1.1 ppm, while in *7* at 1.3 ppm, showing that the pyridine nucleus and the C-18 angular methyl group are at different distances in *6* and *7*, so that the anisotropic effect is more pronounced in the case of *7* (where the two relevant groups are closer to each other). However, the nmr signals for C(20)-*H* in both isomers are more indicative for ascribing the configuration of *6* and *7*. Namely, in *6*, where the C(16)-carbonyl group and C(20)-*H* are in *trans* position, the signal for C(20)-*H* appears at 6.6 ppm, while in the case of *7* the corresponding signal appears at 7.35 ppm.

EXPERIMENTAL

Ir bands are given in cm^{-1} (recorded with a Perkin-Elmer 457 spectrophotometer); Chemical shifts are given in ppm values; symbols s, d, t, q and m denote singlet doublet, triplet, quartet and multiplet respectively (Nmr spectra were recorded with Varian 60 A instrument); Mass spectra were taken with Varian CH-5 spectrometer (first number denotes the *m/e* value, and the ion abundances are given in parentheses); uv spectra are recorded with a Specord UV-VIS, Carl Zeiss, Jena, spectrophotometer at room temperature. Melting points were determined with a Büchi SMP-20 apparatus and are not corrected.

3β-Hydroxy-16-oximino-5-androsten-17-one (2)[3,4]

Potassium (3 g, 75 mmol) is dissoved in refluxing *tert*-butanol (180 cm^3). To the obtained solution of K-butoxide in *tert*-butanol 3β-acetoxy-5-androsten-17-one (6 g, 18 mmol) and amyl nitrite (6.48 cm^3, 5.64 mmol) are added at room temperature and the reaction mixture is left overnight. The reaction is ceased by pouring the mixture into water and by extracting neutral components with ether. Upon acidification with dil. acetic acid (pH 5) a yellowish solid precipitates. This crude product is filtered, washed thoroughly with water and dried in air. The yield of the crude product is 3.7 g (64%), m. p. 240–245°. It can be purified by recrystallization from ethanol–chloroform (3:1) whereupon a pure product *2* is obtained in a yield of 2.1 g (34%), m. p. 247–249° (for further work we used the crude air-dried product, m. p. 240–245° successfully).

3β,17β-Dihydroxy-16-oximino-17α-picolyl-5-androstene (3)

Lithium (1.1 g, 0.157 mol) cut in small pieces is added to abs. ether (40 cm^3) followed by gradual addition of dry bromobenzene (9 cm^3, 86 mmol). The mixture is intensively stirred at room temperature in an atmosphere of hydrogen or nitrogen. After the lithium has reacted, α-picoline (9 cm^3, 94 mmol) is added and stirirng is continued for an hour. To the obtained dark red solution of α-picolyl-lithium is added a solution of 3β-hydroxy-16-oximino-5-androsten-17-one (3 g, 9.46 mmol) in dry THF (110 cm^3), at –15°. The reaction mixture is left at room temperature overnight, then diluted with water and extracted several times with $CHCl_3$. Combined $CHCl_3$ extracts are dried with anh. Na_2SO_4. After removal of drying agent and solvent, the crude product *3* is obtained as a dark yellow oil. An excess of α-picoline is removed by codistillation with toluene in vacuum. The crude reaction product, according to tlc, is a mixture of unreacted oxime 2 and

Digitized by Google

the product *3*. This mixture is separated by chromatography on a silica gel column (50 g of silica gel and ethyl acetate – benzene, 2:1, as eluent). The pure addition product *3* is obtained in the yield of 1.52 g (39%), m. p. 228°. Recrystallization from ethyl acetate afforded an analytical sample, m. p. 235°. Ir spectrum: 3500–3100, 3060, 1665, 1595, 1060, 1035, 925 cm^{-1}; Nmr spectrum (CD_3COOD): 0.5 (s, 3H), 0.7 (s,3H), 2.9 (1H), 4.8 (d,1H), 7-8.3 (several signals, 4H); mass spectrum *m/e*: 410 (7,M^+), 393 (12), 161 (23), 120 (46), 93 (100), 43 (46); The uv spectrum (EtOH): λ_{max} 210, 264 nm. (Calculated for $C_{25}H_{34}N_2O_3$; C, 73.14; H, 8.35; N, 6.82. Found: C, 72.98; H, 8.35; N, 6.77).

3β,17β-Dihydroxy-17α-picolyl-5-androsten-16-one (4) and 3α-hydroxy-16,17-seco-16-nitrile-17-keto--17-picolyl-5-androstene (5)

3β,17β-Dihydroxy-16-oximino-17α-picolyl-5-androstene (*3*) (0.465 g, 1.13 mmol), anh. $NaHSO_3$ (5 g, 48 mmol) and acetic acid (20 cm^3) are heated on a water bath until SO_2 evolution ceases. Water (5 cm^3) is then added and heating is continued for one hour at 100°. Finally the reaction mixture is diluted with water (100 cm^3). neutralized with $NaHCO_3$, saturated with NaCl and extracted with $CHCl_3$. Combined extracts are dried with $NaSO_4$ and drying agent and solvent are later removed. The obtained crude mixture of products (0.337 g) is separated into components by chromatography on a silica gel column (40 g of silica gel, benzene–ethyl acetate, 1:1), The fragmentation product *5* is obtained as a yellowish oil (0.088 g), and the 16-oxo-derivative *4* is obtained as white crystalls, m. p. 187–189°. Recrystallization of *4* from ethyl acetate afforded an analytical sample, m. p. 194°.

The ir spectrum of the compound *4*: 3400, 3220, 1745, 1595, 1090, 1040, 770, 748 cm^{-1}; the nmr spectrum ($CDCl_3$): 0.9 (s,3H), 1.05 (s,3H), 3,0 (s,2H), 3.3-3-8(1H), 5.3(d,1H), 5.6(1H), 6.9–7.7 (several signals, 4H); mass spectrum *m/e*: 395 (12,M^+), 367(44), 352(16), 162(24), 149(20), 135(28), 120(60), 93(100). (Found: C, 76.18; H,8.40; N, 3.74. Calculated for $C_{25}H_{33}NO_3$: C, 76.07; H, 8.35; N, 3.54).

The ir spectrum of compound *5*: 3380-2400, 2240, 1700, 1630, 1595 cm^{-1}; The nmr spectrum ($CDCl_3$): 1.05(s,6H), 1.25(s,3H), 1.40(s,3H), 4.05(s,2H), 3.1–3.8(1H), 5.2(d,1H), 5.55 (1H), 6.8–8.7 (several signals, 4H); mass spectrum *m/e*: 392 (14, M^+), 279(43), 167(54), 149(100), 120(25), 83(43).

3β-Hydroxy-16,17-seco-16-nitrile-17-keto-17-picolyl-5-androstene (5)

In a conical flask with a ground stopper 3β,17β-dihydroxy-16-oximine-17α-picolyl-5-androstene (*3*, 0.328 g, 0.8 mmol) is dissolved in 1 mol/dm^3 HCl (20 cm^3) and ethanol (10 cm^3). In a separated flask metallic titanium (0.2 g, 4.1 mmol)is dissolved in HCl (1:1, 20 cm^3) on heating and the obtained solution is made 1 mol/dm^3 by diluting it with water. Thus prepared solution of Ti(III) chloride is added to the solution of *3*. The reaction mixture is covered with a thin layer of *n*-pentane in order to prevent an oxidation of the titanium (III) species by atmospheric oxygen and left overnight at room temperature. The reaction mixture is then diluted with water, neutralized with Na_2CO_3 and extracted several times with ether. After drying and removal of ether in vacuum a crude product *5* is obtained (0.232 g) as a yellow oil. Chromatography on a silica gel column (10 g of silica gel, benzene – ethyl acetate, 1:1) afforded the pure product *5* (0.107 g, 34%).

3β-Acetexy-17-picolinylidene-5-androsten-16-ones (6 and 7)

3β,17β-Dihydroxy-17α-picolyl-5-androsten-16-one (*3*, 0.30 g, 0.76 mmol) in acetic anhydride (60 cm^3) is refluxed for 45–60 min. Upon cooling the reaction mixture is poured into water, neutralized with solid $NaHCO_3$ and extracted with ether. After drying the combined extracts and removal of ether, a mixture of reaction products is obtained (0.290 g, as an oil). The mixture is separated on a column* of silica gel (30 g) by eluting it with benzene – ethyl acetate (9:1). Upon recrystallization from methanol the less polar ketone *7*, m. p. 205° (0.040 g, 12%), and the more polar ketone *6*, m. p. 199° (0.110 g, 34.6%) are obtained.

The ir spectrum of compound *6*: 3090,3040,1725,1705,1615,1580,1560,780,740 cm^{-1}; The nmr spectrum ($CDCl_3$): 1.1(s,6H), 2.05(s,3H), 4.2–5.1(1H), 5.4(d,1H), 6.6(2s,1H), 7.0–8.7 (several signals, 4H); mass spectrum *m/e*: 419 (30,M^+), 404(8), 360(26), 359(93), 173(54), 172(45), 159(67), 145(100), 144(64), 93(18); The uv spectrum (EtOH): λ_{max} 215 nm (ξ 8799), 294 nm (ξ12361). (Found: C, 77.31; H, 7.84; N, 4.13. Calculated for $C_{27}H_{33}NO_3$: C, 77.29; H, 7.93; N, 3.34).

* The column, recipients and evaporation or crystalization flasks were wrapped in Al-foils, in order to exclude light.

Digitized by Google

The ir spectrum of compound *7*: 3050,1725,1715,1645,1580,1560,770,750 cm^{-1}; The nmr spectrum ($CDCl_3$): 1.1 (s,3H), 1.3(s,3H), 2.0(s,3H), 4.2—5.0(1H), 5.4(d,1H), 7.35 (s, 1H), 7.0—8.6 (everal signals, 4H); mass spectrum *m/e*: 419(50,M+), 404(16), 360(28), 359(100), 173(16), 172(11), 159(14), 145(19), 144(45), 93(19); The uv spectrum (EtOH): λ_{max} 212 nm (ξ7322), 266 nm (ξ 7961), 275 nm (ξ 8485), 294 nm (ξ10894). (Found: C,77.38; H,7.86; N,4.08. Calculated for $C_{27}H_{33}NO_3$: C,77.29; H,7.93; N,3.34).

The authors are grateful to the Regional Scientific National Fund of SAP Vojvodina for supporting this work.

ИЗВОД

3β-АЦЕТОКСИ-17-ПРИКОЛИНИДЕН-5-АНДРОСТЕН-16-ОН КАО КЉУЧНИ ИНТЕРМЕДИЈЕР У СИНТЕЗИ 21,27-БИСНОРСОЛАНИДИНА

ДУШАН А. МИЉКОВИЋ и КАТАРИНА М. ГАШИ

Институт за хемију, Природно-математички факултет Универзитета у Новом Саду, 21000 *Нови Сад*

Изомерни 3β-ацетокси-17-пиколинилиден-5-андростен-16-они (*6* и *7*), кључни интермедијери у планираној синтези 21,27-биснорсоланидина, синтезиовани су у 4 фазе из дехидроепиандростерон ацетата (*1*). Реакцијом оксиминовања *1* добивен је 3β-хидрокси-16-оксимино-5-андростен-17-он(*2*), т.т. 245°, у приносу од 64%. Адицијом α-пиколиллитијума у смеси етра и тетрахидрофурана, на —15°, на 17-кето-групу једињења *2* добивен је 3β,17β-дихидрокси-16-оксимино-17α-пиколил-5-андростен (*3*) у приносу од 39%. Конверзија 16-оксимино-групе у одговарајућу кето-функцију код једињења *3* постигнута је дејством натријум-бисулфита у сирћетној киселини на једињење *3*, при чему су добивена два главна производа: 3β,17β-дихидрокси-17α-пиколил-5-андростен-16-он (*4*), у приносу од 20%, и фрагментациони производ — 3β-хидрокси-16,17-секо-16-нитрил-17-кето-17-пиколил-5-андростен (*5*), у приносу од 20%. Фрагментациони производ *5* главни је производ реакције једињења *3* са титан(III)-хлоридом у смеси HCl и етанола. Коначно, изомерни кетони *6* и *7* добивени су из интермедијера *3* загревањем у кључалом анхидриду сирћетне киселине у укупном приносу од 50%. Доказано је да се кетони *6* и *7* узајамно изомеризују један у други под дејством светлости. Једињења *3*, *4*, *6* и *7* окарактерисана су у потпуности спектроскопским подацима и одговарајућим елементарним микроанализама, док је структура једињења *5* (због изразите нестабилности истог) претпостављена на основу спектроскопских података.

(Примљено 11. марта 1981)

REFERENCES

1. M. Stefanović, I. V. Mićović, D. Jeremić, D. Miljković, *Tetrahedron*, **26**, 2609 (1970)
2. I. Mićović, D. Miljković, M. Jaredić, M. Stefanović, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **38**, 287 (1973)
3. F. H. Stodola, E. C. Kendall, B. McKenzie, *J. Org. Chem.*, **6**, 841 (1941)
4. D. Miljković, J. Petrović, M. Stajić, M. Miljković, *J. Org. Chem.*, **38**, 3585 (1973)
5. R. B. Woodward, E. C. Kornfeld, *Org. Syn. Coll. Vol.* 3, 413 (1955)
6. M. N. Huffman, *J. Biol. Chem.*, **167**, 273 (1947)
7. D. Miljković, J. Petrović, *J. Org. Chem.*, **42**, 2101 (1977)
8. L. M. Jackman, S. Sternhell, *International Series of Monographs in Organic Chemistry*, Vol., 5, „*Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*", Second Edition, Pergamon Press, Oxford 1969, p. 223, table 3-8-1.

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (6) 269–273 (1981)

GHDB-734 547.458

Original scientific paper

STRUCTURAL STUDY OF AN ACIDIC POLYSACCHARIDE ISOLATED FROM *Aloe arborescens* Mill. I. PERIODATE OXIDATION AND PARTIAL ACID HYDROLYSIS

MIRJANA HRANISAVLJEVIĆ-JAKOVLJEVIĆ and JELENA MILJKOVIĆ-STOJANOVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

(Received 12 March 1981)

An acidic polysaccharide with $[\alpha]_D^{20}$ – 6° (water), consisting of β-D-glucose and D-glucuronic acid in the molecular proportion 9 : 1 has been isolated from *Aloe arborescens* Mill. Periodate oxidation and partial acid hydrolysis studies indicated the investigated polysaccharide to be an acidic, branched polymer composed of (1→4)- and (1→3)-linked glucopyranoses with D-glucuronic acid as the interchain unit linked probably through the position O-3. The low optical rotation as well as the i. r. spectrum suggest the β-D-configuration of glycosidic linkages.

Aloes are plant material widely used in folk medicines for treatment of various diseases. There are numerous varieties and many of them have been studied well, particularly the low molecular organic components including the glycosides too. However, the composition and the structure of carbohydrates have not been studied extensively. Recently, a few papers appeared dealing with the structure of polysaccharides from aloes, two of them closely concerned with the polysaccharides from *Aloe arborescens* species. Ovodova *et al*[1] reported in 1975 the isolation of two polysaccharides of the polygalacturonic type from *Aloe arborescens* Mill. Two years later a group of Japanese authors[2] isolated from *Aloe arborescens* Mill. var. *natalensis* an acetylated mannan which displayed no rotation and was identified, on the basis of physical measurements only, as a acetylated β-(1→4)-D-mannan.

In this communication we are presenting the results of our study of the structure of an acidic polysaccharide isolated from *Aloe arborescens* Mill.

The fresh leaves of *Aloe arborescens*, triennial plants, grown in a greenhouse, were extracted with water (50°) from previously homogenized material. The water solution was first extracted with ether then concentrated to a small volume and a part of water-soluble polysaccharide material precipitated by the addition of the same volume of 98% ethanol. After dialysis of the supernatant, Fehling solution was added and the soluble copper complexes were further fractionated by gradual addition of ethanol. Two main fractions thus obtained, after treatment in the usual way with methanolic hydrogen chloride, yielded two polysaccharides, one glucan with $[\alpha]_D$ – 11°(water) and one acidic polysaccharide having $[\alpha]_D$ – 6° (water). The acidic polysaccharide gave on total hydrolysis D-glucose and D-glucuronic acid in a molar ratio 9:1, as estimated by the spectrophotometric measurements[3]. The individual components after separation by p.c. were identified by the formation of crystalline derivatives, the former as the crystalline N-*p*-nitrophenyl-D-glucopyranosylamine[4] and the latter by the conversion into D-glucose via reduction and hydrolysis of its methyl ester methyl glycoside.

Digitized by Google

The infrared spectrum of this polysaccharide displayed two characteristic bands (1720 cm^{-1} and 880 cm^{-1}) indicating the presence of the carboxylic function and β-D-configuration of glycosidic linkages[5].

On hypoiodate oxidation[6] of the polysaccharide the degree of polymerization has been found to be about 20 units indicating the polysaccharide of relatively small molecular weight.

The structure of this polysaccharide was further investigated by the periodate oxidation followed by Smith degradation[7].

The polysaccharide was oxidized under unbuffered conditions. Aliquots of the sample and blank were removed at intervals and analysed for periodate consumption and liberation of formic acid[6]. The results are presented in Table I. Extrap-

TABLE I. *Periodate oxidation of the acidic polysaccharide from* Aloe arborescens *Mill.*

Time (h)	21	45	69	84	108
Periodate[a]	0.40	0.42	0.49	0.60	0.69
Formic acid[a]	0.11	0.13	0.165	0.17	0.18

[a] In mole per mole of hexose residue.

olation of the overoxidation part of periodate curve to zero time gave the value for the periodate uptake corresponding to 0.55 mol of periodate and release of 0.1 mol of formic acid per hexose unit.

Hydrolysis of the reduced periodate oxidized polysaccharide yielded glucose, erythritol, glycerol and glucuronic acid (p.c., solvent D. t.l.c., solvent F). Erythritol arises from (1→4)-linked units, glycerol from terminal non-reducing units, (1→6)- or (1→2)-linked glucopyranose units. Glucose and glucuronic acid represent the sugar units resistant to attack of periodate i.e. those units which were bonded in the polymer chain through the position O-3 or were the points of branching.

Continuing the investigation of the basic structure of this polysaccharide, it was subjected to the partial hydrolysis with mineral acid. The components obtained by this partial degradation were resolved by preparative paper chromatography and identified on the basis of their physical constants and by the formation of crystalline derivatives as shown in Table II.

TABLE II. *Constituents of the partial, acid hydrolysate of the acidic polysaccharide from* Aloe arborescens *Mill.*

Mono- and oligosaccharides	R_F-values[a]	$[\alpha]_D$	M.p. °C	References
D-Glucose	0.38	+110° →+52° (water)		8
4-O-β-D-glucopyranosyl-D-glucose (cellobiose)	0.22	+14° →+34.5° (water)	224–226	9
Per-O-acetyl derivative		−15° (chloroform)	193	10
O-β-D-glucopyranosyl-(1→3)-O-β-D-glucopyranosyl-(1→3)-O-β-D-glucopyranosyl-(1→3)-D-glucose (laminaritetraose)	0.13	−6° (water)		11
Per-O-acetyl derivative		−46° (chloroform)	123	11
6-O-β-D-glucopyranosyl-D-glucose (gentiobiose)	0.16	−3° +10°	190	12

[a] Solvent D

Digitized by Google

The oligosaccharides identified in partial acid hydrolyzate supported the data obtained by periodate oxidation study. Cellobiose proved the presence of (1→4)-linkages, laminaritetraose and gentiobiose (1→3)- and (1→6)-linkages respectively. Besides, laminaritetraose indicates the blocks of four (1→3)-linked glucopyranoses at least and gentiobiose, if it is not an artifact, probably arises from those O-6 linked glucopyranoses which are flanked by (1→4)-linked units.

Some preliminary investigations of the hydrolysed methylated product indicated the presence of four methylated sugars: 2,3,4,6-tetra-O-methyl-D-glucose, 2,3,6-tri-O-methyl-D-glucose, 2,4,6-tri-O-methyl-D-glucose and some di-O-methyl sugar. These findings are in agreement with the results obtained by periodate and partial acid hydrolysis studies. Besides, di-O-methyl sugars as well as tetra-O-methyl-glucose indicate branching in the polysaccharide.

The conclusion that follows from the results of the present study is that the investigated polysaccharide is a slightly branched β-D-glycan with a basic chain consisting of (1→3)- and (1→4)-linked glucopyranoses, the first of them being in preponderance. D-Glucuronic acid is also an interchain unit which is linked through the position O-3 or represents a point of branching. This question and other like the sequence of the two types of linkage could not be answered and resolved by the present study. This will be the subject of our further investigations.

EXPERIMENTAL

General methods. Solutions were concentrated at 35° under reduced pressure. Paper chromatography (p.c.) was conducted by the descending method on Whatman No 1 and No 3 MM papers in the following solvent systems (v/v): (A) ethyl acetate – pyridine – water (2.5: 1:2.5); (B) 1-butanol – ethanol – water (4:1:5); (C) butanone saturated with water and (D) 1-butanol – pyridine – water (6:4:3). Thin-layer chromatography (t.l.c.) was performed on Silica Gel H with (E) benzene – acetone (1:1) and (F) 1-butanol – acetic acid – ethyl ether – water (9:6:3:1). Chromatograms were sprayed with silver nitrate – sodium hydroxide[13], aniline hydrogen phthalate[14] or triphenyltetrazolium chloride[15] or by charring with 50% sulphuric acid (t.l.c.). Glucose was determined by the phenol – sulphuric acid method[3] and glucuronic acid by the modified carbazol procedure[16]. Melting points are uncorrected. Optical rotations were recorded on a Perkin-Elmer 141 MC polarimeter and i.r. spectra with a Perkin-Elmer Model 421 spectrophotometer.

Isolation and fractionation of the polysaccharide preparation. Homogenized fresh leaves (2 kg) of *Aloe arborescens* Mill., three years old, grown in the greenhouse, were extracted with water (50 l) at 50° (to the negative anthrone test). The concentrated water solution (5 l) was extracted then with ether, the ether layer discarded and the water solution again concentrated (to 4 l). Equal volume of ethanol was then added with vigorous stirring. The precipitated material (fraction I) was collected by centrifugation and the supernatant was dialysed against running tap water and distilled water and finally concentrated to a small volume. The Fehling solution (equal volume) was then added and soluble copper complexes were fractionally precipitated by gradual addition of ethanol. Two main fractions were obtained: fraction II which precipitated in 50% ethanol and second one, fraction III, which separated in 50%–75% ethanol. Collected copper complexes (centrufuge) were subjected to the usual treatment with methanolic hydrochloric acid, dialysis and freeze-drying to give the free polysaccharides. The polysaccharide with $[\alpha]_D^{20} - 11°$ (*c* 0.4, water) obtained from the copper complex II gave on acid hydrolysis as the sole product D-glucose (p.c. solvents A and B). The polysaccharide recovered from the copper complex III was a white powder (Found: Ash, 0.12%; N, nil), having $[\alpha]_D^{20} - 6 \pm 1°$ (*c* 0.1, water). After total hydrolysis (0.1 mol/dm³ H_2SO_4) of the polysaccharide, p.c. in solvents A and D, indicated the presence of two components: glucose and glucuronic acid. After the resolution by preparative p.c. (solvent D), glucose was identified by the conversion into N-*p*-nitrophenyl-D-glucopyranosylamine[4], m.p. 182–183°. The fraction containing the acidic component was converted into methyl ester methyl

Digitized by Google

glycoside, reduced with lithium aluminium hydride in tetrahydrofuran and then hydrolysed to give D-glucose which was further identified as discribed above. The molecular ratio of glucose and glucuronic acid was found by spectrophotometric measurements[3] to be 9:1.

On hypoiodate oxidation[6] of acidic polysaccharide number average degree of polymerization was found to be 20 ± 1.

Periodate degradation of the acidic polysaccharide. A solution of polysaccharide (0.2 g) in water (200 ml) was oxidized with 0.1 mol/dm³ sodium periodate (100 ml) at room temperature in the dark under unbuffered conditions. At suitable intervals aliquots were taken and periodate consumption and formic acid release determined by the arsenite method and iodometric titration respectively[6]. The results are recorded in Table I.

At the end of oxidation, the excess of periodate was destroyed by the addition of ethylene glycol, and the solution was dialysed against tap and distilled water, concentrated to a small volume and reduced with sodium borohydride (3×200 mg). The next day the excess of reagent was decomposed with acetic acid and the solution after the dialysis evaporated to dryness. The polyalcohol obtained gave on acid hydrolysis (1 mol/dm³ sulphuric acid, 8 h, 100°) four components (p.c., solvent D) tentatively identified as glycerol (R_F 0.81), erythritol (R_F 0.53), glucose (R_F 0.30) and glucuronic acid (R_F 0.05).

Partial acid hydrolysis. The polysaccharide (0.05 g) was dissolved in 0.1 mol/dm³ sulphuric acid (10 ml) and heated 1 h at 100°. The solution was neutralized with barium carbonate (to pH 6) and deionized by passage through a column of Amberlite IR-120 (H^+) resin. The mixture of oligosaccharides was resolved by preparative p.c. (solvent D). The separated sugars were identified on the basis of their physical constants and by the conversion into crystalline derivatives as shown in Table II.

Methylation analysis. The polysaccharide was methylated successively by the methods of Haworth[17] and Purdie[18] to yield the fully methylated product which had no hydroxyl absorption in the i. r. spectrum.

The methylated product was hydrolysed[19] using formic acid (90%) and sulphuric acid (0.25 mol/dm³). P.c. (solvent C) and t.l.c. (solvent E) revealed the presence of four components at least which were identified by the comparison with the authentic specimens run simultaneously as 2,3,4,6-tetra-O-methyl-D-glucose, 2,3,6-tri-O-methyl-D-glucose, 2,4,6-tri-O-methyl-D-glucose and some di-O-methyl-sugars (probably two or more, not well resolved in the solvents used).

*

Acknowledgements. The authors thank the Serbian Republic Research Fund for financial support and the staff of Laboratory for Instrumental Analysis of the Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, for analytical measurements and i.r. spectra.

We appreciate the technical assistance of Miss Dragana Lazarević

ИЗВОД

ИСПИТИВАЊЕ СТРУКТУРЕ ЈЕДНОГ КИСЕЛОГ ПОЛИСАХАРИДА ИЗОЛОВАНОГ ИЗ Aloe arborescens Mill. I. СТУДИЈА МЕТОДОМ ПЕРЈОДАТНЕ ОКСИДАЦИЈЕ И ПАРЦИЈАЛНЕ ХИДРОЛИЗЕ ПОЛИСАХАРИДА

МИРЈАНА ХРАНИСАВЉЕВИЋ-ЈАКОВЉЕВИЋ и ЈЕЛЕНА МИЉКОВИЋ-СТОЈАНОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду, п. пр. 550 11001 *Београд, и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

Из Aloe arborescens Mill. изолован је један у води растворан полисахарид $[\alpha]_D^{20} - 6°$, (вода) који се састоји од D-глукозе (9 молова) и D-глукуронске киселине (1 мол). На основу перјодатне оксидације и парцијалне хидролизе киселином констатовано је да је испитивани полисахарид кисели, рачвасти гликан у коме су глукопиранозне јединице међусобно везане (1→4)— и (1→3)-гликозидним везама. D-глукуронска киселина се налази такође везана у основном низу, вероватно преко положаја O-3. Ниска оптичка ротација и инфрацрвени спектар полисахарида индицирају β-D-конфигурацију гликозидних веза.

(Примљено 12. марта 1981)

Digitized by Google

REFERENCES

1. R. G. Ovodova, V. F. Lapchik and Yu. Ovodov, *Khim. Prir. Soedin.*, **11** (1), 3 (1975)
2. A. Yagi, K. Makino, I. Nishioka and Y. Kuchino, *Planta Med.*, **31** (1) 17 (1977)
3. M. Dubois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Roberts and F. Smith, *Anal. Chem.*, **28**, 350(1956); G. W. Hay, B. A. Lewis and F. Smith, *Methods Carbohydr. Chem.*, **5**, 357(1965)
4. E. Weygand, W. Perkow and P. Kuhner, *Chem. Ber.*, **84**, 594 (1951)
5. S. A. Barker, E. J. Bourne, R. Stephens and D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, 3468 (1954)
6. F. Smith and R. Montgomery, *Methods Biochem. Anal.*, **3**, 184 (1956)
7. M. Abdel-Akher, J. K. Hamilton, R. Montgomery and F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3970 (1952); *Methods Carbohydr. Chem.*, **5**, 361 (1965)
8. G. R. Dean and J. B. Gottfried, *Advances in Carbohydr. Chem.*, **5**, 127 (1960)
9. F. C. Peterson and C. C. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2822 (1927)
10. M. L. Wolfrom, A. Thompson and R. B. Ward, *Ibid.*, **81**, 4623 (1960)
11. S. Peat, W. J. Whelen and H. G. Lowly, *J. Chem. Soc.*, 724 (1958)
12. A. Thompson and M. L. Wolfrom, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3605 (1953)
13. W. E. Trevelyan, D. P. Procter and J. G. Harrison, *Nature (London)*, **166**, 444 (1950)
14. S. M. Partridge, *Ibid.*, **164**, 443 (1949)
15. K. Wallenfels, *Naturwiss.*, **37**, 491–492 (1950)
16. Z. Dische, *J. Biol. Chem.*, **183**, 489 (1950)
17. W. N. Haworth, *J. Chem. Soc.*, **107**, 8 (1915)
18. T. Purdie and J. C. Irvine, *Ibid.*, **83**, 1021 (1903)
19. H. O. Bouveng, H. Kiessling, B. Lindberg and J. E. McKay, *Acta Chem. Scand.* **16**, 615 (1962)

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (6) 275–283 (1981)

GHDB-735

553.983

Original scientific paper

NATURE OF KEROGEN FROM THE GREEN RIVER SHALE BASED ON THE CHARACTER OF THE PRODUCTS OF A FORTY-STEP ALKALINE PERMANGANATE OXIDATION. EVIDENCE FROM SOLUBLE ACIDS

ANDRÉ AMBLÈS*, MILICA V. DjURIČIĆ and DRAGOMIR VITOROVIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001, Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Yugoslavia

(Received 26 March 1981)

A careful, forty-step alkaline permanganate degradation of the Green River shale kerogen concentrate was carried out. A very high total yield of oxidation products was obtained (*ca.* 81% based on original organic matter). The ether-soluble acids (15% of the oxidation products) were found to consist of saturated unbranched dicarboxylic acids (C_7-C_{17}), as major components, saturated branched dicarboxylic acids (C_9-C_{15}), isoprenoid acids (C_{14}-C_{17}), keto-acids (C_9-C_{17}), tricarboxylic acids (C_8-C_{11}), saturated unbranched monocarboxylic and aromatic acids. On the basis of evidence obtained from ether-soluble acids it is suggested that the portion of the Green River shale kerogen recovered as ether-soluble acids consists predominantly of open-chain, aliphatic structures.

The kerogen from the Green River Formation shale (USA), is one of the most extensively studied kerogens[1]. In spite of that, a controversy still exists concerning the proportion of alicyclic to linear saturated structures in this kerogen.

A number of authors (Robinson *et al.*[2–6], van den Berg *et al.*[7,8], Yen *et al.*[9,10]) suggested that the Green River shale kerogen contained predominantly alicyclic and heterocyclic structures with smaller amounts of straight-chain and aromatic structures. Young and Yen[10] proposed that only *ca.* 2–4 carbon atoms out of every 10 in the Green River shale kerogen were in the form of straight-chain aliphatic structures which are longer than C_4.

On the other hand, several authors (Burlingame *et al.*[11], Simoneit and Burlingame[12], Djuričić *et al.*[13], Tissot *et al.*[14]) suggested that kerogen from the Green River Formation shale contained predominantly aliphatic chains with subordinate saturated cyclic material.

The obvious controversy might partially be a consequence of the diverse provenience of the shale samples that were investigated by different authors.

Nevertheless, continuing structural investigations of the same Green River shale kerogen concentrate that we used in our previous studies[13], by oxidative degradation, we made an attempt to contribute to the clarification of the above mentioned controversy. Our main goal was to obtain as high as possible yields of identifiable oxidation products which still retain structural relationship to the

* Present address: Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Poitiers, Poitiers, France

Digitized by Google

kerogen. For this purpose, a careful, forty-step alkaline permanganate degradation was carried out and a very high total yield of oxidation products was obtained (*ca.* 81% based on the original organic matter). A high ratio of precipitated (67.9%) *vs.* ether-soluble (11.7%) acids was achieved, 5.8:1.

In this paper evidence obtained from ether-soluble acids will be presented.

EXPERIMENTAL

A sample of Green River shale was obtained from the U. S. Bureau of Mines test mine near Rifle, Colorado[13]. The kerogen concentrate was prepared by the method as described by Markey[15] and contained 23.8% ash (inorganic material), with the organic portion consisting of 70.9% carbon, 9.4% hydrogen, and 1.9% nitrogen. The same sample had been investigated in some of our previous studies[13].

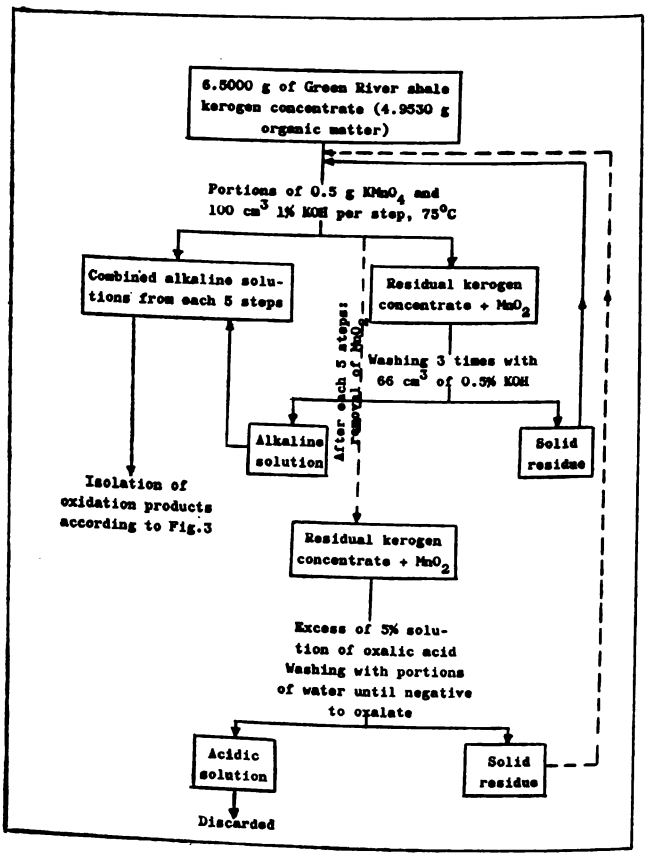


Fig. 1. Kerogen concentrate degradation scheme

Digitized by Google

The kerogen concentrate (6.5 g) was oxidized in 39 steps with a very small amount of $KMnO_4$ (0.5 g)per step in 100 cm^3 of 1% KOH (Fig. 1). This permanganate–hydroxide ratio assured an excess of alkali in each oxidation step. Prior to addition of each portion of permanganate (0.5 g in 10 cm^3 of aqueous solution), the mixture of kerogen concentrate (or partially degraded kerogen concentrate) and alkali solution was heated to the reaction temperature of 75°.

After reduction of each portion of reagent (the end of reaction was established by disappearance of the violet and green colours), the remaining kerogen concentrate plus MnO_2 was separated by centrifugation and washed thoroughly, mixing it three times with 66 cm^3 of 0.5% KOH in order to quantitatively remove oxidation products.

The first few portions were reduced in a relatively short period of time. The reduction periods increased in successive steps, being approximately the same (6–9 h) in most of the middle steps (Fig. 2). The last, thirty-ninth portion of reagent was not fully reduced even after 36 h, indicating final oxidation of the kerogen.

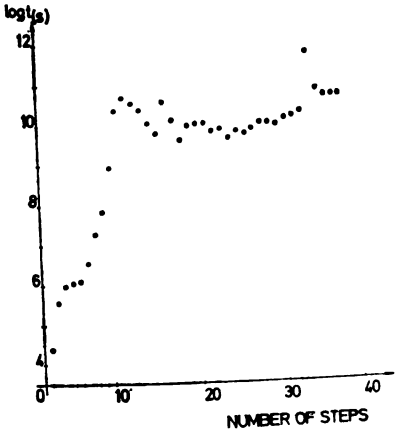


Fig. 2. Duration of single degradation steps

Following every five steps, the MnO_2 was removed by treating the solid residue with an excess of an acidic solution of oxalic acid. The residue was then thoroughly rinsed with distilled water and the remaining kerogen concentrate was treated further with the next aliquot of permanganate.

The products from each five steps were collected and 8 portions of products were thus obtained: 1 (I–V), 2 (VI–X), 3 (XI–XV), 4 (XVI–XX), 5 (XXI–XXV), 6 (XXVI–XXX), 7 (XXXI–XXXV), and 8 (XXXVI–XXXIX). These eight fractions were separately worked up according to the scheme as outlined in Fig. 3.

The last oxidation mixture, which contained the remaining potassium permanganate, was treated in the same way. The washed solid residue was dried and analysed for organic matter.

Three types of products were obtained from each of the eight fractions: neutrals and bases, ether-soluble acids, and precipitated acids. Only soluble acids were investigated in this paper. The soluble acids were methylated with ethereal diazomethane. The esters were analysed by capillary gas chromatography (GC), and identified by gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS).

The capillary gas chromatographic separations were performed in a gas chromatograph Packard Model 427, using a capillary column OV-17 (25 m) coupled to an integrator-calculator Spectra Physics „System 1". The temperature of the column was programmed from 100 to 300° at 2°/min.

Digitized by Google

The GC-MS analyses were performed with a system con
(Perkin Elmer Sigma 3) coupled to a mass spectrometer (Kratos
separated in the gas chromatograph using an SE-30 capillary co
also temperature programmed from 100 to 300° at 2°/min and h
of 1 cm³/min. Mass spectra were recorded for all the main sep

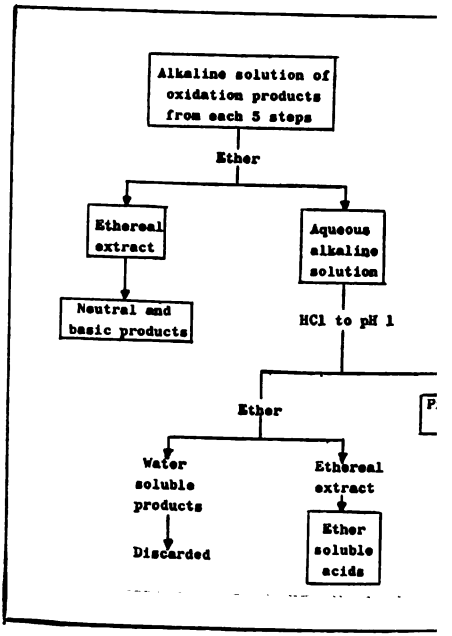


Fig. 3. Isolation of oxidation product

A blank procedure was carried out for 48 h with total amour
KOH) corresponding to five steps. Following the reduction of exc
products from blank experiment were isolated and analysed in the sa
products.

Identifications of individual components were accomplished
spectra obtained with mass spectra of authentic compounds.

RESULTS

The rate of permanganate oxidation, based on one
sented in Fig. 4. Thirty-nine steps were necessary for
the kerogen in approximately 260 h, and a total amount
consumed (3.94 g per gram of kerogen).

As outlined in Fig. 3, three types of products were
fractions obtained by combining oxidation products of ea
The yields of products in the eight oxidation stages are sh
yields of neutrals and bases, ether-soluble acids, and precipi
11.74%, and 67.95%, respectively, relative to original org

Digitized by Google

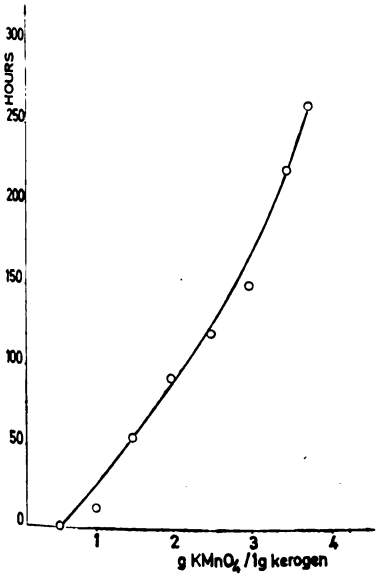


Fig. 4. Rate of permanganate oxidation, based on one gram of kerogen

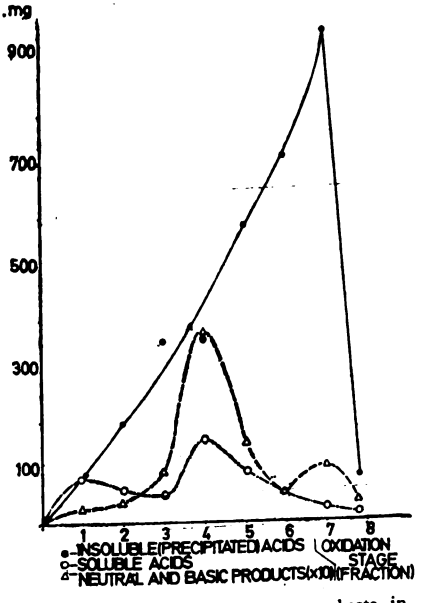
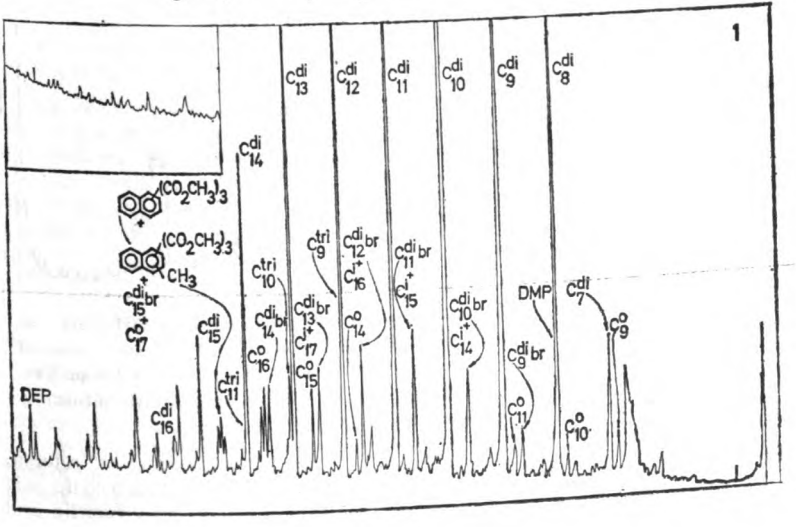


Fig. 5. Yields of different products in various oxidation stages

Gas chromatograms of the ether-soluble acids in the form of their methyl esters, obtained in stages 1, 3 and 6, are given as examples in Fig. 6.



Digitized by Google

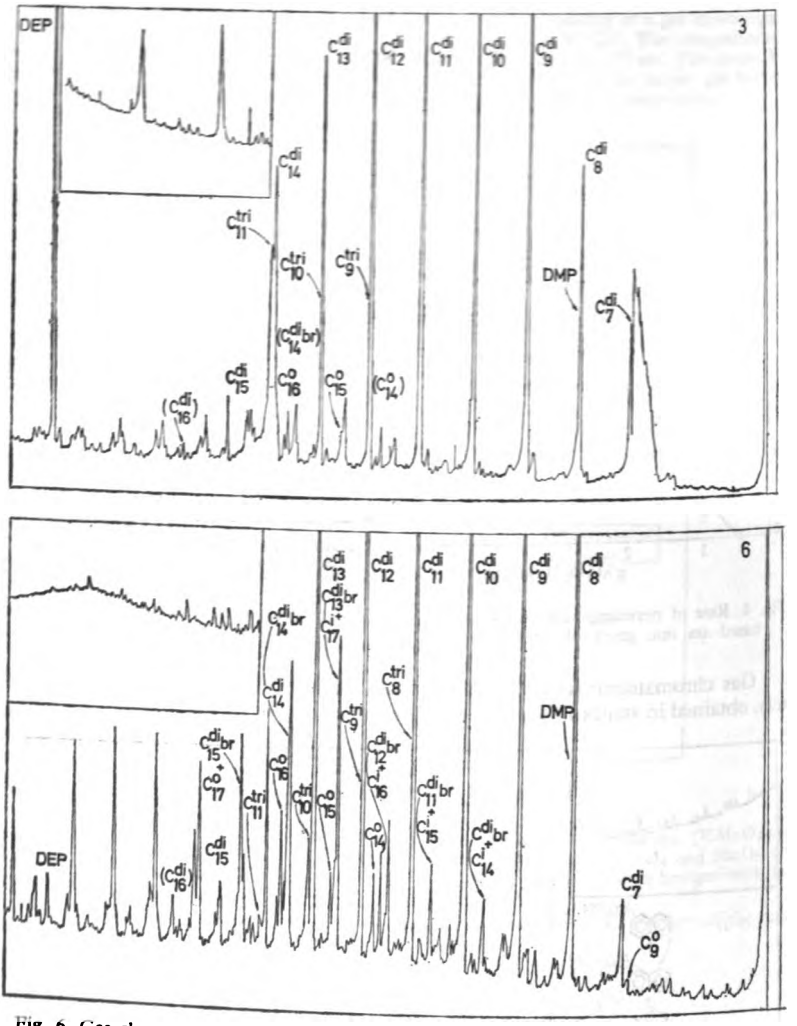


Fig. 6. Gas chromatograms of the ether-soluble acids in the form of methyl-esters from 40-step oxidation of Green River shale kerogen (stages 1, 3, and 6). C_x^{di} denotes saturated unbranched dicarboxylic acids, C_x^{di} br saturated branched dicarboxylic, C_x^{i} isoprenoid, C_x^{0} keto-, and C_x^{tri} tricarboxylic acids; DMP and DEP denote dimethyl- and diethyl-phthalate, respectively

The analysis of the various fractions revealed the presence of saturated unbranched dicarboxylic acids (C_7-C_{17}), saturated branched dicarboxylic acids (C_9-C_{18}), and isoprenoid acids (C_{14}-C_{17}); keto-acids (C_9-C_{17}), tricarboxylic acids

Digitized by Google

(C_6-C_{11}), saturated unbranched monocarboxylic acids and aromatic acids were also found but in small concentrations.

There was no remarkable distinction in the composition of the ether-soluble acids from various oxidation stages.

The solid residue obtained in the final step (0.4936 g) contained 0.0366 g organic matter (0.74% relative to original organic matter).

In the blank experiment, 15.5 mg of ether-soluble extract were obtained. Gas chromatographic analysis of this product showed a large number of minor components, none of which was a major constituent. Phthalates were not found in any considerable amount.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

Since the main goal in this study was to obtain as high as possible yields of oxidation products, a very careful, forty-step alkaline permanganate degradation was carried out. It resulted in a very high yield of oxidation products, *ca.* 81%, based on the original organic matter. That is the highest so far reported yield of Green River shale kerogen permanganate degradation products[10,13].

Moreover, a high ratio of precipitated *vs.* ether-soluble acids was achieved (5.8:1). Hence, there was a quantitative difference in the yield of the products as compared to the 16-step oxidation products of the same kerogen obtained in a previous study[13]: the yield of precipitated acids was higher (67.9% *vs.* 46.2%), and the yield of soluble acids was lower (11.7% *vs.* 22.2%), both based on the original organic matter. Since precipitated acids, being of higher molecular mass, probably retained more structural relationship to the kerogen than the lower molecular mass, soluble acids, the distribution of oxidation products obtained in this study may be considered advantageous, comprehending an efficient and successful structural examination of the precipitated acids.

While precipitated acids are still being examined by physical and chemical methods, the evidence based on ether-soluble acids will be discussed in this paper.

Oxidation products obtained as intermediates in a stepwise alkaline permanganate degradation of an organic matter consisting predominantly of alicyclic and heterocyclic structures, should be expected to contain, in addition to lower molecular mass dicarboxylic acids up to C_6 (adipic acid), tri- and/or polycarboxylic acids. Long chain unbranched or branched dicarboxylic acids, saturated unbranched monocarboxylic, isoprenoid and keto-acids, might be expected as major oxidation products of aliphatic type structures. Aromatic type organic matter should yield aromatic carboxylic acids as oxidation products.

The evidence obtained in this paper from ether-soluble acids was the following.

The major components in the fraction of ether-soluble acids were found to be saturated unbranched α,ω-dicarboxylic acids (C_7-C_{17}). Their participation, according to peak areas given by an integrator, was in most fractions much above 50%, up to 70%. With no exception the most abundant member in the homologous series of unbranched dicarboxylic acids was the C_{10} acid. The share of other types of acids in the oxidation products was much smaller.

Digitized by Google

The saturated branched dicarboxylic acids (C_9–C_{15}) were the most noticeable among minor components. This type of acids has not been found in our previous oxidation study of the same kerogen concentrate. Tricarboxylic acids (C_8–C_{11}) were found in small concentrations, but they also represented a novelty in our oxidation products of this kerogen.

A comparison of the oxidation products obtained in this, 40-step degradation, with the products obtained in the earlier 16-step degradation of the same kerogen concentrate[13] showed that in the products of the 40-step degradation:

a) the range of isoprenoid acids (C_{14}–C_{17}) was narrower;

b) the keto-acids (C_9–C_{17}) were more abundant; and

c) surprisingly, the concentration of saturated unbranched monocarboxylic acids was much smaller; that was the major discrepancy between the two experiments.

The abundance of aromatic acids, except the phthalates, was found to be very small. The amount of phthalates (dimethyl- and/or diethyl-phthalate), found in some of the fractions, was very high. It was expected that the blank experiment will show the phthalates to be artifacts. However, in the products of the blank experiment, no significant amounts of phthalates were observed.

On the basis of evidence obtained from ether-soluble acids, i. e. the predominance of saturated unbranched dicarboxylic acids of higher molecular mass ($>C_7$), together with smaller but significant yields of branched dicarboxylic, isoprenoid and keto-acids, it may be supposed that the Green River shale kerogen is predominantly of an open-chain aliphatic structure. Such an assumption corroborates with the previously suggested kerogen structure[13,16].

Identification of only small amounts of tricarboxylic acids, the only ones which might have originated from alicyclic structures, suggests that alicyclic type of structure may represent just a minor part of the kerogen.

The conclusions concerning the kerogen structure would be justified only by assuming that the intermediate ether-soluble acids are representative of the whole kerogen, i. e., that similar intermediates might be expected as products of further degradation of the precipitated acids.

Nevertheless, since the presented structural interpretation was based on the evidence from soluble acids only, whose yield represented maximum 20% of the kerogen, its generalization should be confirmed only if similar evidence should be obtained from the examination of the precipitated acids. Hence, the final structural interpretation of the kerogen from the investigated sample of the Green River shale must await the results of structural investigations of the fraction of precipitated acids.

Acknowledgements. The authors are grateful to Dr R. Jacquesy, Research Director, University of Poitiers, France, for her interest in the work and assistance in the interpretation of mass spectra, as well as to Dr W. E. Robinson, Laramie Energy Research Center, USA, who kindly provided the sample of the Green River shale used in this experiment. The technical assistance of Mrs. J. Joffre and Miss B. Janković is greatly appreciated. This work was supported in part by the Research Fund of the S. R. Serbia (Yugoslavia).

Digitized by Google

ИЗВОД

ТУМАЧЕЊЕ ПРИРОДЕ КЕРОГЕНА GREEN RIVER ШКРИЉЦА НА ОСНОВУ КАРАКТЕРА ПРОИЗВОДА СТУПЊЕВИТЕ ОКСИДАЦИЈЕ АЛКАЛНИМ ПЕРМАНГАНАТОМ. ДОКАЗИ ДОБИВЕНИ ИСПИТИВАЊЕМ РАСТВОРНИХ КИСЕЛИНА

ANDRÉ AMBLÈS, МИЛИЦА В. ЂУРИЧИЋ и ДРАГОМИР ВИТОРОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Изведена је пажљива деградација керогенског концентрата Green River шкриљца (САД) алкалним перманганатом, у 40 ступњева. Добивен је врло висок укупан принос оксидационих производа (око 81% у односу на првобитну органску супстанцу). Нађено је да се киселине растворне у етру (15% од оксидационих производа) састоје од засићених нормалних дикарбонских киселина (C_7-C_{17}), као главних компоненти, засићених рачвастих дикарбонских киселина (C_8-C_{15}), изопреноидних киселина (C_{14}-C_{17}), кето-киселина (C_8-C_{17}), трикарбонских киселина (C_8-C_{11}), засићених нормалних монокарбонских и ароматичних киселина. На бази састава фракције киселина растворних у етру претпоставља се да је део керогена Green River шкриљца, од којег су постале ове киселине, претежно алифатичне структуре.

(Примљено 26. марта 1981)

REFERENCES

1. D. Vitorović, „Structure elucidation of kerogen by chemical methods", Chapter 10, in: „*Kerogen, Insoluble Organic Matter From Sedimentary Rocks*", ed. B. Durand, Editions Technip, Paris 1980, pp 301–338
2. W. E. Robinson, J. J. Cummins, K. E. Stanfield, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1134 (1956)
3. W. E. Robinson, D. L. Lawlor, *Fuel*, **40**, 375 (1961)
4. W. E. Robinson, D. L. Lawlor, J. J. Cummins, J. I. Fester, *U. S. Bureau of Mines, Rep. Invest.* 6166, 33 p. (1963)
5. W. E. Robinson, „Kerogen of the Green River Formation", Chapter 26, in: „*Organic Geochemistry — Methods and Results*", eds. G. Eglinton, M. T. J. Murphy, Springer Verlag, Berlin 1969, pp 619–637
6. W. E. Robinson, „Origin and characteristics of Green River oil shale", Chapter 4, in: „*Oil Shale*", eds. T. F. Yen, G. V. Chilingarian, Elsevier, Amsterdam 1976, p. 61–79
7. M. L. J. van den Berg, J. W. de Leeuw, P. A. Schenck, *Advances in Organic Geochemistry 1973*, eds. B. Tissot, F. Bienner, Editions Technip, Paris 1974, p. 163
8. M. L. J. van den Berg, „Some investigations on the chemical nature of kerogen", *Ph. D. Thesis*, Technische Hogeschool, Delft, Drukkerij Princo, Culemborg 1975
9. T. F. Yen, „Structural aspects of organic components in oil shales", Chapter 7, in: „*Oil Shale*", eds. T. F. Yen, G. V. Chilingarian, Elsevier, Amsterdam 1976, p. 129–148.
10. D. K. Young, T. F. Yen, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1411 (1977)
11. A. L. Burlingame, P. A. Haug, H. K. Schnoes, B. R. Simoneit, *Advances in Organic Geochemistry 1968*, eds. P. A. Schenck, I. Havenaar, Pergamon Press, Oxford 1969, p. 85
12. B. R. Simoneit, A. L. Burlingame, *Advances in Organic Geochemistry 1973*, eds. B. Tissot, F. Bienner, Editions Technip, Paris 1974, p. 191
13. M. V. Djuričić, R. C. Murphy, D. Vitorović, K. Biemann, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**, 1201 (1971)
14. B. Tissot, G. Deroo, A. Hood, „*Geochemical Study of the Uinta Basin: Formation of Petroleum From the Green River Formation*", Institut Français du Pétrole, Division Géologie, 1977
15. S. P. Markey, „Structure elucidation of organic compounds in complex mixtures by mass spectrometry", *Ph. D. Thesis*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 1968
16. R. C. Murphy, K. Biemann, M. V. Djuričić, D. Vitorović, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **36**, 281 (1971).

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (6) 285–290 (1981)

GHDB-736

547.556.33

Original scientific paper

KINETIC METHODS OF ANALYSIS IN WATER–ORGANIC SOLVENT MIXTURES

GORDANA A. MILOVANOVIĆ, LJILJANA TRIFKOVIĆ and TOMISLAV J. JANJIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P. O. Box 550, YU-11001 *Belgrade*

(Received 10 March 1981)

The effect of a greater number of organic solvents on the catalytic oxidation of azorubin S and pyrocatechol violet by hydrogen peroxide, in the presence of manganese(II) and copper(II), respectively, as the catalysts, was investigated. It was established that the presence of 30 volume per cent of acetone makes possible the determination of manganese in concentrations ranging from 0.44 to 1.76 mg/m³, which means that the limit of manganese determination is 10 times smaller compared to the same determination in pure aqueous solution. The performance of the oxidation of pyrocatechol violet by hydrogen peroxide in solutions containing 30 volume per cent of acetonitrile, permits the determination of copper in the concentration range from 3.3 to 13.2 mg/m³. In the latter case the addition of acetonitrile makes the limit of the determination 300 times smaller. Apart from the aforesaid, the presence of acetonitrile increases the selectivity of the oxidation of pyrocatechol violet by hydrogen peroxide, catalysed by copper, since under these conditions it is possible to determine copper in the presence of five-fold excesses of manganese(II) and cobalt(II).

Recently many attempts have been made to increase the selectivity of catalytic determination methods by combining them with separation methods, out of which the process of extraction has been the most widely used. The so-called „extraction catalytic procedure" is based on the determination which is carried out after the extraction either in a mixture of water and organic solvent or in a pure organic medium[1].

In order to explain the effect of organic solvents on redox processes catalysed by copper(II), Dolmanova *et al.*[2] have investigated the catalytic oxidation of hydroquinone by hydrogen peroxide in water–organic solvent mixtures. They have concluded that the application of kinetic methods of analysis in water–organic solvent mixtures might be of a wider interest in view of the fact that organic solvents affect the reaction mechanisms which is reflected, in some cases, in the increase of the sensitivity and the selectivity of the reactions involved. Besides, indicator reactions carried out in water–organic solvent mixtures offer the possibiliy of determining organic compounds which are insoluble in water but affect the indicator reaction rate.

In this work we have studied the effect of a greater number of organic solvents on the oxidation of azorubin S by hydrogen peroxide, catalysed by manganese(II) and the oxidation of pyrocatechol violet, catalysed by copper(II), in order to increase the sensitivity and selectivity of these reactions.

Digitized by Google

The following organic solvents which are miscible with water have been investigated: ethyl alcohol, methyl alcohol, isopropyl alcohol, acetone, acetonitrile, dioxane, dimethyl sulphoxide, dimethylformamide, ethyl acetate and ethylene glycol.

EXPERIMENTAL

Reaction rates were followed photometrically on Carl Zeiss Jena Specol, at the wavelength of 482 nm (oxidation of azorubin S) and 500 nm (oxidation of pyrocatechol violet), in 5 cm cells. Solution absorbance was measured every 30 seconds over a period of 5 minutes from the onset of the reaction.

The pH-measurments were carried out on a Radiometer 4C pH-meter.

All the solutions were prepared from *p.a.* reagents and redistilled water. The stock solutions were of the following concentrations (kmol/m³): azorubin S (Merck), 1×10^{-5}, pyrocatechol violet (Merck), 1×10^{-3}, hydrogen peroxide (Merck), 9.8, sodium hydrogen carbonate (Merck), 0.2; borate buffer (pH = 8.65), 0.1 kmol m^{-3} was obtained by mixing $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$ (Reanal) and NaOH (Merck). Stock solutions were diluted to concentrations required by 1×10^{-3} kmol m^{-3} HCl. Organic solvents were *p.a.* (Merck).

The reactions were carried out in a way analogous to that described in our previous papers[3,4] dealing with determinations in aqueous solutions, while definite quantities of organic solvents were placed into the vessel compartment containing the catalyst.

All the measurements were made at a temperature of 298.15 ± 0.1 K.

RESULTS AND DISCUSSION

Oxidation of Azorubin S by Hydrogen Peroxide in Water-Organic Solvent Mixtures

The rate of the investigated reaction was followed in the presence of manganese as the catalyst and in its absence, in mixtures of water and above mentioned organic solvents. It has been found that isopropyl alcohol, dimethyl sulphoxide and ethylene glycol do not affect the noncatalytic reaction but exert an inhibitory effect on the catalytic reaction, as might be seen from Fig. 1. Dioxane, when present

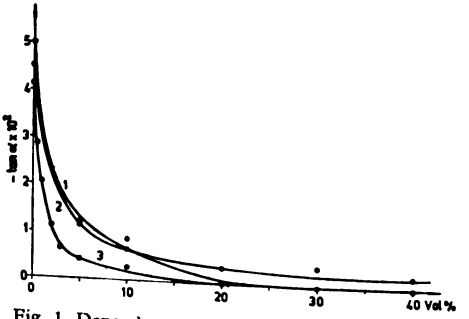


Fig. 1. Dependence of $-\tan\alpha$ on isopropyl alcohol (1), dimethyl sulphoxide (2) and ethylene glycol (3) concentration in the oxidation of azorubin S by hydrogen peroxide, catalysed by manganese(II). Initial concentrations (kmol/m³): azorubin S — 4.0×10^{-7}, hydrogen peroxide — 3.9×10^{-2}, carbonate buffer — 0.8, pH(R) = 9.35, Mn(II) — 8.0×10^{-7}

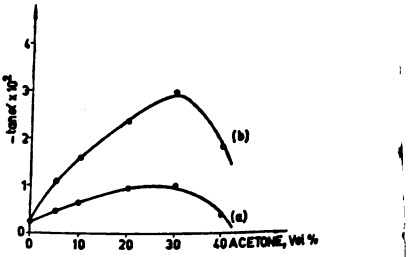


Fig. 2. Dependence of $-\tan\alpha$ on acetone concentration in the oxidation of azorubin S by hydrogen peroxide, a) noncatalytic reaction, b) catalytic reaction. Initial concentrations (kmol/m³): azorubin S — 4.0×10^{-7}, hydrogen peroxide — 3.9×10^{-2}, carbonate buffer — 0.8, pH(R) = 9.35, Mn(II) — 1.0×10^{-7}

at concentrations higher than 30 volume per cent, begins to slightly accelerate the catalytic reaction whereas acetone produces a maximum effect on both reactions

Digitized by Google

studied, when the reaction mixture contains 30 volume per cent of this solvent (Fig. 2). On the basis of the fact that acetone accelerates the oxidation of azorubin S and that in solutions containing 30 volume per cent of acetone there is a maximum difference in rates between the catalytic and the noncatalytic reaction, we considered that this effect might be used to increase the sensitivity of the method for the determination of manganese. Therefore, in order to find out the necessary optimum experimental conditions for the determination of manganese in water-acetone solutions, the kinetics of both the catalytic and the noncatalytic reactions in these solutions have been investigated.

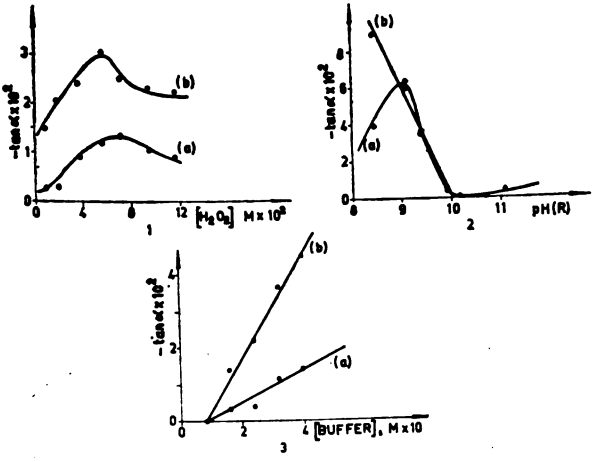


Fig. 3. Dependence of $-\tan\alpha$ on hydrogen peroxide concentration – **1**, pH(R) – **2**, and buffer concentration – **3**, in the oxidation of azorubin S; a) noncatalytic reaction, b) catalytic reaction. Initial concentrations (kmol/m³): azorubin S – 4.0×10^{-7}, hydrogen peroxide – 5.7×10^{-2}, carbonate buffer – 4.0×10^{-1}, pH(R) = 8.4, Mn(II) – 1.0×10^{-8} (**1**,**3**) and 4.5×10^{-8} (**2**).

Figure 3 shows the dependence of the catalytic and the noncatalytic reaction upon the concentration of hydrogen peroxide; it might be seen that the optimum hydrogen peroxide concentration is 5.7×10^{-2} kmol m^{-3}, since at this concentration the rate of the catalytic reaction is the highest and at the same time the difference between the rates of the reactions studied is the greatest. The same figure illustrates the change in rates if investigated reactions with the alteration of the pH-value of the solution; therefrom it might be concluded that the rate of the catalytic reaction as well as the difference in rates between the catalytic and the noncatalytic reactions are higher at lower pH-values. It has been established that the rate of both reactions studied increases linearly with the increase of buffer concentration (Fig. 3).

On the basis of all the results obtained the following experimental conditions for the determination of manganese in solution containing 30 volume per cent of acetone have been selected: azorubin S, 4.0×10^{-7} kmol/m³, hydrogen peroxide,

Digitized by Google

5.7×10^{-2} kmol/m³, carbonate buffer 4.0×10^{-1} kmol/m³, pH(R)=8.4.The determination was performed by the application of the differential form of the tangent method, the calibration graph being given by the following equation:

$-\tan\alpha=1.7\times10^{-2}\,C+3.6\times10^{-2}$ (C denotes the concentration of manganese in mg/m³). The results obtained are given in Table I from which it is seen that manganese was determined in the range from 0.44 to 1.76 mg/m³ with relative standard deviation amounting to about 7%. On the basis of these results it might be concluded that the smallest concentration of manganese which was successfully determined amounted to 0.44 mg/m³ and this is ten-fold smaller concentration that the smaller one determined in pure aqueous solutions by the application of the same indicator reaction[3].

Oxidation of Pyrocatechol Violet by Hydrogen Peroxide in Water–Organic Solvent Mixtures

Investigations of the oxidation of pyrocatechol violet by hydrogen peroxide, catalysed by copper(II), as well as the corresponding noncatalytic reaction have shown that isopropyl alcohol and acetone have no effect on the noncatalytic reaction, while they act inhibitory on the corresponding catalytic reaction (Fig. 4). Methyl alcohol, ethyl alcohol and dioxane, when present up to 20 volume per cent at the most, accelerate slightly the catalytic reaction, whereas at higher concentrations they exhibit a contrary effect. It has been found that the greatest effect is that

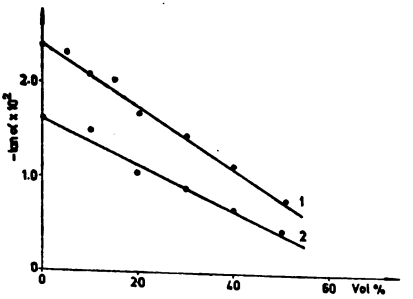


Fig. 4. Dependence of $-\tan\alpha$ on isopropyl alcohol (1) and acetone (2) in the oxidation of pyrocatechol violet by hydrogen peroxide, catalysed by copper(II). Initial concentrations (kmol/m³): pyrocatechol violet -1.2×10^{-5}, hydrogen peroxide -17×10^{-2}, borate buffer -2.0×10^{-2}, pH(R)=8.65, Cu(II) -6.5×10^{-6}.

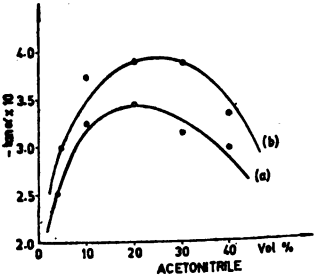


Fig. 5. Dependence of $-\tan\alpha$ on acetonitrile concentration in the oxidation of pyrocatechol violet by hydrogen peroxide; a) noncatalytic reaction b) catalytic reaction. Initial concentrations (kmol/m³): pyrocatechol violet -1.2×10^{-5}, hydrogen peroxide -17×10^{-2}, borate buffer -4.0×10^{-3}, pH(R)=8.65, Cu(II) -3.0×10^{-8}.

of acetonitrile. The dependence of the oxidation of pyrocatechol violet on acetonitrile concentration is given in Fig. 5 from which it might be seen that this solvent strongly accelerates the reaction, and that the greatest difference in rates between the catalytic and the noncatalytic reaction is in the presence of 30 volume per cent of this solvent. Therefore, in future investigations we have attempted to develop a kinetic method for the determination of copper in acetonitrile solution, which would be more sensitive than the same analogous method in pure aqueous solution. In order to find out the optimum experimental conditions for these deter-

Digitized by Google

minations we have studied the kinetics of the catalytic and the noncatalytic reaction in solution containing 30 volume per cent of acetonitrile (Fig. 6). As optimum

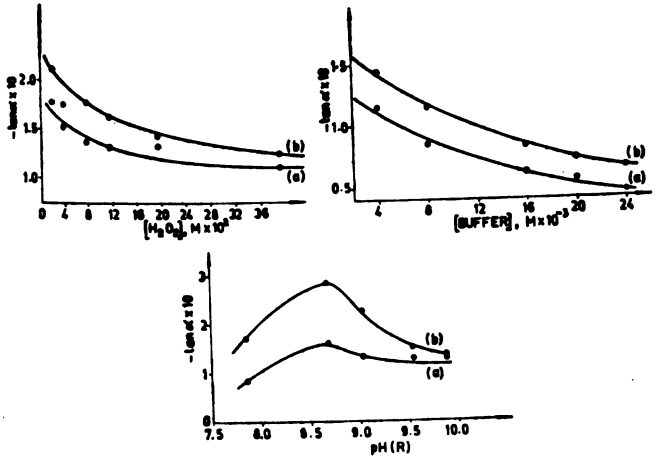


Fig. 6. Dependence of $-\tan\alpha$ on hydrogen peroxide concentration – **1**, buffer concentration – **2**, and pH(R) – **3**, in the oxidation of pyrocatechol violet by hydrogen peroxide; a) noncatalytic reaction, b) catalytic reaction. Initial concentration (kmol/m³): pyrocatechol violet -1.2×10^{-5}, hydrogen peroxide -3.9×10^{-2}, borate buffer -4.0×10^{-3}, pH(R)=8.65, Cu(II) -1.6×10^{-8}.

conditions were chosen those under which the rate of the catalytic reaction was the highest, and at the same time, the difference between the rates of the catalytic and the noncatalytic reactions the greatest, i. e.: pyrocatechol violet, 1.2×10^{-5} kmol/m³ hydrogen peroxide, 3.9×10^{-2} kmol/m³, borate buffer, 4.0×10^{-3} kmol/m³, pH(R)=8.70. Copper determinations were performed by applying the differential form of the tangent method whereby the calibration graph given by the equation $-\tan\alpha=3.5\times10^{-2}C+0.168$ was used (C denotes the concentration of copper in mg/m³). The results of these determinations are given in Table I; as shown, copper was determined in concentrations ranging from 3.3 to 13.2×10^{-1} mg/m³, with relative standard deviation amounting to about 6%. By comparing these results with those obtained in pure aqueous solution[4], it might be seen that the addition of acetonitrile makes possible the determination of 300-fold smaller concentration of copper.

TABLE I. *Kinetic determination of ultramicro quantities of manganese*(II) *and copper*(II)

Ion	Taken mg/m³	Found mg/m³	Number of determinations	Relative standard deviation (%)
Manganese	0.44	0.44±0.03	5	6.8
	1.10	1.25±0.07	5	5.6
	1.76	1.76±0.07	5	4.0
Copper	0.33	0.31±0.02	5	6.4
	0.66	0.64±0.02	5	3.1
	1.32	1.33±0.04	5	3.0

Digitized by Google

Finally, the effect of manganese(II) and cobalt(II) ions on the accuracy of copper determinations in water-acetonitrile mixtures has been investigated. It was established that in the presence of five times greater concentrations of these ions with respect to copper(II) the error of the determination was lower than 10%.

On the basis of all aforesaid one might conclude that the performance of the oxidation of pyrocatechol violet by hydrogen peroxide, catalysed by copper(II), in solutions containing 30 volume per cent of acetonitrile increases also the selectivity of this indicator reaction; the presence of manganese(II) and cobalt(II), respectively, already in a 1:1 mole ratio with respect to copper, interferes with the determination of copper in pure aqueous solution.

*

Acknowledgment. The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support.

ИЗВОД

КИНЕТИЧКЕ МЕТОДЕ АНАЛИЗЕ У СМЕШАМА ВОДА-ОРГАНСКИ РАСТВАРАЧ

ГОРДАНА А. МИЛОВАНОВИЋ, ЉИЉАНА ТРИФКОВИЋ и ТОМИСЛАВ Ј. ЈАЊИЋ

Хемијски институт, Природно-математички факултет, Универзитет у Београду, 11001 Београд

Испитан је утицај већег броја органских растварача на оксидацију азорубина S водоник-пероксидом, катализирану манганом(II) и оксидацију пирокатехин-љубичастог водоник-пероксидом, у присуству бакра(II) као катализатора. Утврђено је да се у присуству 30 запреминских процената ацетона осетљивост оксидације азорубина S водоник-пероксидом у односу на манган(II) повећава 10 пута, што омогућава одређивање мангана у концентрацијама од 0,44 до 1,76 mg/m³. У случају оксидације пирокатехин-љубичастог водоник-пероксидом повећава се осетљивост 300 пута у односу на бакар(II), из раствора који садржи 30 запреминских процената ацетонитрила, што омогућава одређивање бакра у концентрацијама од 0,33 до 1,32 mg/m³. Поред тога, утврђено је да ацетонитрил повећава селективност оксидације пирокатехин-љубичастог водоник-пероксидом, катализиране бакром(II) јер омогућава одређивање бакра у присуству пет пута већих концентрација мангана(II) и кобалта(II).

(Примљено 10. марта 1981)

REFERENCES

1. M. Otto, H. Mueller and G. Werner, *Talanta*, **25**, 123 (1978)
2. I. F. Dolmanova, O. I. Melnikova, T. N. Shekhovtsova, *Zh. Analit. Khim.*, **33**, 2096 (1978)
3. M. A. Sekheta, G. A. Milovanović and T. J. Janjić, *Mikrochim. Acta*, 297, 1978 I
4. G. A. Milovanović, Ph. D. Thesis, Faculty of Science, Belgrade University, 1975.

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (6) 291–296 (1981)

GHDB-737

547.565.3

Original scientific paper

REACTIONS OF HYDROXYBENZENES IN STRONGLY ACIDIC MEDIA. III. REACTIONS OF 1,2,3-TRIHYDROXYBENZENE AND ITS COMPLEXES WITH NIOBIUM IN CONCENTRATED SULPHURIC ACID SOLUTIONS

FATIMA DŽ. BAJRAKTARI, DRAGAN S. VESELINOVIĆ and DRAGAN A. MARKOVIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade

(Received 26 February 1981)

Ultraviolet spectra of 1,2,3-trihydroxybenzene (THB) in sulphuric acid solutions were recorded. The time changes in the spectra were followed at higher acid concentrations (>70% H_2SO_4). After several days a precipitate which is probably due to polymerization of the sulphonated product, is observed in the solution. It has been also shown that THB forms a complex compound with niobium in sulphuric acid solutions at concentrations above 80%. The composition of the formed complex is 1:1 = Nb: THB and the stability constants are 4.2×10^5 and 2.0×10^2 in 95% and 85% H_2SO_4 respectively.

It has been shown earlier[1] that reactions between sulphuric acid and the phenol ligand considerably affect the formation and stability of metal complexes in strongly acidic media. In order to be able to distinguish possible chemical changes of formed complexes from those originating from changed ligand molecules in contact with the acid, it is necessary to investigate first the behaviour of hydroxybenzene in the acid medium.

EXPERIMENTAL

The spectra were recorded on a Specord UV-VIS spectrphotometer, Carl Zeiss, Jena, and the absorbance of the solution was measured on a Unicam SP-600 spectrophotometer using 1 cm quartz cells.

Solutions of determined concentrations (in %) were prepared by diluting 96% H_2SO_4 (*p.a.* Merck) with doubly distilled water and each concentration was checked by titration with standard NaOH solution. The 1,2,3-trihydroxybenzene (THB) used (pyrogallol, RP grade, Carlo Erba), was always prepared as a fresh solution by dissolving determined quantities of THB with corresponding volumes of the acid. Niobium standard solution was obtained by fusing Nb_2O_5 (AR grade, BDH) with $KHSO_4$ and by dissolution in 96% H_2SO_4.

RESULTS AND DISCUSSION

Spectrophotometric investigation of the system 1,2,3-trihydroxybenzene—sulphuric acid.

Ultraviolet spectra of THB solutions were recorded at various sulphuric acid concentrations (from 10% to 96%). Two maxima, at approximately 210 and 265 nm, were observed in the spectra up to 60% sulphuric acid. The absorbance at 210 nm considerably exceeded that at 265 nm. The form of the spectrum did not change with time. Such and similar spectra are characteristical for most hydroxybenzenes in aqueous solutions[2–4].

Digitized by Google

At H_2SO_4 concentrations higher than 70%, changes in the spectra were caused by the solvent. The spectrum within the first two hours after dissolution of THB in 70% acid was the same as that in acid solutions of lower concentrations. A bathochromic shift of the longer wave maximum, observed 3 h after preparation of the solution, becomes pronounced after 24 h. In 80% acid, at the same THB concentration (1×10^{-3} mol/dm^3) the absorption increases in the region of about 270 nm ($\Delta A \approx 0.8$) and the corresponding maximum shifts further towards longer waves. Another maximum also appears in this acid in the region of about 340 nm. All the observed changes develop more rapidly than in 70% sulphuric acid.

Spectral changes are even more pronounced in 96% H_2SO_4. Two maxima, at approximately 330 and 285 nm, and an inflexion point at about 240 nm are seen clearly. The form of the spectrum changes with time. Due to the growing intensity of a closely lying band in the region of 330 nm, the maximum at 285 nm disappears while the inflection at 240 nm transforms into another maximum. Absorption in the region of 330 nm considerably increases with time. After several days a precipitate is formed in the solution. All the above described changes in the spectra are shown in Fig. 1.

At lower THB concentrations (3×10^{-5}) mol/dm^3 changes of the maximum in the region of 210 nm can also be seen. In this spectral region no changes are evident up to 80% sulphuric acid. At higher concentrations of the acid the absorption band shifts from 205 nm and becomes fixed at approximately 215 nm after 24 h. At the same time the absorbance at the maximum increases. The inflection point is also shifted from 220 nm to 240 nm where it is transformed into a separate band. In 80% acid the maxima at 240 nm and 320 nm are clearly seen 24 h after mixing of the reactants, whereas in 96% H_2SO_4 they are observed immediately. The spectrum is qualitatively exactly the same as at higher THB concentrations.

The precipitate separated in 96% acid at higher THB concentrations dissolves by adding water to the system. The spectrophotogram recorded in such a solution is qualitatively the same as that obtained for THB in 96% H_2SO_4 This also points out that the precipitate results from some irreversible reaction in the solution of acid, most probably sulphonation. Quantitative analysis has shown formation of sulphonated THB starting from 80% acid. According to some authors[5–11] sulphonation of benzene derivatives should be manifested in the spectra by the appearance of an absorption band at 280 nm. Such a band appears in all THB solutions in 80% and more concentrated H_2SO_4. The absorption bands in the regions of 240 nm and 340 nm appear in alcoxy- and hydroxybenzene derivatives whenever they are protonated on the ring, indicating a formation of benzenium ions[12]. These spectral changes are always completely reversible at decreasing concentrations of the acid. Besides, such a protonation is a very fast process and the time elapsed from the moment of the contact of the reactants should not affect the reaction.

In the presented spectra (Fig. 1) both bands ascribed to protonation of aromatic carbon appear but they behave in a way different from the case of formation of other benzenium ions[2,12]. First, the increase (with time) of the absorbance of both bands is pronounced, especially at 330 nm, what might lead to the conclusion that protonation is also time dependent. Second, by observing the spectra of the precipitate formed in 96% acid and dissolved at lower acid concentration, it is seen that the given form of the compound is stable, and the corresponding reaction is not a reversible process which is almost a rule if only protonation takes place in the system.

Digitized by Google



Fig. 1. The absorption spectra of the system H_2SO_4-THB: 1) 70% H_2SO_4-1×10^{-3} mol/dm^3 THB recorded 30 min after making of solution. 2) as above after 24 h. 3) 80% H_2SO_4-1×10^{-3} mol/dm^3 THB 2 hours after making of solution. 4), 5) and 6) 96% H_2SO_4-1×10^{-3} mol/dm^3 THB after 15 min, 1 h and 24 h respectively.

Trihydroxybenzene ionization reactions in acidic media are more complex than those of mono- and dihydroxybenzenes[13]. Besides simple protonation on carbon, dications are formed by protonation on both the ring carbon and oxygen. Polymerization and formation of some undefined products are also often found. According to the form of the presented spectra, THB is simultaneously protonated and sulphonated whereby introduction of a sulpho group into the molecule, i.e., further polymerization, prevent reversible exchange of protons with the solvent. Formation of the precipitate is most probably due to polymerization of sulphonated THB. It is quite possible that an additional proton is blocked in such a polymerization product, thus preventing deprotonation in a more diluted acid.

Simple protonation of weak bases, including hydroxybenzenes, is an equilibrium reaction. The equilibrium shift to one or the other side depends most, besides usual parameters, on the acid strength and the nature of the base. Constant increase of absorbance in the region of 320—340 nm apparently represents some kind of a nonequilibrium process. If the appearance of a band in this spectral region indicates a formation of benzenium ions in the observed system it is then probable that parallel development of other reactions (sulphonation, polymerization) changes the protonation of THB on a C atom into a nonequilibrium reaction. In such a case, formation of sulphonated and C protonated THB may be expected in a solution. If an earlier explanation[1], concerning conditions of metal complexes formation in strongly acidic hydroxybenzene solutions is accepted, then it follows, from the fact that THB forms coloured complexes when dissolved in concentrated acid, that it is protonated also on oxygen from one of hydroxyl groups. It is therefore most probable that a diprotonated form of THB is formed in 96% sulphuric acid solution. Gradual development of sulphonation blocks the additional proton on the ring for further exchange with the solvent and the increase of the sulphonated form increases the absorbance at 330 nm. Introduction of the sulpho group into a molecule does not affect the second positon of protonation (on oxygen) and should not influence formation of metal complexes as has been observed by sulphonation of monohydroxybenzene (phenol)[1].

Digitized by Google

Niobium (V) and 1,2,3-trixydroxybenzene complex compounds

It has been shown earlier that Nb(V) forms complex compounds with 1,4-dihydroxybenzene (hydroquinone) in concentrated sulphuric acid solutions[15-16]. By adding of Nb(V) into the THB solution in 96% sulphuric acid, a coloured complex is formed which absorbs in the visible part of the spectrum with a maximum at approximately 395 nm (Fig. 2). The absorbance at the maximum slowly decreases with time but the intensity of such a change does not affect the accuracy of measurements. No change in the spectrum of the complex compound was observed when a THB solution was used after 24 h of standing. It can therefore be concluded that the change with time of THB in sulphuric acid solution (sulphonation) has no more appreciable effects on the complex formation.

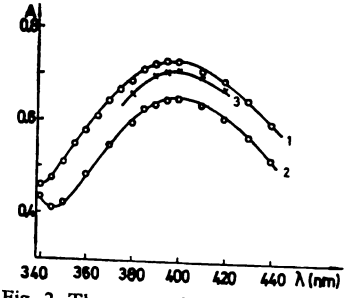


Fig. 2. The apsorption spectra of the system Nb – THB, 96% H_2SO_4: 1) 45 min, 2) 24 h and 3) with the THB solution after 24 h of standing.

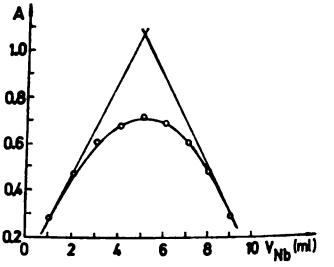


Fig. 3. The Job curve obtained for the system Nb – THB, 96% H_2SO_4, $\lambda = 395$ nm, $C_{THB} = C_{Nb} = 1 \times 10^{-3}$ mol/dm³.

The apsorption spectrum of the complex compound was recorded at equimolar concentrations of the components ($C_{THB}=C_{Nb}=5\times10^{-3}$ mol/dm³) and also at an excess of one of them ($C_{THB}=8\times10^{-3}$; $C_{Nb}=1\times10^{-3}$ and $C_{THB}=1\times10^{-3}$; $C_{Nb}=9.9\times10^{-3}$ mol/dm³). At reactant concentrations below 1×10^{-3}, formation of the complex was not observed. On the other side, the solubility of niobium in 96% sulphuric acid is not higher than 0.01 mol/dm³ but at THB concentrations above 0.01 the precipitate rapidly appears in the solution. The range of reactant concentrations available for measurements was thus limited.

After it had been proved that Beer's law is valid for a given range of concentration of reactants, the composition of the complex was determined by the Job method[17]. The absorbance was measured for a series of solutions with different volumes of niobium and THB having equal initial concentrations 0.01 mol/dm³. It can be seen from the graphical presentation given in Fig. 3 that the curve obtained by the Job method has a maximum at equal reactants' volumes, showing the formation of the complex Nb: THB = 1. The molar absorption coefficient (ε) and the stability constant were determined by the method of Sommer[18]. The data required for calculation were obtained from the Job curves. The molar absorption coefficient was calculated according to the equation:

$$\varepsilon = \frac{1}{C_0}\left[\frac{A_1 A_2^2 - A_2 A_1^2}{A_2^2 (n_1 - n_1^2) + A_1^2 (n_2^2 - n_2)}\right]^{1/2} \qquad (1)$$

Digitized by Google

where C_0 is the initial reactants' concentration (0.01 mol/dm^3), A_1 and A_2 are absorbance values near the maximum of the Job curves, and n_1 and n_2, corresponding values of molal fraction of ligands. Thus calculated molar absorption cefficient of the complex was equal for the three wavelengths used in the performed measurements (385, 395 and 400 nm).

To calculate the stability constant, K_s, the following equation was used:

$$K_s = \frac{A}{\varepsilon\left[C_0(1-n) - \frac{A}{\varepsilon}\right]\left[C_0 n - \frac{A}{\varepsilon}\right]^q} \qquad (2)$$

where A is the maximum absorbance value on the Job curve, n the molar fraction of the ligand at the maximum of the curve, and ε the number of molecules of the ligand in the complex. The stability constant $K_s = 4.2 \times 10^5$ was calculated for the temperature of 23°.

The niobium – THB complex in 85% H_2SO_4 shows a considerably lower absorption than in 96% acid. Time dependence of the absorbance is more expressed here and its percentual change (increase) is more prominent than in the 96% acid. When using solutions with a THB concentration above 0.001 mol/dm^3, fresh solution had to be prepared repeatedly, since intensive colour and absorption in the visible part of the spectrum appeared at higher concentrations. In contrast to solutions in 96% acid the appearance of a precipitate was not observed even at 0.1 mol/dm^3 concentration of THB. The data obtained in a similar manner as in previous calculation are: the ratio of reactants in the complex is 1:1 as in 96% sulphuric acid, and $K_s = 2.0 \times 10^2$.

By comparing the stability conctants for both acid concentrations it can be concluded that a more stable complex is formed in 96% acid. Formation of complexes was not observed in acids of concentration below 65–70%. Niobium complexes with 1,4-dihydroxybenzene behave in a similar way[15]. This proves the conclusion drawn earlier[1] that the acid concentration is decisive for the stability and formation of complexes (i.e. ability of an acid to protonate an organic ligand). The fact that decomposition of complexes does not occur with time, makes possible both assumptions, of protonation of the hydroxyl oxygen and of the formation of sulphonated dication, since, although evident, sulphonation cannot affect the ligand bonding with the metal via the protonated OH group. In the systems where sulphonation of an organic molecule on an atom next to the protonated OH group is possible, sulphonation leads to decomposition of the complex and disappearance of the colour of the solution[1].

Digitized by Google

ИЗВОД

РЕАКЦИЈЕ ХИДРОКСИБЕНЗЕНА У ЈАКО КИСЕЛИМ СРЕДИНАМА. III. РЕАКЦИЈЕ 1,2,3-ТРИХИДРОКСИБЕНЗЕНА И ЊЕГОВИ КОМПЛЕКСИ СА НИОБИЈУМОМ У КОНЦЕНТРОВАНИМ РАСТВОРИМА СУМПОРНЕ КИСЕЛИНЕ

ФАТИМА Ц. БАЈРАКТАРИ, ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ и ДРАГАН А. МАРКОВИЋ

Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета у Београду, п. пр. 550, 11001 *Београд*

Извршено је снимање ултраљубичастих спектара система 1,2,3-трихидроксибензен — сумпорна киселина. На основу промена у интензитету и положају спектралних трака показано је да при већим концентрацијама сумпорне киселине од 80%, настају знатније промене на молекулу 1,2,3-трихидроксибензена. Поред протонације на угљенику и кисеонику долази и до сулфонације на прстену. Сулфонација сне омета грађење комплекса 1,2,3-трихидроксибензена и ниобијума у растворима сумпорне киселине веће концентрације од 80%. Награђени комплекс апсорбује у видљивој области са максимумом на око 395 nm. Показано је да стабилност комплекса зависи од јачине киселине.

(Примљено 26. фебруара 1981)

REFERENCES

1. D. S. Veselinović, D. A. Marković, D. M. Jovanović, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **43,** 225 (1978)
2. D. A. Marković, *Ibid.*, **43,** 843 (1978)
3. L. Doub, J. M. Vandenbelt, *J. Am. Chem. Soc.*, **69,** 2714 (1947)
4. L. Doub, J. M. Vandenbelt, *Ibid.*, **71,** 2414 (1949)
5. B. G. Ramsey, *Ibid.*, **88,** 5358 (1966)
6. A. Magnini, *Gazz. Chim. Ital.*, **88,** 1063 (1958)
7. A. Magnini, R. Passerini, *J. Chem. Soc.*, 1168 (1952)
8. A. Magnini, C. Zauli, *Ibid.*, 4960 (1956)
9. G. Cilento, *Chem. Rev.*, **60,** 147 (1960)
10. A. Magnini, R. Passerini, G. Leandri, *Gazz. Chim. Ital.*, **84,** 73 (1954)
11. A. Magnini, L. Ruzzier, A. Tundo, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind., Bologna*, **14,** 81 (1956)
12. A. J. Kresge, Y. Chiang, L. E. Hakka, *J. Am. Chem. Soc.*, **93,** 6167 (1971)
13. G. A. Olah, Y. K. Mo, *Ibid.*, **94,** 5341 (1972)
14. S. Ya. Shnaiderman, *Ukr. Khim. Zh.*, **23,** 92 (1967)
15. D. A. Marković, *Ph. D. Thesis*, Belgrade University, 1976
16. G. R. Waterburg, C. E. Bricker, *J. Anal. Chem.*, **30,** 1007 (1958)
17. M. T. Beck, „*Chemistry of Complex Equilibria*", Van Nostrand — Reinhold, London 1970
18. L. Sommer, *Chem. Listy*, **55,** 574 (1961).

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (6) 297–302 (1981)

GHDB-738

543.257.1

Original scientific paper

FUNCTIONAL DEPENDENCE OF BUFFER CAPACITY ON pH FOR TWO-PHASE BUFFER SYSTEMS

TOMISLAV J. JANJIĆ and EMIL B. MILOSAVLJEVIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 *Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

(Received 25 February 1981)

Functional dependences of buffer capacity (β) on pH for two-phase buffer systems containing acid-base pairs of monoprotic acids are investigated. The equations derived in this study successfully explain changes in functional dependences $\beta = f(p\mathrm{H})$ for single-component two-phase buffers in which partition of the molecular component of the acid-base pair is complicated (accompanied) by secondary equilibria. Finally, the theory presented explains deviations from the rule of additivity of buffer capacities for multicomponent two-phase buffers in which interactions among the components of the combined acid-base pairs occur.

In our previous papers[1–4] two-phase buffer systems were described, and it was shown that they have important advantages over classical (monophase) buffers. It was also shown that the buffer curve shape for two-phase systems, in which partition of the molecular component of the acid-base pair is not complicated (accompanied) by secondary reactions, was the same as for monophase buffers[1].

However, this was not the case when secondary reactions did occur. Thus, ion-pair extraction, under the given conditions, widened buffer curves[2], whereas the existence of dimerization equilibrium in the organic phase caused an elongation of the corresponding curves[3].

To gain insight into this phenomenon, in the present paper the functional dependence of buffer capacity (β) on pH, in general case, is investigated.

MATHEMATICAL CONSIDERATIONS

For all types of two-phase buffers, the value K^* is defined as

$$K^* = a_{\mathrm{H}}\, C_{\mathrm{b}}^*/C_{\mathrm{a}}^* \qquad (1)$$

where $a_{\mathrm{H}} = 10^{-p\mathrm{H}}$, C_{b}^* is the sum of the apparent concentrations of all basic, whereas C^*_{a} is the sum of the apparent concentrations of all acidic species in the aqueous phase. The apparent concentration of a species in the aqueous phase is the concentration that would exist if the total amount of that species, in the entire system, were dissolved in the aqueous phase only.

From the mass balance it follows that

$$C_{\mathrm{a}}^* = C_{\mathrm{tot}}^* - C_{\mathrm{b}}^* \qquad (2)$$

where C^*_{tot} is the apparent total concentration of the acid-base pair.

Substituting into Eq. 1 $C^*_{tot} - C_b^*$ for C_a^* and solving for C_b^*, we obtain

$$C_b^* = K^* C^*_{tot} / (K^* + a_H) \cdot \quad (3)$$

Differentiation, dC_b^*/da_H, of Eq. 3 and substitution of da_H with $-2.303\, a_H\, dpH$, as well as of dK^* with $-2.303\, K^*\, dpK^*$, gives the following relationship for the buffer capacity of the investigated acid-base pair (β):

$$\beta = \frac{dC_b^*}{dpH} = 2.303 \frac{C^*_{tot}\, a_H K^*}{(K^* + a_H)^2} \left[1 - \frac{dpK^*}{dpH} \right] \cdot \quad (4)$$

From Eqs 1 to 3, we find

$$\frac{C_a^* C_b^*}{C^*_{tot}} = \frac{K^* C^*_{tot}\, a_H}{(K^* + a_H)^2} \cdot \quad (5)$$

It is straightforward to show that Eqs 4 and 5 lead to a buffer capacity equation of the form:

$$\beta = \underbrace{2.303 \frac{C_a^* C_b^*}{C^*_{tot}}}_{A} - \underbrace{2.303 \frac{C_a^* C_b^*}{C^*_{tot}} \frac{dpK^*}{dpH}}_{B} \cdot \quad (6)$$

EXPERIMENTAL

Experimental details concerning the various systems described here may be found in the references cited.

RESULTS AND DISCUSSION

From Eq. 6 it may be seen that the shape of the buffer curve [$\beta = f(pH)$] depends on the values of the terms A and B of this equation. The first term A reaches its maximum value of 0.575 C^*_{tot} when $C_a^* = C_b^*$, i.e., at $pH = pK^*$. The second term B determines whether the maxmum buffer capacity value will be equal to, less or greater than the corresponding value for classical buffers. This will, in turn, depend on whether the differential ratio dpK^*/dpH is equal to, greater or less than zero. Besides, the term B, if the derivative dpK^*/dpH does not reach its maximum (minimum) at $pH = pK^*$, determines the pH-shift of the maximum buffer capacity value away from $pH = pK^*$.

Integrating the equation $dC_b^* = \beta\, dpH$ between the limits pH_1 corresponding to $C_b^* = 0$, and pH_2 corresponding to $C_b^* = C^*_{tot}$, we have

$$C^*_{tot} = \int_{pH_1}^{pH_2} \beta\, dpH.$$

It follows that the area under the buffer curve, irrespective of the buffer type, is numerically equal to the apparent total concentration of the acid-base pair C^*_{tot} Thus, for a given C^*_{tot}, each decrease in the maximum buffer capacity value widens the corresponding buffer curves, and vice versa.

In order to facilitate the understanding of the following discussion, the definitions of equilibrium constants are summarized in Table I.

TABLE I. *Definition of equilibrium constants*[a]

Constant	Buffer type: Molecular acid/anionic base (HA/A⁻)	Buffer type: Cationic acid/molecular base (HB⁺/B)
Acid dissociation (mixed)	$(K_a^M)_{HA} = \frac{a_H C_A}{C_{HA}}$	$(K_a^M)_{HB} = \frac{a_H C_B}{C_{HB}}$
Partition coefficient	$(K_p)_{HA} = \frac{(C_{HA})_{org}}{C_{HA}}$	$(K_p)_B = \frac{(C_B)_{org}}{C_B}$
Ion-pair extraction	$K_b = \frac{(C_{HBA})_{org}}{C_{HB} C_A}$	
Dimerization	$K_{dim} = \frac{(C_{H2A2})_{org}}{(C_{HA})^2_{org}}$	

[a] For sake of simplicity, in the equilibrium expressions the charges of individual ions and 'aq' for concentrations in the aqueous phase are omitted.

From Mathematical Considerations, it may be seen that, depending on the value of the derivative dpK^*/dpH, two-phase buffers can be classified into the following three types:

1. $dpK^*/dpH=0$: An example for this type of two-phase buffer is a system that contains the acid-base pair of hexanoic acid in solvents 1-octanol/water[1]. The functional dependences of pK^* and β on pH for this buffer are shown in Fig. 1.

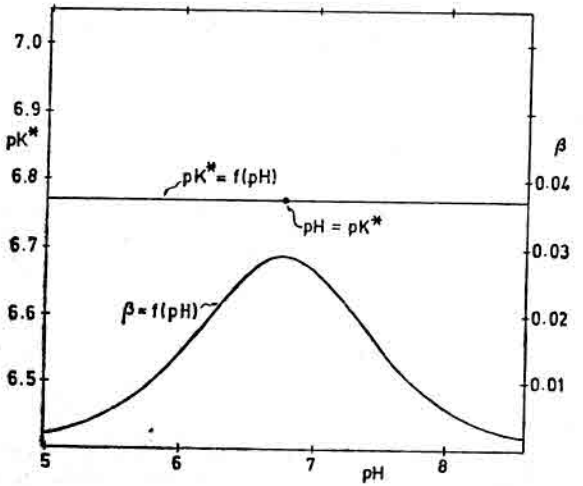


Fig. 1. Functional dependences of pK^* and β on pH for a two-phase buffer containing acid-base pair of hexanoic acid ($C^*_{tot}=0.050$ kmol m^{-3}). Solvent pair 1-octanol/water (1:1), $p(K_a^M)_{HA} = 4.79$, $\log(K_p)_{HA} = -1.98$, $I=0.05$, $t=25$°C.

From this figure, it may be seen that the differential ratio dpK^*/dpH is equal to zero, irrespective of pH, so that the corresponding buffer curve is analogous with that for classical buffers. Such buffer curve is characteristic for two-phase

systems in which partition of the molecular component of the acid-base pair is not complicated by secondary reactions. The relevant equilibria in these two-phase buffers are summarized in Fig. 2a.

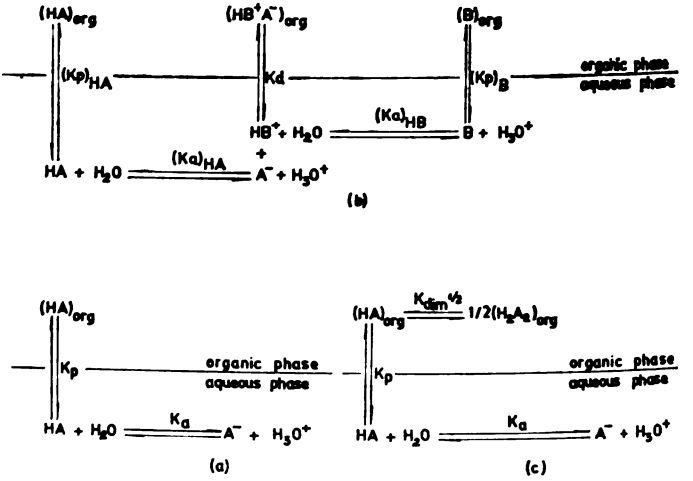


Fig. 2. Equilibria in two-phase buffer systems: a. without secondary reactions, b. in which ion-pair extraction occurs, c. in which molecular acid dimerization occurs in the organic phase.

2. $dpK^*/dpH>0$: An example for this type of two-phase buffer is a system that contains hexanoic acid (HA) and 1-aminohexane (B) in the solvent pair 1-octanol/water[2]. The functional dependences of pK^* and β on pH for the acid-base pair HA/A^- are given in Fig. 3, whereas the corresponding dependences for acid-base

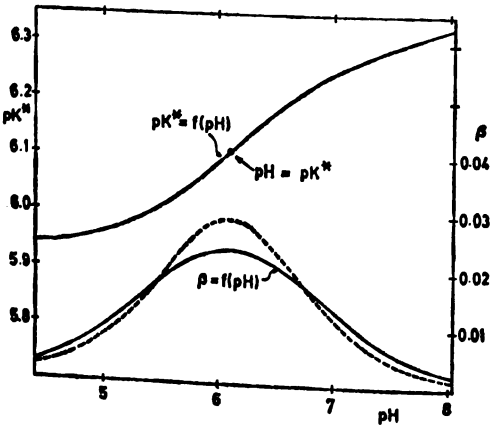


Fig. 3. Functional dependences of pK^* and β on pH for a a two-phase buffer containing acid-base pair of hexanoic acid HA ($C^*_{tot}=0.050$ kmol m^{-3}) in the presence of 1-aminohexane B ($C^*_{tot}=0.050$ kmol m^{-3}). Solvent pair 1-octanol-water (1:1), $p(K_a^M)_{HA}=4.79$, $\log (K_p)_{HA}=1.98$, $p(K_a^M)_{HB}=10.73$, $\log (K_p)_B=2.11$, $\log K_d=2.08$, $I=0{,}05$, $t=25°C$; (– – –) theoretical buffer curve for two-phase buffer with $pK=6.10$ ($dpK^*/dpH=0$), calculated according to Eq. 4.

Digitized by Google

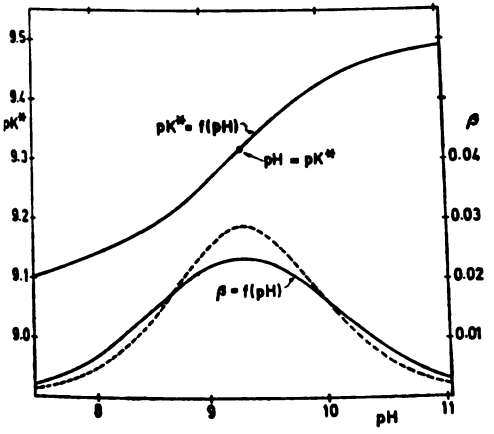


Fig. 4. Functional dependences of pK^* and β on pH for a two-phase buffer containing acid-base pair of 1-aminohexane B ($C^*_{tot} = 0.050$ kmol m^{-3}) in the presence of hexanoic acid HA ($C^*_{tot} = 0.050$ kmol m^{-3}). Other parameters as in Fig. 3.; (– – –) theoretical buffer curve for a two-phase buffer with $pK^* = 9.33$ (d pK^*/d pH = 0), calculated according to Eq. 4.

pair HB^+/B are shown in Fig. 4. In both of these cases the differential ratio dpK^*/dpH, in the investigated pH range, is greater than zero, as a consequence the corresponding buffer curves are widened when compared to the classical buffer curves. This widening is caused by the extraction of ion-pairs of the type HB^+A^-. The relevant equilibria in such systems are presented in Fig. 2b.

3. dpK^*/dpH < 0: An example for this type of two-phase buffer is a system that contains hexanoic acid in the solvent pair benzene/water[3]. The functional dependences of pK^* and β on pH for this two-phase buffer are shown in Fig. 5. The derivative dpK^*/dpH, in the investigated pH range, is less than zero and the corresponding buffer curve is elongated. This elongation is caused by dimerization of the molecular acid in the organic phase. The relevant equilibria in such two-phase buffer systems are shown in Fig. 2c.

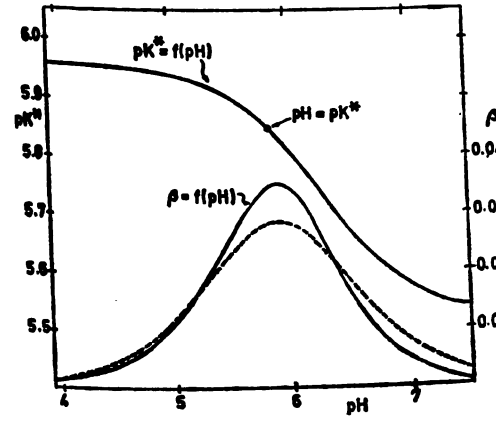


Fig. 5. Functional dependences of pK^* and β on pH for a two-phase buffer containing acid-base pair of hexanoic acid (C^*_{tot} = 0.050 kmol m^{-3}). Solvent pair benzene/water (1:1), $p(K_a^M)_{HA} = 0.63$, $\log (K_p)_{HA} = 4.79$, $\log K_{dim} = 1.88$, $I = 0.05$, $t = 25$°C; (– – –) theoretical buffer curve for a two-phase buffer with $pK^* = 5.90$ (d pK^*/d pH = 0), calculated according to Eq. 4.

From the foregoing, it may be seen that it is possible to predict buffer curve shapes of two-phase buffers whenever secondary equilibria, concurrent with the

Digitized by Google

partition of the molecular component of the acid-base pair, are known. Moreover, Eq. 4, derived in this study (see Mathematical Considerations), enables the calculation of the buffer curve $\beta = f(pH)$ if the function $pK^\star = f(pH)$ for the system investigated is known.

So far, we discussed either single-component two-phase buffers or the contribution of each acid-base pair of the multicomponent buffer to the total buffer capacity of the system. However, the theory presented also explains the fact that the rule of additivity of buffer capacities is not valid for multicomponent two-phase buffers in which interactions among the components of the combined acid-base pairs occur[2,3]. The reason for the deviations from the additivity rule is the change in functional dependences of $pK^\star$ on pH for the single-component two-phase buffers when they are combined in a multicomponent buffer system. The evaluation of the buffer curve of the multicomponent two-phase buffer is, therefore, possible if the functions $pK^\star = f(pH)$ are known for every constituent of that buffer, under the given conditions. The summation of buffer capacities calculated according to Eq. 4 for each acid-base pair combined gives the buffer capacity of the investigated multicomponent buffer. This was verified for the two-phase buffer that contained hexanoic acid and 1-aminohexane in solvent system 1-octanol/water.

*

Acknowledgment. The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support.

И З В О Д

ФУНКЦИОНАЛНА ЗАВИСНОСТ ПУФЕРСКОГ КАПАЦИТЕТА ОД pH ЗА ДВОФАЗНЕ ПУФЕРСКЕ СИСТЕМЕ

ТОМИСЛАВ Ј. ЈАЊИЋ и ЕМИЛ Б. МИЛОСАВЉЕВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета, п. пр. 550, 11001 *Београд*

Проучавана је функционална зависност пуферског капацитета (β) од pH двофазних пуфера који садрже киселинско-базне парове монопротичних киселина. Једначине изведене на основу математичких разматрања успешно објашњавају разлике у функционалним зависностима $\beta = f(pH)$ монокомпонентних двофазних пуфера код којих је подела молекулске компоненте киселинско-базног пара праћена секундарним равнотежама. Теоретска разматрања успешно објашњавају и одступања од правила адитивности пуферских капацитета код мултикомпонентних двофазних пуфера код којих долази до интеракција компонената комбинованих киселинско-базних парова.

(Примљено 25. фебруара 1981)

REFERENCES

1. T. J. Janjić, E. B. Milosavljević, *Anal. Chem.*, **50,** 597 (1978)
2. T. J. Janjić, E. B. Milosavljević, M. K. Srdanović, *Anal. Chim. Acta*, **107,** 359 (1979)
3. T. J. Janjić, E. B. Milosavljević, *Ibid.*, **120,** 101 (1980)
4. T. J. Janjić, E. B. Milosavljević, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **43,** 533 (1978)

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (6) 303–318 (1981)

GHDB-739

661.873:541.428.49

Original scientific paper

SYNTHESIS, GEOMETRICAL AND ABSOLUTE CONFIGURATION OF (AMINOCARBOXYLATO)DIAMINEDINITROCOBALT(III) COMPLEXES. CRYSTAL STRUCTURE AND ABSOLUTE CONFIGURATION OF Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO$_2$)-*trans*(NH$_2$)-(D-ALANINATO)DINITROTRIMETHYLENEDIAMINECOBALT(III)

MIJAT J. MALINAR, RAJNA HERAK+, MILENKO B. ĆELAP, NEVENKA PAVLOVIĆ, SLAVICA MILIĆ and DRAGOSLAVA STOJANOV

Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 *Belgrade, Institute of General and Physical Chemistry ICTM, Belgrade, and* +*Laboratory of Solid State*

Physics and Radiation Chemistry, The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, YU-11001 *Belgrade*

(Received 14 April 1981)

By the oxidation of cobalt(II) to cobalt(III), in the presence of the corresponding ligands (nitro-group, ethylenediamine* or trimethylenediamine**, D-alanine or L-valine, respectively), new (aminocarboxylcto)diaminedinitrocobalt(III) complexes have been prepared. The geometrical and the absolute configuration of the Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO$_2$)-*trans*(NH$_2$)-isomer of (D-alaninato)dinitrotrimethylenediaminecobalt(III) complex has been determined by means of X-ray crystal structure analysis. Configurations of the other isolated isomers were established by comparing their electronic absorption and circular dichroic spectra with the corresponding spectra of the above-mentioned isomer. Finally, it has been found that the R_f-value of diastereoisomers depends not only upon the absolute configuration of the complex but also upon the absolute configuration of the ligand. Besides, in case of one pair of diastereoisomers, one of them exhibits always a higher R_f-value than the other, irrespective of the nature of the solvent applied.

In our earlier papers[1], the synthesis and the determination of geometrical configurations of *cis*(NO$_2$)-*trans*(NH$_2$)- and *trans*(NO$_2$)-isomers of (aminocarboxylato)dinitrotrimethylenediaminecobalt(III) complexes with glycine and β-alanine have been described. In order to study the effect of the absolute configuration of complexes on their spectral and chromatographic properties, in this paper we have synthetized new complex compounds of the above-mentioned type with optically active amino acids, i. e. with D-alanine and L-valine.

EXPERIMENTAL

1. *Synthesis of isomeric (D-alaninato)dinitrotrimethylenediaminecobalt(III) complexes*

To a solution of 2.38 g (0.01 mol) of $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ in 40 cm^3 of water, 0.44 cm^3 of 36% HCl, 0,89 g (0.01 mol) of D-alanine, 0.913 cm^3 (0.01 mol) of trimethylenediamine and 2.45 g (0.035 mol) of $NaNO_2$, was added. A moderate stream of air was passed through the solution in the course of three hours whereby about 1.5 g (47.9%) of the crystalline Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO$_2$)-*trans*(NH$_2$)-isomer of (D-alaninato)-dinitrotrimethylenediaminecobalt(III) complex was separated

* 1,2-diaminoethane. ** 1,3-diaminopropane.

out and filtered off under reduced presure. The filtrate obtained was poured on an anionic Dowex 1-X4 (200–400 mesh) column (3 × 30 cm), in chloride form. The elution was carried out with water at a rate of about 0.5 cm³ of eluent per minute, giving rise to the formation of five zones. The first zone was made of dinitrobis(trimethylenediamine)cobalt(III) complexes and the fifth one, fixed at the top of the column, consisted of bis(D-alaninato)dinitrocobaltate(III) complexes. The eluate of the second zone was concentrated to a small volume by means of a vacuum evaporator and left to stand in a refrigerator. After some hours, the *trans*(NO_2)-isomer of (D-alaninato)-dinitrotrimethylenediaminecobalt(III) complex crystallized out in a yield of about 0.06 g (2%). The eluate of the third zone, in an analogous way, afforded dark-brown crystals of the Λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-isomer of (D-alaninato)dinitrotrimethylenediaminecobalt(III) complex in a yield of about 0.09 g (2.8%). From the eluate of the fourth zone dark-brown crystals of the Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-isomer of (D-alaninato)-dinitrotrimethylenediaminecobalt(III) complex were obtained in a yield of about 0.09 g (3%). The substances prepared were recrystallized from hot water. The purity was checked by paper chromatography (Table X) and by measuring the optical rotation; the composition was determined by microanalysis (Table I).

TABLE I. *Specific rotations and microanalytical data of isomeric (D-alaninato)dinitrotrimethylenediaminecobalt(III) complexes*

Calculated for $CoC_6H_{16}N_5O_6$ (313.121):	C, 23.02	H, 5.15	N, 22.36
Found for:			
trans(NO_2)-isomer, $[\alpha]_D^{21°} = +50.00°$,	C, 22.82	H, 5.24	N, 22.58
Λ-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-isomer, $[\alpha]_D^{21°} = +302.00°$,	C, 22.98	H, 5.11	N, 22.62
Δ-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-isomer, $[\alpha]_D^{21°} = -140.30°$,	C, 23.06	H, 5.23	N, 22.60

2. *Synthesis of isomeric dinitrotrimethlyenediamine(L-valinato)cobalt(III) complexes*

To a solution of 1.19 g (0.005 mol) of $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ in 40 cm³ of water, 0.22 cm³ HCl (36%), 0.46 cm³ (0.005 mol) of trimethylenediamine, 1.21 g (0.018 mol) of $NaNO_2$ and 0.64 g (0.005 mol) of L-valine, was added. The oxidation of cobalt and the separation of isomers was carried out by the same procedure as described under 1. In the course of the oxidation about 0.5 g (2).4%) of the Λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-isomer of dinitrotrimethylenediamine(L-valinato)-cobalt(III) complex crystallized out. From the eluate of the second zone, in the way as previously described, there were obtained at first needle-like yellow crystals representing the *trans*(NO_2)-isomer of dinitrotrimethylenediamine(L-valinato)cobalt(III) complex, in a yield of about 0.1 g (5.9%). Then, together with needle-like yellow crystals there separated out dark-red crystals of the Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-isomer of dinitrotrimethylenediamine(L-valinato)-cobalt(III) complex in a yield of about 0.03 g (2%). The separation of these crystals was effected mechanically (by picking up the crystals with tweezers). From the eluate of the fourth zone there were obtained brown crystals of the Λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-isomer of dinitrotrimethylenediamine(L-valinato)cobalt(III) complex in a yield of about 0.1 g (5.9%). Specific rotations and microanalytical data of the obtained isomers are given in Table II.

TABLE II. *Specific rotations and microanalytical data of isomeric dinitrotrimethylenediamine-(L-valinato)cobalt(III) complexes*

Calculated for $CoC_8H_{20}N_5O_6$ (341.206):	C, 28.16	H, 5.91	N, 20.53
Found for:			
trans(NO_2)-isomer, $[\alpha]_D^{21°} = -86.49°$,	C, 27.97	H, 5.86	N, 20.58
Δ-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-isomer, $[\alpha]_D^{21°} = -381.60°$,	C, 27.98	H, 5.75	N, 20.84
Λ-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-isomer, $[\alpha]^{21°} = +76.25°$,	C, 28.39	H, 6.10	N, 20.91

3. *Synthesis of isomeric (D-alaninato)ethylenediaminedinitrocobalt(III) complexes*

To a solution of 2.38 g (0.01 mol) of $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ in 60 cm³ of water, 0.36 cm³ of 36% HCl, 0.89 g (0.01 mol) of D-alanine, 0.67 cm³ of ethylenediamine and 2 g (0.03 mol) of $NaNO_2$,

Digitized by Google

was added. The oxidation of cobalt and the separation of isomers was performed as described under 1. In the course of the cobalt oxidation there crystallized out the Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*-(NH_2)-isomer of (D-alaninato)ethylenediaminedinitrocobalt(III) complex in the yield of about 1.2 g (40%). The elution of the column gave rise to the formation of four zones. The first zone contained bis(ethylenediamine)dinitrocobalt(III) complexes. The eluate of the second zone gave, by the same procedure as described under 1, the Λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-isomer of (D-alaninato)ethylenediaminedinitrocobalt(III) complex in a yield of about 0.1 g (3.5%), and the third zone afforded the Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-isomer of (D-alaninato)ethylenediaminedinitrocobalt(III) complex in a yield of about 0.1 g (3.5%). At the top of the column, in the fourth zone, bis(aminocarboxylato)dinitrocobaltate(III) complexes remained bound to the adsorbent. Specific rotations and microanalytical data of the obtained diastereoisomers are given in Table III.

TABLE III. *Specific rotations and microanalytical data of isomeric (D-alaninato)ethylenediaminedinitrocobalt(III) complexes*

Calculated for $CoC_6H_{14}N_5O_6$ (299.12):	C, 20.08	H, 4.72	N, 23.41
Found for:			
Λ-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-isomer, $[\alpha]_D^{21°} = +351.00°$,	C. 20.37	H, 4.91	N, 23.64
Δ-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-isomer, $[\alpha]_D^{21°} = -205.00°$	C, 20.27	H, 4.90	N, 23.52

4. *Synthesis of isomeric ethylenediaminedinitro(L-valinato)cobalt(III) complexes*

Synthesis was carried out as described under 3, by using 1.17 g (0.01 mol) of L-valine instead of D-alanine. During cobalt oxidation, 1.0 g (30%) of Λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-isomer of ethylenediaminedinitro(L-valinato)cobalt(III) complex was separated out. The eluate of the second zone yielded a mixture of *cis*(NO_2)- and *trans*(NO_2)-isomers in a yield of about 0.08 g (2.5%). From the eluate of the fourth zone there was obtained the Λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-isomer of ethylenediaminedinitro(L-valinato)cobalt(III) complex, in a yield of about 0.07 g (2.1%). Specific rotation and microanalytical data of the obtained complexes are given in Table IV.

TABLE IV. *Specific rotation and microanalytical data of ethylenediaminedinitro(L-valinato)cobalt(III) complexes*

Calculated for $CoC_7H_{18}N_5O_6$ (327.178):	C, 25.68	H, 5.54	N, 21.40
Found for:			
Mixture from the second fraction,	C, 25.86	H, 5.75	N, 21.20
Λ-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-isomer, $[\alpha]_D^{20} = +119.0°$	C, 25.84	H, 5.66	N, 21.60

5. *Crystal data for the Δ-(−)$_{589}$-cis(NO_2)-trans(NH_2)-(D-alaninato)dinitrotrimethylenediaminecobalt(III)*

$C_9H_{16}N_5O_6Co$, (−)$_{589}$-[$Co(NO_2)_2$(D-ala)tn]*, $M_r = 313.12$, orthorhombic, $a = 978.4(4)$ $b = 995.8(4)$, $c = 1216(3)$ pm, $V = 11845.10^5$ pm^3, $Z = 4$, $D_x = 1759$, $D_D = 1739$ kg m^{-3} μ(MoKα) = = 1.54 mm^{-1}, space group $P2_12_12_1$.

The X-ray data were obtained from a crystal of dimensions $0.13 \times 0.13 \times 0.35$ mm. The unit cell dimensions were initially determined from rotation and Weissenberg photographs and later adjusted by a least squares refinement of a series of by diffractometer measured θ angles. From systematic absences, *h*00 with *h* odd, 0*k*0 with *k* odd and 00*l* with *l* odd, the space group was uniquely defined as $P2_12_12_1$. The intensity data were collected on a Syntex *P*1 four-circle diffractometer, using graphite-monochromatized MoKα radiation. The ω-scanning mode was used. All the independent reflexions in the sphere $\theta \leq 30°$ were measured; 1472 observations satisfying the criterion $I > 2\sigma(I)$ were used in the calculations. The intensity of a standard reflexion

* D-ala H = D-alanine; tn = trimethylenediamine.

Digitized by Google

measured after every 22 reflexions, remained essentially constant throughout data collection. The values of I and $\sigma(I)$ were corrected for Lorentz-polarization effects. No absorption correction was applied.

The structure was solved by routine application of heavy atom method and the atomic parameters refined by full-matrix least-squares calculations. The function minimized was $\Sigma w\Delta^2$, where $w=1/\sigma^2$, $\Delta=|F_o|-|F_c|$, and $|F_o|$ and $|F_c|$ are the observed and calculated structure amplitudes. All the atoms were assumed to be uncharged. Values for the atomic scattering factors and anomalous terms for Co were taken from *International Tables for X-ray Crystalography*[3].

Refinement of the positional and anisotropic thermal parameters for all nonhydrogen atoms gave $R=0.065$. A difference Fourier map, calculated at this stage of refinement, revealed the positions of most of the hydrogen atoms. The hydrogen atoms were in the structure factor calculations in calculated, fixed positions, with temperature factors fixed at $B=35\times10^8$ pm^2. Refinement converged at $R=0.056$. The final coordinates were then inverted to calculate enantiomeric B configuration, and the convergence, after recalculation of the position of hydrogen atoms, was reached at $R=0.046$. The B configuration of the molecule is in accordance with the configuration deduced from a knowledge of the absolute configuration of the D-alaninato ligand. The maximum shift/error in the final cycle was 0.2, the final $[\Sigma w(F_o-F_c)^2/(m-n)]^{1/2}=1.03$ (m= number of observations, n=number of parameters).

The final positional and thermal parameters are listed in Table V. The standard deviations were calculated from the inverse matrix of the final least-squares cycle.

The main programs used on a CDC-3600 computer were Zalkin's FORDAP Fourier program, Ibers and Doeden's NUCLS least-squares program, and GEOM (molecular geometry and standard deviations, written by K. W. Muir and P. Mallinson).

6. *Electronic spectra*

Electronic absorption spectra in the visible and ultraviolet regions were recorded on a Varian Super Scan 3 Spectrometer with 1×10^{-3} mol/dm^3 aqueous solution. A cell of 1 cm path lenght was used. Absorption maxima and log ε values are given in Table IX.

7. *Optical rotation*

The optical rotation was measured on a Perkin Elmer 141 MC Polarimeter. The measurements were carried out in a 10 cm cell, with aqueous solution having concentration of 0.03 g in 100 cm^3. The obtained rotations are given in Tables I–IV.

8. *Chromatographic investigations*

Chromatography was carried out in a 50×22 cm cylinder, by ascending method, on Whatman No 1 paper strips (30×3 cm). The solvent was put into a cylinder one hour before chromatographic separation. The solvent travelled about 22 cm. The detection of the separated components was performed by dipping the developped paper strips into ammonium sulphide solution. All experiments were carried out at room temperature, and the results obtained are listed in Table X.

9. *Infrared spectra*

Infrared spectra were recorded on a Perkin Elmer 337 Infracord Spectrophotometer in the 4000–400 cm^{-1} region. Some characteristic vibration frequencies of the isolated complex compounds are presented in Table XI.

10. *Circular dichroism spectra*

Circular dichroism spectra were recorded by use of a Roussel-Jouan Dichrographe in a 1 cm cell, with aqueous solution of 1 mg/cm^3 concentration.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis

As it might be seen from the Experimental, in this paper there were prepared the following nine new (aminocarboxylato)-diaminedinitrocobalt(III) complexes: Δ-(−)$_{589}$- and λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)- and *trans*(NO_2)-(D-alaninato)dinitro-ethylenediaminecobalt(III) complexes, Δ-(−)$_{589}$- and λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*-(NH_2)- and *trans*(NO_2)-dinitrotrimethylenediamine (L-valinato)cobalt(III) complexes, Δ-(−)$_{589}$- and λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-(D-alaninato)ethylenediami-

Digitized by Google

TABLE V. *The final fractional coordinates* ($\times 10^4$) *and anisotropic thermal parameters of the atoms in the structure of* Δ-(−)$_{sss}$-*cis*(NO$_2$)-*trans*(NH$_3$)-[Co(NO$_2$)$_2$(D-ala)tn].*

The form of the anistropic temperature factor is: $\exp[-10^{-4}\,(h^2 B_{11} + k^2 B_{22} + l^2 B_{33} + 2hk\, B_{12} + 2hl\, B_{13} + 2kl\, B_{23})]$ For H atoms $T = \exp\,[-B\,(\sin^2\theta/\lambda^2)]$ $B = 35{\cdot}10^2$ pm^2)

Atom	*X*	*Y*	*Z*	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Co	3947.9(7)	5403.7(7)	1010.2(5)	59.8(7)	43.2(5)	32.1(4)	−1.9(7)	−5.4(6)	−3.8(5)
N(1)	5630(5)	6208(5)	1567(4)	57(5)	54(4)	48(3)	−5(4)	−7(3)	−11(4)
N(2)	2224(5)	4582(5)	545(4)	77(5)	64(4)	43(3)	−11(5)	11(3)	3(4)
N(3)	2847(5)	6936(5)	1549(4)	56(5)	51(4)	54(4)	4(4)	−7(4)	0(4)
N(4)	4969(6)	3873(5)	485(4)	100(7)	53(5)	46(3)	6(5)	−12(4)	−2(4)
N(5)	4164(6)	6275(5)	−363(4)	109(7)	57(4)	36(3)	−9(5)	−4(4)	−2(3)
O(1)	3887(4)	4476(4)	2384(2)	62(4)	54(3)	38(2)	−10(4)	1(3)	−9(3)
O(2)	5064(4)	4110(4)	3901(3)	84(4)	72(4)	44(3)	4(4)	11(3)	−15(3)
O(3)	6110(5)	3600(4)	865(4)	89(5)	86(5)	111(5)	34(5)	−8(5)	12(4)
O(4)	4455(6)	3099(5)	−182(5)	184(9)	102(6)	79(4)	30(6)	17(5)	40(4)
O(5)	5299(5)	6255(5)	−804(4)	120(6)	107(6)	67(4)	12(5)	−43(4)	−19(4)
O(6)	3200(5)	6853(5)	−806(4)	99(6)	148(7)	54(4)	0(5)	14(4)	−41(4)
C(1)	4856(5)	4748(5)	3049(4)	61(5)	39(5)	45(4)	8(5)	−(54)	4(4)
C(2)	5732(5)	5973(5)	2772(4)	47(6)	44(5)	47(4)	0(4)	5(4)	7(4)
C(3)	7202(7)	5857(7)	3145(6)	64(7)	98(8)	92(6)	−16(6)	22(5)	−21(6)
C(4)	1157(6)	4389(5)	1422(5)	63(6)	75(6)	51(4)	−10(6)	−3(5)	−3(4)
C(5)	677(6)	5746(6)	1842(5)	50(6)	83(7)	66(5)	−3(5)	−8(4)	−7(5)
C(6)	1762(6)	6614(6)	23575(5)	62(6)	80(6)	49(4)	11(5)	−13(4)	−5(4)
H(1)	−1502	4255	−3837						
H(2)	−627	2726	−3591						
H(3)	−357	3163	−1789						
H(4)	−2200	4420	−1040						
H(5)	−2723	4905	−2334						
H(6)	−2716	3196	−1953						
H(7)	2538	6394	−4796						
H(8)	3210	4790	−5088						
H(9)	3426	6190	−2907						
H(10)	4710	6153	−3925						
H(11)	5108	4424	−2551						
H(12)	4752	3710	−3847						
H(13)	2791	3912	−1957						
H(14)	3697	2462	−2360						
H(15)	1462	2356	−3074						
H(16)	2633	2603	−4158						

* Numbers in parentheses here and throughout this paper are the estimated standard deviations in the least significant digits.

Digitized by Google

nedinitrocobalt(III) complexes, and λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO$_2$)-*trans*(NH$_2$)-ethylenediaminedinitro(L-valinato)cobalt(III). This has been achieved by a procedure analogous to that applied in the previous paper[1] for the preparation of similar compounds having optically inactive amino acids.

Determination of geometrical and absolute configuration

In order to determine the geometrical and the absolute configuration of the isomers obtained, the structure of the Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO$_2$)-*trans*(NH$_2$)-isomer of (D-alaninato)dinitrotrimethylenediaminecobalt(III) complex has been established by means of X-ray crystal structure analysis.

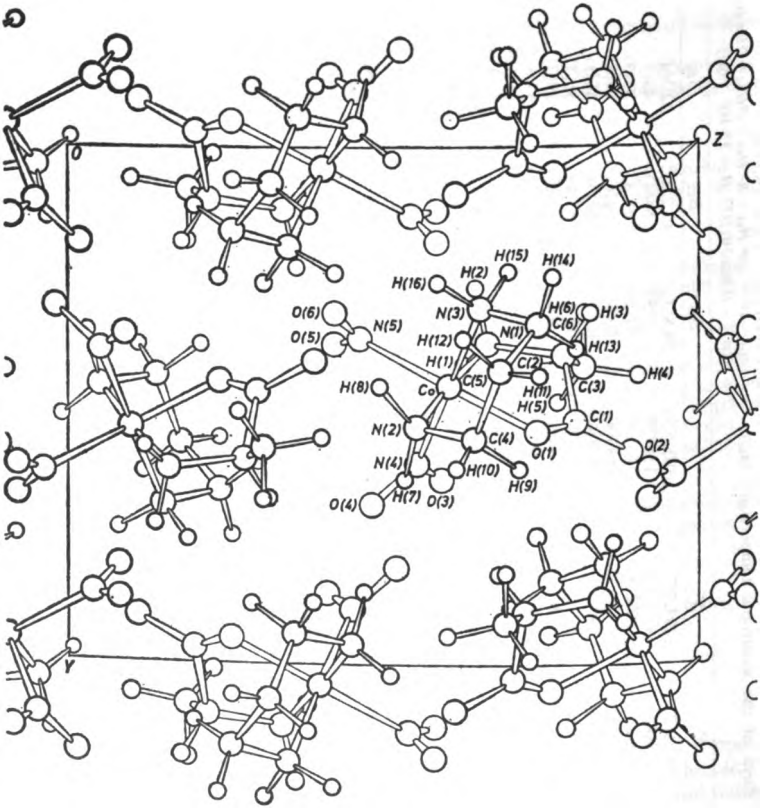


Fig. 1. The *a*-axis projection of the crystal structure of Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO$_2$)-*trans*(NH$_2$)-[Co(NO$_2$)$_2$(D-ala)tn] with numbering scheme of the atoms.

Digitized by Google

The crystal structure and absolute configuration of Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_3)-[$Co(NO_2)_2$(D-ala)tn]

The crystal structure consists of discrete neutral molecules of [$Co(NO_2)_2$-(D-ala)tn], arranged in sheets parallel to the (010) plane and joined by hydrogen bonds of the type N-H · · · O. Projection of the structure along *a* axis with numbering scheme of atoms is given in Fig. 1.

The geometry of the complex molecule is given in Table VI. In the complex molecule the cobalt atom is surrounded nearly octahedrally by one oxygen atom of the carboxylato group and five nitrogen atoms, two of which belong to nitro

TABLE VI. *The molecular geometry of* Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_3)-[$Co(NO_2)_2$(D-ala)tn]

a) Bond distances (pm)

Co-N(1)	195.1(5)	O(1)-C(1)	127.5(6)
Co-N(2)	195.8(5)	O(2)-C(1)	123.2(6)
Co-N(3)	197.9(4)	C(1)-C(2)	152.8(7)
Co-N(4)	193.1(5)	C(2-C(3)	151.3(8)
Co-N(5)	189.3(5)	C(2)-N(1)	148.7(7)
Co-O(1)	191.0(3)		
N(4)-O(3)	123.8(7)	N(2)-C(4)	150.5(8)
N(4)-O(4)	122.7(8)	C(4)-C(5)	151.9(8)
N(5)-O(5)	123.3(8)	C(5)-C(6)	150.4(8)
N(5)-O(6)	122.9(7)	C(6)-N(3)	148.0(8)

b) Bond angles (degrees)

N(1)-Co-N(2)	176.5(2)	Co-O(1)-C(1)	115.4(3)
N(1)-Co-N(3)	91.6(2)	O(1)-C(1)-C(2)	116.5(4)
N(1)-Co-N(4)	90.1(2)	O(1)-C(1)-O(2)	123.1(5)
N(1)-CoN(5)	91.4(2)	O(2)-C(1)-C(2)	120.3(4)
N(1)-Co-O(1)	85.5(2)	C(1)-C(2)-N(1)	107.8(4)
N(2)-Co-N(3)	87.1(2)	C(1)-C(2)-C(3)	114.0(4)
N(2)-Co-N(4)	91.2(2)	C(3)-C(2)-N(1)	111.8(4)
N(2)-Co-N(5)	91.9(2)	C(2)-N(1)-Co	109.5(3)
N(2)-Co-O(1)	91.4(2)	Co-N(2)-C(4)	116.4(5)
N(3)-Co-N(4)	178.1(2)	N(2)-C(4)-C(5)	109.8(4)
N(3)-Co-N(5)	90.0(2)	C(4)-C(5)-C(6)	115.6(5)
N(3)-Co-O(1)	93.8(2)	C(5)-C(6)-N(3)	110.9(5)
N(4)-Co-N(5)	90.7(2)	C(6)-N(3)-Co	116.3(4)
N(4)-Co-O(1)	85.6(2)	Co-N(4)-O(3)	121.1(4)
N(5)-Co-O(1)	175.1(2)	Co-N(4)-O(4)	120.2(5)
Co-N(5)-O(5)	118.5(4)	O(3)-N(4)-O(4)	118.6(5)
Co-N(5)-O(6)	121.0(4)		
O(5)-N(5)-O(6)	120.5(5)		

c) Selected torsion angles

D-alanine chelate ring		trimethylenediamine chelate ring	
Co-O(1)-C(1)-(C(2)	12.9(5)	Co-N(2)-C(4)-C(5)	65.1(5)
O(1)-C(1)-C(2)-N(1)	−24.1(6)	N(2)-C(4)-C(5)-C(6)	−60.6(6)
C(1)-C(2)-N(1)-Co	23.5(5)	C(4)-C(5)-C(6)-N(3)	61.2(67)
C(2)-N(1)-Co-O(1)	−14.6(3)	C(5)-C(6)-N(3)-Co	−65.0(5)
N(1)-Co-O(1)-C(1)	1.1(4)	C(6)-N(3)-Co-(2)	56.5(4)
		N(3)-Co-N(2)-C(4)	−56.7(4)

groups, two are from amino groups of trimethylenediamine ligand, and one from amino group of D-alaninato ligand. The two nitro groups are in *cis*-position, the amino group from D-alaninato ligand is *trans* to amino group from trimethylenediamine. The absolute configuration about cobalt atom is Δ.

The D-alaninato ligand is bidentate and bonded to the metal atom trough carboxylato oxygen and amino nitrogen atoms, forming a five-membered chelate ring. The carbon atoms C(1) and C(2) lie at a and 35 pm, respectively, from the

Digitized by Google

TABLE VII. *Equations of least-squares mean planes through selected atoms* Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_3)-[Co(NO_2)$_3$(D-ala)tn] *com*

(The mean plane of a group of atoms is defined as the plane at right angles t moment of inertia; *l*, *m*, and *n* are components of unit vector normal to t perpendicular distance from plane to origin).

	Plane	*l*	*m*
1)	Co, N(4), O(3), O(4)	0.405	0.553
2)	Co, N(5), O(5), O(6)	0.245	0.847
3)	C(1), C(2), O(1), O(2)	−0.623	0.595
4)	Co, O(1), N(1)	−0.528	0.551
5)	Co, N(2), N(3)	−0.084	−0.442
6)	N(2), N(3), C(4), C(6)	0.670	−0.472
7)	C(4), C(5), C(6)	−0.194	−0.406

Deviations (pm) of relevant atoms from the planes

Plane						
1)	Co	−0.01	N(4)	2.7	O(3)	−0.8
2)	Co	0.0	N(5)	−0.9	O(5)	0.0
3)	C(1)	−1.7	C(2)	0.5	O(1)	0.3
4)	C(1)	2.3	C(2)	35.2	C(3)	−31.5
6)	N(2)	0.0	N(3)	0.0	C(4)	0.0
		−106.8	C(5)	66.0		

Significant angles between the planes (degrees)

1,2	77.1
5,6	48.4 (D_1)
6,7	55.1 (D_2)

plane formed by O(1), Co and N(1) (Table VII). The torsion a − C(2) bond is − 24.1°. Hence, configuration of chelale ring envelope, λ, with methyl group in axial position. The bond le in the ring are close to the averages of corresponding values complexes with amino acids[3].

Coordinating to Co(III), trimethylenediamine ligand forr ring which has a $^1C_4$ chair conformation. The structural featu bond lengths and angles (Table VI), torsion angels (Table VI) ar between the N(2)CoN(3), least-square N(2)C(4)C(6)N(3) and C (D_1 and D_2, respectively, Table VII) show that the conformation of idealized chair conformation[4]. This indicates a weak interac atoms of trimethylenediamine ring and those of relatively flat D· which has λ conformation, that is, with carbonyl oxygen directe trimethylenediamine ring. The flattening of the chairs, opening and closing of the C-C-C angles are characteristics of the structur nounced interannular interaction[5–8].

The geometry of nitro groups is in agreement with that o Co(III) nitro complexes. Both groups are coplanar with the cobalt at The angle between least-squares mean planes through the cobalt sponding nitro group is 77.1°. The Co-NO_2 distance *trans* to ca is significantly shorter than this one *trans* to amino group. The s Co-NO_2 bond length *trans* to carboxylato oxygen is observed related complexes so far investigated[7,9–12] indicating the π-bond NO_2-bonding in Co(III) complexes[13].

Digitized by Google

TABLE VIII. *The intermolecular contacts involving hydrogen atoms* in the structure of* Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO$_2$)-*trans*(NH$_2$)-[Co(NO$_2$)$_2$(D-ala)tn] *complex*

A–H	B	A–H	H···B	A···B
N(1)-H(1) ...	O(3)[1]	1.087	2.200	2.773
N(1)-H(2) ...	O(2)[3]	1.080	1.084	3.022
N(2)-H(7) ...	O(4)[3]	1.082	2.068	2.780
N(2)-H(8) ...	O(6)[4]	1.080	2.311	2.954
N(3)-H(15) ...	O(2)[2]	1.079	2.238	3.026
N(3)-H(16) ...	O(6)[4]	1.082	2.230	2.885

* Superscripts refer to the following transformations of the atomic coordinates:

1	x	$1+y$	z
2	$-x$	$y-1/2$	$-z-1/2$
3	x	$1+y$	$z-1$
4	x	y	$z-1$

Table VIII lists the interatomic distances involving hydrogen atoms. The hydrogen bond interaction exists between amino groups and nitro oxygen and carbonyl oxygen atoms of adjacent molecules, achieving threedimensional network.

Geometrical configuration of other isomers

Configurations of the other isomers have been determined by comparing their electronic absorption and circular dichroic spectra with the corresponding spectra of the above-mentioned isomer. As seen from Table IX three of the remaining eight isomers (Nos 2, 4 and 5) exhibit the same spectral characteristics as the isomer the configuration of which was determined by X-ray analysis (No 1). On that basis it may be concluded that they possess the same, i. e. the *cis*(NO)$_2$-*trans*(NH$_2$)-geometrical configuration. This conclusion is in accordance with the fact that the isomers Nos 1 and 2, and 4 and 5, respectively, represent a pair of diastereoisomers, which was also established for the complexes Nos 7 and 8. On that basis it may be concluded that the latter two complexes contain also the NO$_2$-groups in the *cis*-position. Besides, in view of the fact that these two complexes exhibit the same spectral characteristics as the complex No 9, the latter may be assumed to possess the same geometrical configuration as well. On the contrary, complexes Nos 3 and 6, which mutually possess the same spectral properties, differ from all the other complexes just by these spectral characteristics, hence, it might be assumed that they represent the *trans*(NO$_2$)-geometrical isomers.This assumption is in agreement with Shimura's rule[14] and our earlier results[15] that the absorption maxima of the nitrospecific band* of *trans*(NO$_2$)-isomers lie at higher wavelengths than those of the analogous *cis*(NO$_2$)-isomers. In addition, this assumption is also consistent with the fact that they could not be separated into optical isomers and that they exibit smaller R_f-values obtained by paper chromatography than the corresponding *cis*(NO$_2$)-isomers[16,17] (Table X).

From all aforesaid it might be concluded that we succeeded to determine the detailed geometrical configuration of the first six compounds listed in Table IX, as well as the *cis*(NO$_2$)-position in the remaining three isomers. However, on the basis of spectral data it is not possible to determine with certainty the arrangement of the other four ligators in complexes Nos 7–9, although their distribution may be assumed on the basis of the following facts: the comparison of the absorption curve of the Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO)$_2$)-*trans*(NH$_2$)-isomer of (D-alaninato)dinitrotri-

* This band is superimposed with the weak $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ electronic transition

Digitized by Google

TABLE IX. *Absorption and CD spectral data of (aminocarboxylato)dimainedinitrocobalt(III) complexes*

Complex	Absorption maxima				CD	
	λ_1	$\log\varepsilon_1$	λ_2	$\log\varepsilon_2$	λmax	$\Delta\varepsilon$
1. Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-[Co(NO_2)$_2$(D-ala)tn]	459	2.41	328	3.57	476	−1,77
2. λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-[Co(NO_2)$_2$(D-ala)un]	459	2.41	328	3.57	476	+1.53
3. *trans*(NO_2)-[Co(NO_2)$_2$(D-ala)tn]	456	2.38	349	3.59		
4. Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-[Co(NO_2)$_2$(L-val)tn]*	459	2.36	329	3.58	476	−1.83
5. λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-[Co(NO_2)$_2$(L-val)tn]	458	2.34	328	3.53	476	+1.46
6. *trans*(NO_2)-[Co(NO_2)$_2$(L-val)tn]	455	2.32	350	3.54		
7. Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-[Co(NO_2)$_2$(D-ala)en]*	450	2.44	324	3.57		
8. λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-[Co(NO_2)$_2$(D-ala(en]	450	2.40	325	3.56	465	+1.50
9. λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-[Co(NO_2)$_2$(L-val)en]	450	2.42	324	3.55	470	+1.12

* L-valH = L-valine; en = ethylenediamine;
D-alaH = D-alanine; tn = trimethylenediamine.

methylenediaminecobalt(III) complex with the absorption curves of isomers Nos 7—9 (Fig. 2) shows a close similarity indicating that all the complexes might possess

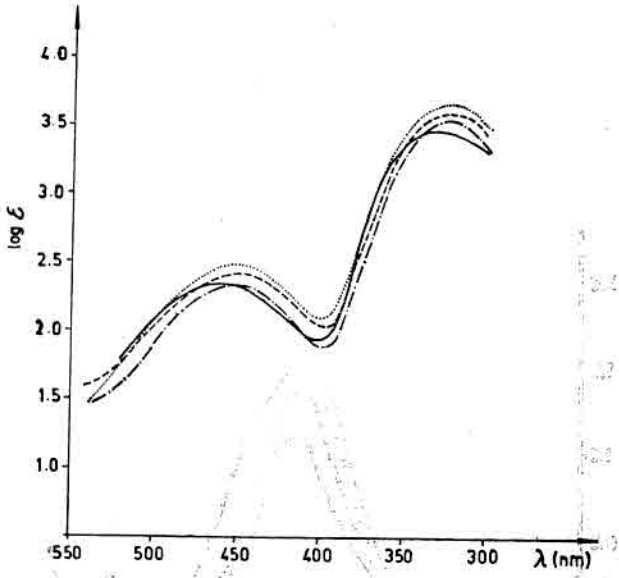


Fig. 2. Electronic absorption spectra of *cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-isomers of the: Δ-(−)$_{589}$-[Co(NO_2)$_2$(D-ala)en] (— · — · — · —), λ-(+)$_{589}$-[Co(NO_2)$_2$(D-ala)en] (.....), λ-(+)$_{589}$-[Co(NO_2)$_2$-(L-val)en] (— — — —) and Δ-(−)$_{589}$-[Co(NO_2)$_2$(D-ala)tn] (—).

an analogous arrangement of ligators about the central atom. For the sake of truth it should be mentioned however that a great difference in spectra between the two theoretically possible *cis*(NO_2)-geometrical isomers (Fig. 3) is not be to expected,

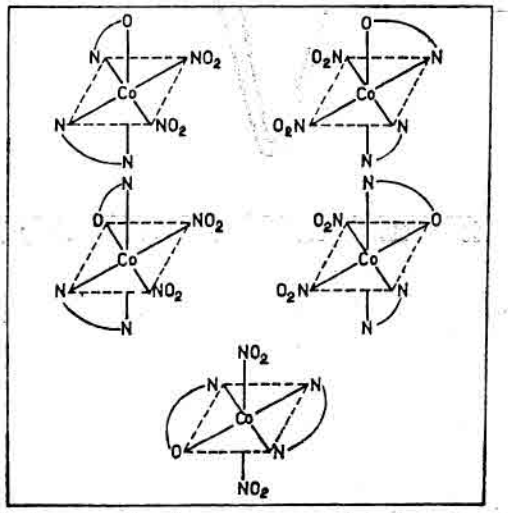


Fig. 3. Geometrical and optical isomers of (aminocarboxylato)-diaminedinitrocobalt(III) complexes (N—O anion of amino acid, N—N ethylenediamine or trimethylenediamine).

since they contain five ligators of a relatively strong ligand field and one ligator of a weak ligand field, whose arrangement corresponding to two *cis*(NO_2)-geometrical isomers should not affect considerably the symmetry of the ligand field. As regards the fact that the absorption maxima of ethylenediamine complexes are shifted to shorter wavelengths with respect to the corresponding maxima of trimethylenediamine complexes (Table IX) it should be pointed out that this shifting is consistent with earlier observations[15] on the basis of which the absorption maxima of complexes with five-membered chelate rings are to be found at shorter wavelengths

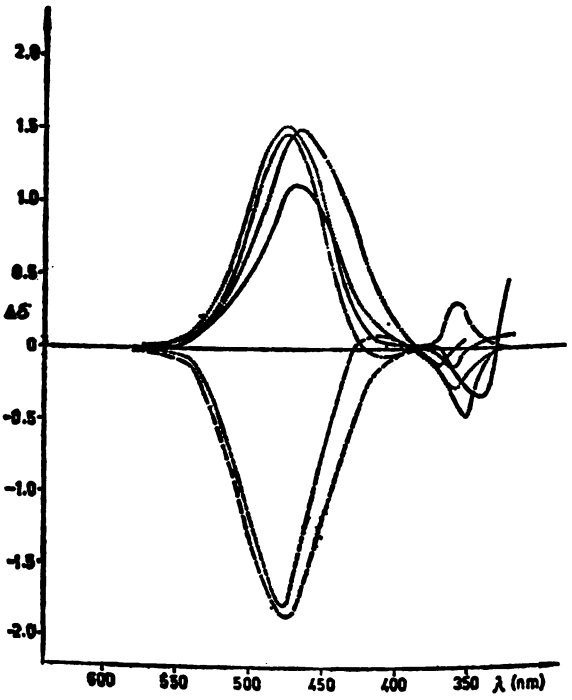


Fig. 4. Circular dichroism spectra of *cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-isomers of the: Δ-(−)$_{589}$-[$Co(NO_2)_2$(D-ala)tn] (----------), λ-(+)$_{589}$-[$Co(NO_2)_2$(D-ala)tn] (.....), Δ-(−)$_{589}$-[$Co(NO_2)_2$-(L-val)tn] (— — —), λ-(+)$_{589}$-[$Co(NO_2)_2$(L-val)tn] (— · — · — λ-(+)$_{589}$-[$Co(NO_2)_2$(D-ala)en] (— ... —) and λ-(+)$_{589}$-[Co-(NO_2)$_2$(L-val)en] (— —).

than those of analogous complexes containing six-membered chelate rings. Finally, the comparison of CD spectra of these two types of complexes (Fig. 4) shows that CD curves exhibit a similar form indicating once more that most probably they possess the same, i. e. the *cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-configuration.

Digitized by Google

TABLE X. R_f-*Values of the synthetized complex compounds*

Complex	$R_f \times 100$						
	1	2	3	4	5	6	7
1. Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-[$Co(NO_2)_2$(D-ala)tn]	63	57	62	91	–	–	–
2. λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)[$Co(NO_2)_2$(D-ala)tn]	55	54	54	88	–	–	–
3. *trans*(NO_2)-[$Co(NO_2)_2$(D-ala)tn]	35	30	34	74	–	–	–
4. Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-[$Co(NO_2)_2$](L-val)tn]	–	75	84	–	70	–	–
5. Λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-[$Co(NO_2)_2$(L-val)tn]	–	82	92	–	84	–	–
6. *trans*(NO_2)-[$Co(NO_2)_2$(L-rval)tn]	–	64	75	–	59	–	–
7. Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-[$Co(NO_2)_2$(D-ala)en]	–	–	–	Diffuse			73
8. λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-[$Co(NO_2)_2$(D-ala)en]	–	–	–	81	40	75	66
9. λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-[$Co(NO_2)_2$(L-val)en]	–	–	–	Diffuse		88	90

Solvent mixtures used:
1. Isopropanol-ethanol-water 70:20:10(v/v/v)(14 h); 2. Ethyl acetate-ethanol-water 70:20:10(v/v/v)(6 h);
3. *n*-Butanol-ethanol-water 70:20:10(v/v/v)(12 h); 4. Acetone-water-conc. HNO_3 70:25:5(v/v/v)(6 h);
5. Isopronanol-water-conc. HNO_3 75:20:5(v/v/v)(6 h); 6. Dioxan-water-KI 85:15:1(v/v/m)(6 h);
7. Ethyl acetate-ethanol-water 60:25:15(v/v/v) 6 h); (v refers to volume in cm^3; m refers to mass in grams).

Digitized by Google

TABLE XI. *Some characteristic vibration al frequencies* ν (cm^{-1}) *of the synthetized complex compounds* *

Complex	N–H str.	COO^- as. str.	NO_2^- as. str.	NO_2^- sym. str.	NO_2^- def.
1. Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_3)-[$Co(NO_2)_2$(D-ala)tn]	3130 (w)	1640 (vs)	1410 (vs)	1315 (vs)	820 (s)
2. λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_3)-[$Co(NO_2)_2$(D-ala)tn]	3300 (s) 3200 (sh) 3125 (s)	1630 (vs)	1425 (vs)	1340 (vs) 1320 (vs)	820 (s)
3. *trans*(NO_2)-[$Co(NO_2)_2$(D-ala)tn]	3220 (s) 3130 (ms)	1650 (vs) 1595 (vs)	1420 (vs) 1400 (vs)	1315 (vs)	825 (s)
4. Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_3)-[$Co(NO_2)_2$(L-val)tn]	3300 (ms) 3230 (ms)	1670 (vs) 1640 (vs)	1430 (vs)	1310 (vs)	822 (s)
5. λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_3)-[$Co(NO_2)_2$(L-val)tn]	3280 (s) 3200 (sh) 3130 (w)	1660 (vs)	1420 (vs)	1531 (vs)	835 (ms) 825 (ms)
6. *trans*(NO_2)-[$Co(NO_2)_2$(L-val)tn]	3300 (s) 3220 (s) 3120 (sh)	1655 (vs) 1590 (vs)	1420 (sh) 1405 (vs)	1320 (vs) 1300 (sh)	825 (vs)
7. Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_3)-[$Co(NO_2)_2$(D-ala)en]	3280 (s) 3200 (s) 3120 (s)	1650 (vs) 1590 (s)	1410 (vs)	1340 (vs) 1410 (vs)	835 (ms) 825 (ms)
8. λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_3)-[$Co(NO_2)_2$(D-ala)en]	3270 (s) 3220 (s) 3140 (s)	1640 (vs)	1410 (vs) 1390 (vs)	1340 (vs) 1320 (vs)	835 (ms) 828 (ms)
9. λ-(+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_3)-[$Co(NO_2)_2$(L-val)en]	3270 (s) 3130 (ms)	1650 (vs)	1410 (vs)	1345 (vs) 1320 (vs)	825(ms)

* vs = very strong; s = strong; ms = medium strong; w = weak; sh = shoulder; str. = stretching; as. str. = asymmetric stretching; sym. str. = symmetric stretching; def. = deformation.

Digitized by Google

Absolute configuration of other complexes

In view of the fact that all the isolated *cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-isomers possess the same symmetry of the ligand field, as confirmed by very similar forms of their CD curves (Fig. 4), it might be expected that their optical isomers having the same sign of the dominant Cotton effect would possess the same absolute configuration. The Table IX shows that $(-)_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-dinitrotrimethylenediamine(L-valinato)cobalt(III) exhibits a negative Cotton effect in the region of the first absorption band, similar to the $(-)_{589}$-*cis*(NH_2)-*trans*(NH_2)-isomer of (D-alaninato)-dinitrotrimethylenediaminecobalt(III) complex, which was found to possess the Δ-absolute configuration by X-ray crystal structure analysis (Fig. 1). On this basis it was assigned to this isomer the Δ-absolute configuration. On the contrary, to the isomers Nos 2, 5, 8 and 9, which exhibit a positive Cotton effect in the region of the first absorption band, the λ-absolute configuration was assigned. Finally, the Δ-absolute configuration was assigned to the $(-)_{589}$-*cis*(NO_2)--*trans*(NH_2)-(D-alaninato)ethylenediaminedinitrocobalt(III) (complex No 7) on the base of fact that this substance represents a diastereoisomer of the complex No 8, to which a λ-absolute configuration was assigned on the base of CD spectra.

Chromatographic investigations

As seen from Table X, chromatographic separations of diastereoisomers containing amino acids and trimethylenediamine as well, by means of a greater number of solvent systems, have shown that their R_f-values depend not only upon the absolute configuration of the comlplex but also upon the absolute configuration of the ligand. Besides, it has been established that one isomer of the diastereoisomeric pair exhibits always a higher R_f-value than the other, irrespective of the solvent system applied. A more detailed study of these phenomena will be the subject of our further investigation.

*

Acknowledgments. The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support, and to Dr Ružica Tasovac and Mrs. Zorica Lukanić for elemental microanalyses. We also thank Dr Franc Gubenšek from the Institute „Jožef Stefan", Ljubljana, Yugoslavia, and to Mrs. Lise Penzien from the Technical University of Denmark for recording of CD spectra. Thanks are also due to Mr. P. N. Radivojša for help in typing of the manuscript and Mrs. Lj. Galebović for recording the infrared spectra.

ИЗВОД

СИНТЕЗА, ГЕОМЕТРИЈСКА И АПСОЛУТНА КОНФИГУРАЦИЈА (АМИНО-КАРБОКСИЛАТО)-ДИНАМИН-ДИНИТРО-КОБАЛТ(III)-КОМПЛЕКСА. КРИСТАЛНА СТРУКТУРА И АПСОЛУТНА КОНФИГУРАЦИЈА Δ-$(-)_{589}$-*цис*(NO_2)--*транс*(NH_2)-(D-АЛАНИНАТО)-ДИНИТРО-(ТРИМЕТИЛЕН-ДИАМИН)-КОБАЛТА(III)

МИЈАТ Ј. МАЛИНАР, РАЈНА ХЕРАК[1], МИЛЕНКО Б. ЂЕЛАП, НЕВЕНКА ПАВЛОВИЋ, СЛАВИЦА МИЛИЋ и ДРАГОСЛАВА СТОЈАНОВ

Природно-математички факултет Универзитета у Београду, ü. йр. 550, 11001 *Београд,* *Институт за општу и физичку хемију ИХТМ, Београд и* [1]*Лабораторија за физику чврстог стања и радијациону хемију Института „Борис Кидрич", ü. йр.* 522, 11001 *Београд*

Оксидацијом кобалта(II) у кобалт(III) у присуству одговарајућих лиганада (нитро -групе, етилен-диамина* или триметилен-диамина**, односно D-аланина или L-валина) награђени су нови (амино-карбоксилато)-диамин-динитро-кобалт(III)-комплекси. Рен-

Digitized by Google

генском структурном анализом $(-)_{589}$-*цис*-NO_2)-*транс*(NH_3)-изомера (D-аланинато)-динитро-(триметилен-диамин)-кобалт(III)-комплекса утврђена је његова геометријска и апсолутна конфигурација. Конфигурације осталих изолованих изомера утврђене су поређењем њихових електронских апсорпционих и циркуларно-дихроичних спектара са одговарајућим спектрима поменутог изомера. Најзад, утврђено је да R_f-вредност дијастереоизомера зависи не само од апсолутне конфигурације комплекса него и од апсолутне конфигурације лиганда, као и да код једног пара дијастереоизомера један од њих увек има већу R_f-вредност од другог, независно од природе употребљеног растварача.

(Примљено 14. априла 1981)

* 1,2-диамино-етан, ** 1,2-диамино-пропан.

REFERENCES

1. M. B. Ćelap, M. J. Malinar, T. J. Janjić, *Rev. Chim. Min.*, **13**, 269 (1976); R. M. Herak, M. B. Ćelap, I. Krstanović, Proceedings of the Tenth International Congress of Crystallography, Amsterdam, 1975. p. S 142; R. Herak, M. B. Ćelap, I. Krstanović, *Acta Cryst. B*, **33**, 3368 (1977)
2. „*International Tables for X-ray Crystallography*", **4**, pp. 202—207, Kynoch Press, Birmingham 1962
3. R. M. Herak, *Annual of Yugoslav Centre of Crystallography*, **15**, 1 (1980)
4. S. Niketić, K. Rasmussen, F. Woldbye, S. Lifson, *Acta Chem. Scand.*, **A30**, 485 (1976)
5. R. J. Geue, R. M. Snow, *J. Chem. Soc.* (A), 2981 (1971)
6. F. A. Jurnak, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, **13**, 2387 (1934)
7. R. M. Herak, M. Jeremić, M. B. Ćelap, *Acta Cryst.*, **A31**, S 142 (1975)
8. G. Srdanov, R. M. Herak, B. Prelesnik, *Inorg. Chim. Acta*, **33**, 37 (1979)
9. R. H. Herak, B. Prelesnik, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **127**, 91 (1976)
10. R. M. Herak, B. Prelesnik, Lj. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *Acta Cryst.*, **B30**, 229 (1975)
11. P. Vasić, R. M. Herak, S. Đurić, *Ibid.*, **B32**, 91 (1976)
12. R. M. Herak, K. W. Muir, Lj. Manojlović-Muir, M. J. Malinar, M. B. Ćelap, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, Submitted for publication
13. R. M. Herak, N. Juranić, M. B. Ćelap, *J. C. S. Chem. Commun.*, 660 (1980)
14. Y. Shimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5079 (1951); N. Matsuoka, J. Hidaka, Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1257 (1966)
15. F. Woldby, *Proc. Roy. Soc., A.* **297**, 79 (1967); M. B. Ćelap, M. J. Malinar, T. J. Janjić, *Rev. Chim. Min.*, **13**, 278 (1976)
16. M. B. Ćelap, M. J. Malinar, Sofija Sarić, T. J. Janjić, P. N. Radivojša, *J. Chromatogr.*, **139**, 45 (1977)
17. Đ. Stefanović, T. J. Janjić, *Anal. Chim. Acta.*, **11**, 550 (1954); **19**, 488 (1958); Đ. Stefanović, T. J. Janjić, J. Hranisavljević, *Bull. Acad. Serb. Sci.*, **25**, 155 (1959).

Digitized by Google

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 70,00 $ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga", B. p. 36, YU-11001 Belgrade, Yougoslavie.

The **Bulletin de la Société chimique Beograd** publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian, and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US $ 70.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga". P. O. Box 36, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемијског друштва Београд" публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 70 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „ Југословенска књига", почт. ящик 36, 11001 Белград, Југославия.

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

Digitized by Google

YU-ISSN 0017—0941
Гласник Хем. друштва Београд, Bull. Soc. chim. Beograd, 46, No. 6 (1981)

САДРЖАЈ

In memoriam: Проф. др Вукић М. Мићовић, 1896—1981 205
**И. В. Мићовић, М. Николић, М. Браловић и К. Поповић:* Парцијална синтеза (±)α-ангелоилокси и (±) α-тиглиноилокси дезметокси латифолона као модел-једињења природног производа α-ангелоилокси латифолона 215
**Б. И. Грујић-Инјац, Г. Н. Грубор-Лајшић, Ј. Р. Урсић-Јанковић, С. В. Бранковић и Б. В. Вуцелић:* Изоловање и карактеризација хемоглобина фазана (*Phasianus colchicus* L.) 231
**Ж. Чековић, М. Цветковић и Г. Ђокић:* Циклизација олефинских и ацетиленских ацил хлорида помоћу три-*n*-бутилкалај хидрида 237
**М. Стефановић, И. Аљанчић-Шолаја и Б. Шолаја:* Стереохемијски аспекти редукције и епоксидације конформационо фиксираног 4-*t*-бутил-циклохекс-2-ен-1-она . 247
**М. Љ. Михаиловић, Љ. Лоренц, В. Павловић и М. Дабовић:* Олово-тетраацетатне оксидације неких Δ^7-незасићених 5α-хидрокси-стероида 253
**Д. А. Миљковић и К. М. Гаши:* 3β-Ацетокси-17-пиколиниден-5-андростен-16-он као кључни интермедијер у синтези 21,27-бис-норсоланидина 263
**М Хранисављевић-Јаковљевић и Ј. Миљковић-Стојановић:* Испитивање структуре једног киселог полисахарида изолованог из *Aloe arborescens* Mill. I. Студија методом перјодатне оксидације и парцијалне хидролизе полисахарида . . . 269
**А. Amblès, М. В. Ђуричић и Д. Виторовић:* Тумачење природе керогена Green River шкриљца на основу карактера производа ступњевите оксидације алкалним перманганатом. Докази добивени испитивањем растворних киселина 275
**Г. А. Миловановић, Љ. Трифковић и Т. Ј. Јањић:* Кинетичке методе анализе у смешама вода — органски растварач 285
Ф. Ц. Бајракшари, Д. С. Веселиновић и Д. А. Марковић: Реакције хидроксибензена у јако киселим срединама. III. Реакције 1,2,3-трихидроксибензена и његови комплекси са ниобијумом у концентрованим растворима сумпорне киселине 291
**Т. Ј. Јањић и Е. Б. Милосављевић:* Функционална зависност пуферског капацитета од pH за двофазне пуферске системе 297
**М. Ј. Малинар, Р. Херак, М. Б. Ћелап, Н. Павловић, С. Милић и Д. Стојанов:* Синтеза, геометријска и апсолутна конфигурација (амино-карбоксилато)-диамин-динитро-кобалт(III)-комплекса. Кристална структура и апсолутна конфигурација Δ-(−)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_2)-(D-аланинато)-динитро-(триметилендиамин)-кобалта(III) 303

* На страном језику.

CONTENTS

***In memoriam**: Professor Vukić M. Mićović, 1896—1981 205
I. V. Mićović, M. Nikolić, M. Bralović and *K. Popović:* Partial synthesis of (±)α-angeloyloxy and (±)α-tiglinoyloxy desmethoxy latifolone. Preparation of model compounds of naturally occurring α-angeloyloxy latifolone 215
***B. I. Grujić-Injac, G. N. Grubor-Lajšić, J. R. Ursić-Janković, S. V. Branković* and *B. V. Vucelić:* Isolation and characterization of pheasant (*Phasianus colchicus* L.) haemoglobin 231
Ž. Čeković, M. Cvetković and *G. Đokić:* Cyclization of olefinic and acetylenic acyl chlorides by tri-*n*-butyllin hydride 237
M. Stefanović, I. Aljančić-Šolaja and *B. Šolaja:* Stereochemical aspects of reduction and subsequent epoxidation of conformationally biased 4-*t*-butylcyclohex-2-en-1-one 247
M. Lj. Mihailović, Lj. Lorenc, V. Pavlović and *M. Dabović:* Lead tetraacetate oxidations of some Δ^7-unsaturated 5α-hydroxy steroids 253
D. A. Miljković and *K. M. Gaši:* 3β-Acetoxy-17-picolinylidene-5-androsten-16-one — the key intermediate in 21,27-bisnorsolanidine synthesis 263
M. Hranisavljević-Jakovljević and *J. Miljković-Stojanović:* Structural study of an acidic polysaccharide isolated from *Aloe arborescens* Mill. I. Periodate and partial hydrolysis 269
A. Amblès, M. V. Đuričić and *D. Vitorović:* Nature of kerogen from the Green River shale based on the character of the products of a forty-step alkaline permanganate oxidation. Evidence from soluble acids 275
G. A. Milovanović, Lj. Trifković and *T. J. Janjić:* Kinetic methods of analysis in water — organic solvent mixtures 285
F. Dž. Bajraktari, D. S. Veselinović and *D. A. Marković:* Reactions of hydroxybenzenes in strongly acidic media. III. Reactions of 1,2,3-trihydroxybenzene and its complexes with niobium in concentrated sulphuric acid solutions 291
T. J. Janjić and *E. B. Milosavljević:* Functional dependence of buffer capacity on pH for two-phase buffer systems 297
M. J. Malinar, R. Herak, M. B. Čelap, N. Pavlović, S. Milić and *D. Stojanov:* Synthesis, geometrical and absolute configuration of (aminocarboxylato) diaminedinitrocobalt(III) complexes. Crystal structure and absolute configuration of Δ-(−)$_{589}$(NO_2)-*trans*(NH_2)-(D-alaninato)dinitrotrimethylenediaminecobalt(III) 303

In Serbo-Croatian

Digitized by Google

Phys. Sci.
QD
1
S77

GHDBAX 46 (7) 319—390 (1981)
YU-ISSN 0017—0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

КЊИГА 46 VOLUME СВЕСКА 7 NO

PHYSICAL SCIENCE
DEC 1 1981



БЕОГРАД
1981

Digitized by Google

Гласник Хемијског друштва Београд је гласило Српског хемијског друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део трошкова 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 150 а за студенте 100 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 800,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

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

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. 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. ЋЕЛАП и В. ШЋЕПАНОВИЋ

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

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (7) 319—324 (1981)

GHDB-738 547.92

Original scientific paper

MICROBIOLOGICAL TRANSFORMATION OF STEROIDS. VII. HYDROXYLATION OF ANDROSTANE D-HOMO DERIVATIVE[1]

MILUTIN STEFANOVIĆ, SUREN J. HUSINEC, RATKO M. JANKOV and MIRJANA BRALOVIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P. O. Box 550, YU-11001 *Belgrade, and Institute of Chemistry Technology and Metallurgy, Belgrade*

(Received 19 March 1981)

The steroidal substrate 17aβ-hydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstane-3,17--dione (I) was subjected to microbial transformation by the microorganism *Culvularia clavata* Jain. The hydroxylation, as main reaction, took place at 6α and 11β positions. Four fermentation products were isolated and their structure determined: 11β,17aβ--dihydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstane-3,17-dione (II), 3β,11β,17aβ-trihydr-oxy-17aα-methyl-D-homo-androstan-17-one (III), 6α,17aβ-dihydroxy-17aα-methyl--D-homo-androstane-3,17-dione (V) and 3β,6α,17aβ-trihydroxy-17aα-methyl--D-homo-androstan-17-one (VII). All these products, as well as their respective acetates: 3β-acetoxy-11β,17aβ-dihydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstan-17-one (IV), 6α-acetoxy-17aβ-hydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstane-3,17-dione (VI) and 3β,6α-diacetoxy-17aβ-hydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstan-17-one (VIII), have not been described so far. It was observed that the enzymatic transformation of D-homo steroids gave lower yields than the substrates containing a five membered D ring.

It is well known that the enzymes of a great number of microorganisms can catalyse hydroxylation reactions on steroid molecules. The investigation of this kind of transformation is a complex problem, and essentially allows two approaches: microbiological and chemical. On one hand, the results obtained may be considered as an outcome of a complex enzymatic activity, specific to different microorganisms. This activity depends on the microbial properties, i. e. on its position in the classification system. On the other hand, the transformation products may be considered as an outcome of interaction between the substrate molecules, possessing some specific stereochemical characteristics, and the enzyme molecule possessing definite conformational features.

The present work is part of a series of investigations concerning the influence of stereochemical characteristics of the steroid substrate molecules on the course and outcome of the microbial transformations. This time, the subject of the work was the enzymatic transformation of a steroidal molecule containing an enzymatic transformation of a steroidal molecule containing an enlarged D ring.

The first publication concerning microbial transformation of D-homo steroids appeared only recently[2].

17aβ-Hydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstane-3,17-dione (I) that we have used in our work, was synthesized according to the published procedure[3,4] and its stereochemistry well established. This substance was subjected to the action of a strain *Culvularia clavata* Jain (former Dematiaceae sp. M-202) capable to

Digitized by Google

Гласник Хемијског друштва Београд је гласило Српског хемијског друштва и публикује научне чланке из теоријске и примењене хемије Универзитета у Београду, Новог Сада и Крагујевца и Института за хемију, технологију и металургију. Београд. Две прегледне монографске чланке године је публиковала Републичка заједница науке Србије и Савезног комитета за науку рад Војводине

Гласник Хемијског друштва Београд објављује оригиналне научне радове на српском језику и прегледне чланке на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Факултет за физичку хемију. Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Годишња претплата за чланове Друштва износи 150 а за студенте 100 дин., за остале, као и продужена и условне пене износи 800,00 дин. Уплате се врше 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

Ј. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАШИНОВИЋ, А. ЛЕСИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, Г. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Б. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУЊКО, П. ТРИШОВАЦ и В. ЏАНИЋ

Редакција

А. АЛЕКСАНДРОВИЋ, В. П...
ЂИЋ, С. БОРКОВИЋ, С. ...
ВИЋ, С. ВИНАТОВИЋ, В. ...

Digitized by Google

yl group

	VIII	
	C-19	C-18
	47.5	41.5
	−1.5	1.5
	3.0	0.0
	2.5	0.5
	51.5	43.5
	51.0	44.0

lains the dif-

I) (in 2.8%
ne M* was
), indicating
l and one of
. The NMR
he acetate of
usual manner
rption bands
ration. In the
showed one
-17aα-methyl-
hydroxy-17aα-

d (III), resulted
t in both com-
position, the 11β

homo-andro-
tance showed
onding to the

Digitized by Google

newly introduced hydroxyl group. In the NMR spectrum the proton signal of the newly introduced hydroxyl group appeared at ppm 4.05 The acetylation of (V) gave (VI). The ir spectrum of (VI) showed absorption bands in the 1750 and 1250 cm^{-1} regions. In the NMR spectrum of (VI), the acetoxy group protons showed one singlet at ppm 2.1. The structure of the compound (VI) was determined by calculating the position of the angular methyl-groups C-19 and C-18, using Zürcher's values for chemical shifts (see Table I). Both products 6α,17aβ-dihydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstane-3,17-dione (V) and its acetate 6α-acetoxy-17aβ-hydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstane-3,17-dione (VI), have not been described before.

The most polar product obtained by further elution was the substance (VII) (in 3% yield). The mass spectrum of (VII) indicated that one hydroxyl group had been introduced and one carbonyl group had been reduced. The M^+ was increased by 18 mass units compared to the substrate molecule (I). The NMR spectrum of the trihydroxy steroid (VII) was taken in deuterated dimethylsulphoxide (DMSO-d). The effect of the solvent on the position of chemical shift was so important that the use of Zürcher's values was unfeasible. The acetylation of (VII) gave (VIII). The ir spectrum of (VII) showed absorption bands in the 1720 and 1250 cm^{-1} regions. The NMR spectrum of (VIII) showed two singlets, at ppm 2.03 and 2.15 respectively corresponding to the protons of the two acetoxy groups. The structure of compound (VIII) was determined by calculating the position of the angular methyl groups in C-19 and C-18, using Zürcher's values for chemical shifts (see Table I). Both substances, 3β,6α,17aβ-trihydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstan-17-one (VII) and its acetate 3β,6α-diacetoxy-17aβ-hydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstan-17-one (VIII) have not been described so far.

Oxidation of substance (V) and substance (VII) with CrO_3 resulted in the formation of (X), which indicated that in both cases the hydroxyl group had been introduced in the 6α position (see Fig. 3).

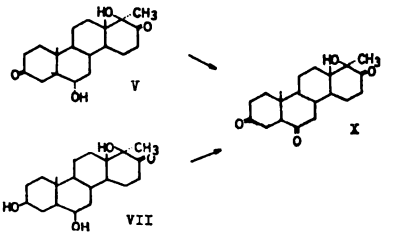


Fig. 3

By comparing the results obtained in these experiments with those obtained in previously published experiments, one can conclude that the microbial transformation products mainly depend on the stereochemistry of the steroid substrate used[7,8].

The hydroxylation of the substrate (I) took place at the two accessible positions 11β and 6α. The reduction of the C=O group occurred at the position C-3 rather than at the position C-17, the latter being protected by substituent groups (-OH and $-CH_3$) at the 17a position.

Digitized by Google

It was observed that the steroid substrate with an enlarged D ring (substance I) gave lower yields of hydroxylation products than the substrates containing normal D-rings, if subjected to the transformation process under the same experimental conditions. These results might be tentatively attributed to the combined effects of the differences in solubility as well as geometry and the flexibility of the substrate molecules.

EXPERIMENTAL

Melting points (uncorrected) were taken on a Büchi melting point apparatus. Infrared spectra were recorded (in KBr pellets) on a Perkin-Elmer spectrophotometer Model 337. NMR spectra were determined with a Varian A-60 spectrometer, using $CDCl_3$, pyridine-d and DMSO-d as solvents, with TMS as internal standard. Mass spectra were recorded on a Varian-MAT CH-5. Optical rotations were determined in 1% solution. Thin layer chromatograms were run on Merck silica gel G coated glass plates, and detected by a 50% aqueous H_2SO_4, the glass plates being heated to 100°. For the microbial fermentation a New Brunswick Scientific Co. Inc. Model FS-607 fermentor was used, provided with six containers, each having a useful volume of 3 l.

Fermentation conditions and separation procedure.

Erlenmayer flasks (1000 ml), containing 100 ml of a sterile medium (composition: glucose 50 g, peptone 10 g, corn steep liquor 3 g, ammonium nitrate 1 g, distilled water 1000 ml), were inoculated with *Culvularia clavata* Jain, placed on a shaker and incubated at 28°C for 24 hours. After this period, the young liquid cultures from three flasks (300 ml) were poured into each vessel of the fermentor (containing 3 l of fresh sterile medium), and incubation continued for one more 24-h period, at 28°, with stirring (200 rpm). Thereupon, the contents of all vessels were filtered off, the microbial mass washed with distilled water and resuspended in sterile distilled water to the original volume (3 l). A solution of 2.1 g of steroid in 15 ml of acetone was then added to the vessel containing 3 l of microbial suspension. The enzymatic transformation of the steroid substrate proceeded during 48 h (under the experimental conditions mentioned above), and was controlled by thin-layer chromatography. The vessel contents were extracted from aqueous filtrate by stirring it for 24 h, with one-half of its volume with 5% EtOH in $CHCl_3$. This chloroform extract was combined with the chloroform washings of the microbial mass, dried over magnesium sulphate, and concentrated to dryness under vacuum.

Microbial transformation of 17aβ-hydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstane-3,17-dione (I).

The enzymatic conversion of the substance (I) (17aβ-hydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstane-3,17-dione) (2.1 g) gave 1.6 g of crude transformation product. The crude extract was chromatographed on 120 g of silica gel (Merck, 0.05–0.2 mm). Elution with benzene gave 50 mg of starting substrate (I), m. p. 200°.

Further elution gave 50 mg of 11β,17aβ-dihydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstane-3,17-dione (II) recrystallized from methanol, having: m. p. 170–173°, $[\alpha]_D^{23}+0.02$ (MeOH). Ir ν_{max}: 3500, 1710 cm^{-1}. Nmr ppm (δ): 1.00 3H s (C-18), 1.25 3H s (C-19)., 1.30 3H s (C-20), 4.50 1H s (C-11). The mass spectrum of (II) showed the M^+ at *m/e* 348 (36%), 287 (27%), 244 (100%), 299 (64%). Anal. Calcd. for $C_{21}H_{32}O_4$: C, 72.41; H 9.19. Found C, 73.02; H, 9.53.

Next substance eluted with ether-benzene (2:8) was 3β,11β,17aβ-trihydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstan-17-one (III) (60 mg yield). Recrystallized from methanol, (III) showed: m. p. 214°, $[\alpha]_D^{23}0$ (MeOH). Ir ν_{max}: 3500, 1720 cm^{-1}. Nmr (in pyridine-d) ppm (δ): 1.21 6H s (C-18 and C-19), 1.35 3H s (C-20). Mass spectrum: M^+ at *m/e* 350 (30%), 340 (15%), 289 (27%), 246 (100%), 213 (25%). Anal. Calcd. for $C_{21}H_{34}O_4$: C, 72.00; H, 9.71. Found C, 69.41; H, 9.60.

Acetylation of (III), in pyridine solution, with Ac_2O, gave 3β-acetoxy-11β,17aβ-dihydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstan-17-one (IV). Ir ν_{max}: 3540, 1720, 1250 cm^{-1}. Nmr ppm (δ): 0.97 3Hs (C-18), 1.05 3H s (C-19), 1.30 3H s (C-20) and 2.03 3H s for protons from the acetoxy group.

By further elution with ether-benzene (3:7) 6α,17aβ-dihydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstane-3,17-dione (V) was obtained. Its recrystallization from acetone gave 80 mg of sample, having: m. p. 244–247°, $[\alpha]_D^{23}+0.015$ (MeOH). Ir ν_{max}: 3500, 1720 cm^{-1}. Nmr ppm (δ): 0.75 3H s (C-18), 1.00 3H s (C-19), 1.36 3H s (C-20). The mass spectrum of (V) showed the M^+ at *m/e* 348 (42%), 287 (30%), 244 (100%), 229 (28%), 141 (28%). Anal. Calcd. for $C_{21}H_{32}O_4$:

Digitized by Google

C, 72.41; H, 9.19. Found C, 79.91; H, 9.09. Acetylation of (V) in pyridine solution with Ac_2O gave 6α-acetoxy-17aβ-hydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstane-3,17-dione (VI). Ir ν_{max}: 3500, 1750, 1720 and 1250 cm^{-1}. Nmr ppm (δ): 0.75 3H s (C-18), 1.03 3H s (C-19), 1.35 3H s (C-20), 2-08 3H s for protons from the acetoxy group.

The most polar product obtained from crude chlorofom extract by elution with ether-benzene (4:6) was 3β,6α,17aβ-trihydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstan-17-one (VII) (60 mg yield). Recrystallized from acetone (VII) showed: m. p. 250°, $[\alpha]_D^{23}+0.02$ (MeOH). Ir ν_{max}: 3500 and 1720 cm^{-1}. Nmr (in DMSO-d) ppm (δ): 0.62 3H s (C-18), 0.72 3H s (C-19), 1.25 3H s (C-20). Mass spectrum: M^+ at *m/e* 350 (46%), 314 (7%), 288 (37%), 271 (8%), 246 (100%). Anal. Calcd. for $C_{21}H_{34}O_4$: C, 72.00; H, 9.71. Found C, 71.54; H, 9.31. Acetylation of (VII), in pyridine solution, with Ac_2O, gave 3β,6α-diacetoxy-17aβ-hydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstan-17-one (VIII). Ir ν_{max}: 3500, 1720 and 1250 cm^{-1}. Nmr ppm (δ): 0.73 3H s (C-18), 0.85 3H s (C-19), 1.35 3H s (C-20), 2.20 3H s, 2.15 3H for protons from acetoxy groups.

ИЗВОД

МИКРОБИОЛОШКА ТРАНСФОРМАЦИЈА СТЕРОИДА. VII. ХИДРОКСИЛОВАЊЕ D-ХОМО ДЕРИВАТА АНДРОСТАНА

МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ, СУРЕН Ј. ХУСИНЕЦ, РАТКО М. ЈАНКОВ и МИРЈАНА БРАЛОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета, 11001 Београд, и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Стероидни супстрат са проширеним прстеном D, 17aβ-хидрокси-17aα-метил-D-хомо-андростан-3,17-дион (I), подвргнут је микробиолошкој трансформацији помоћу соја *Culvularia clavata* Jain при чему се хидроксиловање врши у положајима 6α и 11β. Изоловани су, у ниским приносима, и потпуно идентификовани следећи производи ферментације: 11β,17aβ-дихидрокси-17aα-метил-D-хомо-андростан-3,17-дион (II); 3β,11β,17aβ-трихидрокси-17aα-метил-D-хомо-андростан-17-он (III); 6α,17aβ-дихидрокси-17aα-метил-D-хомо-андростан-3,17-дион (V) и 3β,6α17aβ-трихидрокси-17aα-метил-D-хомо-андростан-17-он (VII). Ови производи, као и њихови одговарајући ацетати: 3β-ацетокси-11β,17aβ-дихидрокси-17aα-метил-D-хомо-андростан-17-он (IV), 6α-ацетокси-17aβ-хидрокси-17aα-метил-D-хомо-андростан-3,17-дион (VI) и 3β,6α-диацетокси-17aβ-хидрокси-17aα-метил-D-хомо-андростан-17-он (VIII) нису до сада били описани. Запажено је да су ензимском трансформацијом D-хомо деривата добијени производи у нижим приносима него када као супстрат служе стероиди са петочланим D прстеном.

(Примљено 19. марта 1981)

REFERENCES

1. For part VI see: R. M. Jankov, G. S. Uroševi ć, M. Stefanović, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **45**, 517 (1980)
2. D. Maecana, J. Giorgio, J. Evans, E. Hurtado, L. Kohout, E. Osorio, M. Vitolio, *J. Org. Chem.*, **43**, 3960 (1978)
3. D. K. Fukushima, S. Dobriner, M. S. Heffler, T. H. Kritchevsky, F. Herling, G. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6585 (1955)
4. S. Husinec, *M. Sc. Thesis*, Belgrade University, 1980
5. V. Vaclavi, E. Zannini, *Gazz. Chim. Ital.*, **91**, 958 (1961)
6. N. C. Bacca and D. H. Williams, *„Applications of NMR spectroscopy in organic chemistry — Illustrations from the steroid field"*, Holden — Day Inc., San Francisco 1965
7. D. R. Brannon, F. W. Parrish, B. J. Wiley L. Long, *J. Org. Chem.*, **32**, 1521 (1967)
8. R. M. Jankov, M. Stefanović, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **39**, 577 (1974).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (7) 325—328 (1981)

GHDB-739

546.562:541.428.49

Original scientific paper

LIGAND REPLACEMENT REACTIONS OF BINARY COPPER(II) COMPLEXES WITH ACETYLACETONE, 8-HYDROXYQUINOLINE, AND ANTHRANILIC ACID

ĐORĐE R. STOJAKOVIĆ and SLOBODAN D. RADOSAVLJEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, YU-11001 *Belgrade*

(Received 2 March 1981)

Treatment of a chloroform solution of bis(acetylacetonato)copper(II) with chloroform solutions of 8-hydroxyquinoline or anthranilic acid results in a complete conversion of the complex into bis(8-oxyquinolinato)copper(II) or dianthranilato-copper(II) respectively, whereas under such conditions the action of anthranilic acid upon bis (8-oxyquinolinato)copper(II) essentially leaves the latter unchanged. Hence the order of the relative formation preferences differs somewhat from the previously reported order of the overall stability constants for the three complexes. In addition, no ternary copper(II) speciees have been detected either in the reaction solution or in the products.

The binary and ternary copper(II) complexes, especially those with chelate organic ligands, have been for some time a matter of considerable research interest[1–8] both because of their pronounced catalytic properties as well as because they often represent suitable models in elucidating the role of the Cu(II)-centres in biological systems.

In this work, the conversion reactions of three binary copper(II) complexes, when they are treated with the corresponding free ligands, have been investigated. The complexes contained monoanionic chelate ligands, i. e. they were of the type CuL_2, where L was one of the following: (a) acetylacetonate ion, (b) 8-oxyquinolinate ion, and (c) anthranilate ion, and the reactions were performed in chloroform solutions. A possible formation of the corresponding ternary complexes in the course of such conversions has also been examined.

EXPERIMENTAL

Reagents. Binary complexes bis(8-oxyquinolinato) copper(II) [Cu(quin)$_2$], dianthranilato-copper(II) [Cu(anth)$_2$] and bis (acetylacetonato)copper(II) [Cu(acac)$_2$] were synthesized according to the literature procedures[9]. Chloroform, anthranilic acid, 8-hydroxyquinoline, and acetylacetone were of the *p. a.* grade and they were utilized without further purification. In chloroform as the solvent, the electronic spectra of the three complexes exhibit absorption maxima at the following wavelengths (nm): Cu(quin)$_2$, 407 and 328 (shoulder); Cu(acac)$_2$, 656 and 552; Cu(anth)$_2$, there is a continuous increase of the molar absorption coefficient with decreasing wavelength, but no maxima are observed in the 900—400 nm range; the compound is only sparingly soluble in chloroform.

Instrumentation. The electronic spectra were measured using a Varian Superscan-3 recording UV-VIS spectrophotometer. The infrared spectra were obtained with a Perkin-Elmer Model 457 spectrophotometer.

Digitized by Google

1) *Reaction of $Cu(acac)_2$ with 8-hydroxyquinoline.*

A) A solution of 3.34 g 8-hydroxyquinoline (0.023 mol) in 200 cm^3 chloroform was added dropwise into a boiling solution of 3 g $Cu(acac)_2$ (0.0115 mol) in 50 cm^3 chloroform. The resulting mixture was next cooled to room temperature, and a 3 cm^3 sample was taken from it for recording its electronic spectrum: the spectrum exhibited an absorption maximum at 407 nm and a shoulder at 328 nm, i. e. features characteristic of $Cu(quin)_2$. The remaining bulk of the solution was, at room temperature, evaporated to dryness under vacuum, leaving behind a yellowish-green microcrystalline solid (3.95 g; theor. yield of $Cu(quin)_2$ in 4.05 g). The infrared spectrum of the product was identical with the spectrum of the pure $Cu(quin)_2$ and it exhibited no absorption bands that might be attributed to the acetylacetonate moiety.

B) The reaction was carried out under the same conditions as in the experiment 1A, the only difference being that the amount of 8-hydroxyquinoline used was 1.17 g (0.0115 mol), thereby rendering the $Cu(acac)_2$ over 8-hydroxyquinoline molar ratio equal to 1:1. The electronic spectrum of the solution obtained upon completion of the reaction exhibited absorption maxima at 656, 552, 407, and 328 (shoulder) nm. Thus the spectrum obviously represents the superimposed electronic spectra of both $Cu(acac)_2$ and $Cu(quin)_2$. The infrared spectrum of the microcrystalline product that was left behind when the solvent was removed from the solution under vacuum at room temperature, matched exactly the superimposed infrared spectra of both $Cu(acac)_2$ and $Cu(quin)_2$. By examining the product under the microscope it was found that it consists of two kinds of particles, the relative amounts of which appear to be, on the basis of a visual estimate, roughly about 50:50. The one kind of particles are greyish-blue crystals, in appearance identical to the crystals of $Cu(acac)_2$, the other kind being yellowish-green crystals which look completely similar to the $Cu(quin)_2$ crystals.

2) *Reaction of $Cu(acac)_2$ with anthranilic acid.*

A) The reaction was carried out in the same manner as was the reaction under 1A, only that 3.16 g of anthranilic acid (0.023 mol), rather than 8-hydroxyquinoline, was used. Upon addition of the anthranilic acid solution into the $Cu(acac)_2$ solution a precipitate separated. When the precipitate settled down, the electronic spectrum of the supernatant solution was taken and it exhibited no absorption maxima in the 900—400 nm region. Next, the entire suspension was evaporated to dryness under vacuum at room temperature. This left a bright-green microcrystalline solid (3.78 g; theor. yield $Cu(anth)_2$ is 3.86 g), the infrared spectrum of which was basically identical to the spectrum of $Cu(anth)_2$ and it showed no absorption bands characteristic of the acetylacetonate group.

B) The reactions were the same as in experiment 2A, except that only 1.58 g of anthranilic acid (0.0115 mol) was utilized, making thus the $Cu(acac)_2$ over anthranilic acid molar ratio equal to 1:1. When the reaction was completed, the precipitate that had formed was separated from the solution by filtration.

a) The precipitate was washed with a little chloroform and dried in air, thus yielding 1.86 g (theor. yield of $Cu(anth)_2$ is 1.93 g) of a bright-green microcrystalline material, the infrared spectrum of which looked identical to the spectrum of the product in experiment 2A, and also its appearance under the microscope was found to fully correspond to that of $Cu(anth)_2$.

b) Three cm^3 were taken from the solution for recording the electronic spectrum. The spectrum had the absorption maxima at 656 and 552 nm. The remaineder of the solution was evaporated to dryness under vacuum at room temperature and that gave 1.36 g (theor. yield of $Cu(acac)_2$ is 1.50 g) of a grayish-blue microcrystalline solid. The infrared spectrum of the latter was identical to the infrared spectrum of $Cu(acac)_2$. Moreover, the appearance of the product under the microscope closely resembles that of $Cu(acac)_2$.

3) *Treatment of $Cu(quin)_2$ with anthranilic acid.* A solution of 2.34 g anthranilic acid (0.017 mol) in 300 cm^3 chloroform was added into a solution of 3 g $Cu(quin)_2$ (0.0085 mol) in 900 cm^3 chloroform and the resulting solution was refluxed for 90 min. The solution was next cooled to room temperature and its electronic spectrum taken, and it showed the absorption maxima at 407 and 328 (shoulder) nm. Since no precipitate had separated from the solution, the latter was then evaporated, under vacuum and at room temperature, to 100 cm^3. Now some precipitate was present in the system and it was collected by filtering, rinsing with a little chloroform and drying in air. This gave 2.5 g of a dark olive-green microcrystalline solid, the infrared spectrum of which fully matched the spectrum of the product in experiment 1A; i. e. the spectrum is identical to the one of $Cu(quin)_2$ and it shows no absorption bands characteristic of the 2-aminobenzoate group.

By examining the solid under the microscope it was found that it consists of yellowish-green plate-like crystals, that have entirely the same appearance as the $Cu(quin)_2$ crystals. Beside that,

Digitized by Google

the solid also contained a very small (<1%) quantity of bright-green crystals, the appearance of which corresponds to that of $Cu(anth)_2$.

RESULTS AND DISCUSSION

The reaction between a chloroform solution of bis(acetylacetonato)copper(II) and a chloroform solution of anthranilic acid, carried out at the boiling point, results in a complete conversion of the complex into dianthranilatocopper(II). In a similar fashion, a chloroform solution of 8-hydroxyquinoline converts bis(acetylacetonato)copper(II) into bis(8-oxyquinolinato)copper(II). However, the analogous treatment of a chloroform solution of bis(8-oxyquinolinato)copper(II) with a solution of anthranilic acid in chloroform leaves that copper complex essentially unaltered. Namely, the reaction product consists principally of the unreacted $Cu(quin)_2$ and it contains only small amounts (<1%) of a material which under the microscope resembles crystalline $Cu(anth)_2$; the presence of this component could not be detected in the electronic and infrared spectra of the product.

It can be seen from the above that, in chloroform solutions, the relative preference of formation of the three complexes studied follows the order: 1) bis(8-oxyquinolinato)copper(II), 2) dianthranilatocopper(II), 3) bis(acetylacetonato)copper(II), At the same time, if the available overall stability constant values (obtained by potentiometric titrations at room temperature, using a 50% water/dioxane mixture as the solvent) are compared, the order is: 1) bis(8-oxyquinolinato)copper(II), log $\beta_2=25.9$ [10], 2) bis(acetylacetonato)copper(II), log$\beta_2=17.4$ [11], 3)dianthranilatocopper(II), log$\beta_2=9.2$ [12].

Assuming that the same order of stability constants holds true for the chloroform medium, the order of the relative formation preferences found in this work could be accounted for by considering the respective solubilities of the three complexes. Both $Cu(quin)_2$ and $Cu(acac)_2$ are fairly soluble, whereas $Cu(anth)_2$ is essentially insoluble in chloroform. Therefore, the fact that the equilibrium in the reaction

$$Cu(acac)_2+2H(anth) \rightleftarrows Cu(anth)_2+2H(acac)$$

is completely shifted to the right, even though $\beta_2(Cuanth_2) < \beta_2(Cuacac_2)$, could be caused by the practical absence of the $Cu(anth)_2$ moieties from the solution. On the other hand, since $\beta_2(Cuquin_2) \gg \beta_2(Cuanth_2)$, the reaction

$$Cu(quin)_2+2H(anth) \rightleftarrows Cu(anth)_2+2H(quin)$$

can not substantially proceed to the right, in accordance with our observations.

It should be noticed further that no ternary Cu(L') (L") species could be detected in the course of the interconversions studied here, which are described by the equation:

$$Cu(L')_2+2HL'' \rightleftarrows Cu(L'')_2+2HL'$$

For example, when the treatment of $Cu(L')_2$ with HL" was carried out by utilizing HL" in the amount smaller than that required by stoichiometry for a complete conversion of $Cu(L')_2$ into $Cu(L'')_2$, the reaction product consisted of a mixture of $Cu(L')_2$ and $Cu(L'')_2$, with no indication about any possible presence of the

Digitized by Google

Cu(L') (L")-type moieties. Such observation is in agreement with the fact that no ternary copper(II) complexes with the ligands used in this work have been isolated to date.

ИЗВОД

РЕАКЦИЈЕ ЗАМЕНЕ ЛИГАНАДА КОД БИНАРНИХ КОМПЛЕКСА БАКРА(II) СА АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ, 8-ХИДРОКСИХИНОЛИНОМ И АНТРАНИЛНОМ КИСЕЛИНОМ

ЂОРЂЕ Р. СТОЈАКОВИЋ И СЛОБОДАН Д. РАДОСАВЉЕВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, п. пр. 494, 11001 *Београд*

Третирање хлороформног раствора бис(ацетилацетонато)бакра(II) са хлороформним растворима 8-хидроксихинолина или антранилне киселине, води потпуном превођењу тог комплекса у бис(8-оксихинолато)бакар(II), или у диантранилатобакар(II), респективно. Међутим, под тим истим условима, бис(8-оксихинолато)бакар(II) практично не реагује са антранилном киселином. Отуда се редослед релативних приоритета стварања унеколико разликује од раније објављеног редоследа укупних константи стабилности за та три комплекса. Такође, ни у реакционим растворима, нити у продуктима, није уочено присуство одговарајућих тернерних комплекса бакра(II).

(Примљено 2. марта 1981)

REFERENCES

1. A. Avdeef, *Inorg. Chem.*, **19**, 3081 (1980)
2. B. E. Fischer, H. Sigel, *Ibid.*, **18**, 425 (1979)
3. C. J. Simmons, M. Lundeen, K. Seff, *Ibid*,. **17**, 1429 (1978)
4. S. Musumeci, E. Rizzarelli, S. Sammartano, A. Seminara, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **433**, 29 (1977)
5. G. Arena, R. Cali, E. Rizzarelli, S. Sammartano, R. Barbucci, M. J. M. Campbell, *J. Chem Soc., Dalton*, 581 (1977)
6. A. Gergely, T. Kiss, *Inorg. Chim. Acta*, **16**, 51 (1976)
7. H. Sigel, *Angew. Chem.*, **87**, 391 (1975)
8. H. Sigel, R. Caraco, B. Prijs, *Inorg. Chem.*, **13**, 462 (1974)
9. „*Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie*", Kupfer, Teil B-Lieferung 4, System-Numm 60, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim 1966
10. H. Irving, H. S. Rossoti, *J. Chem. Soc.*, 3397 (1953)
11. J. G. Jones, J. B. Poole, J. C. Tomkinson, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 2001 (1958)
12. A. Young, T. R. Sweet, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 800 (1958).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (7) 329—335 (1981)

GHDB-740

547-565-3:41.428.49

Original scientific paper

REACTIONS OF HYDROXYBENZENE IN STRONGLY ACIDIC MEDIA. IV. COMPLEX COMPOUNDS OF 1,2,3-TRIHYDROXYBENZENE WITH TITANIUM, VANADIUM AND ARSENIC IN CONCENTRATED SULPHURIC ACID SOLUTIONS

FATIMA Dž. BAJRAKTARI, DRAGAN A. MARKOVIĆ and DRAGAN S. VESELINOVIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade

(Received 2 April 1981)

Earlier investigation of some metal complexes with 1,2,3-trihydroxybenzene (THB) in concentrated sulphuric acid are incomplete, with a few data given on the stability constants and on changes with time. The following stability constants and metal:ligand ratios were determined: $K_s = 1.34 \times 10^2$ for the 1:1 = Ti:THB complex in 96% H_2SO_4, $K_s = 9.20 \times 10^2$ for 1:2 = V:THB complex in 96% H_2SO_4, $K_s = 2.50 \times 10^{-3}$ for the 1:1 = V:THB complex in 85% H_2SO_4. It was also found that As(V) forms a coloured complex with a ratio of 2:3 = As:THB in 96% H_2SO_4. Determination of the stability constant was not performed in this case due to the low absorbance values. It was shown, in the all investigated systems, that the absorbance of the formed complexes decreases with decreasing acid concentration. It was also noted that the both acid concentration and time influence the position of spectral bands and the complex composition.

Complex compounds of metals with hydroxybenzene in strongly acidic solutions were thoroughly investigated and numerous data are found in the literature. However, different acid concentrations have not always been taken into account although this parameter often affects properties of a formed complex compound. Also, the composition of formed complexes has been determined only in a small number of works whereas stability constants were hardly calculated at all.

It has been found that titanium forms coloured complexes with THB in sulphuric acid, whose composition depends on the acid concetnration[1,2]. In diluted sulphuric acid solution a compound is formed with a metal to ligand ratio of 1:4. Quantity of the ligand decreases with increasing acid concentration and a compound with the composition Ti:THB = 1:2 is formed in 80% sulphuric acid. Formation of a complex with the components ratio of 2:3 has been observed in the same solution after 48 and 120 h. Data are also found in the literature on titatinium complexes with 1,4-dihydroxybenzene[1,3-5], as well as 1,2-dixhydroxybenzene[2,5] and monochydrohybenzene[6]. It has been found that the composition of the formed complexes is mostly 1:1, but the presence of a ligand excess, complexes of 1:2 = Ti: :ligand are also formed.

Vanadium(V) forms in sulphuric acid complexes with all dihydroxybenzenes, as well as with THB [7]. The colour of these complex compounds strongly depends on the metal and ligand concentration. The colour intensity rapidly increases from

Digitized by Google

the 80% acid to reach a maximum in 95% H_2SO_4. Vanadium and 1,2-dihydroxybenzene form a 1:1 complex in 90% sulphuric acid, while a compound of the composition V:L=2:3 has been obtained with all other hydroxybenzenes used. Vanadium complexes with other ligands (gallic acid) in concentrated sulphuric acid were also investigated[8]. The stability constants of these compounds have not been determined, except for those with gallic acid. No published data have been found on arsenic complexes with THB in concentrated sulphuric solutions.

EXPERIMENTAL

All measurements were performed on a Specord UV-VIS, Carl Zeiss, Jena spectrophotometer with 1 cm quartz cells. With the aim to determine the complex composition, absorbance was measured on a Unicam SP-600 spectrophotometer.

Solutions of different sulphuric acid concentration were prepared by diluting 96% H_2SO_4 (p. a. Merck). Titanium solutions were prepared by diluting determined quantities of potassium titanyl oxalate, $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ (Analar), in 96% sulphuric acid. This solution was standardized gravimetrically by precipitating metatitanic acid with diluted ammonia. Solutions of ammonium vanadate (analar) and potassium arsenate (Carlo Erba, R. P.) in sulphuric acid were standardized by potentiometric and iodometric tritration, respectively. Used solution of THB (carlo Erba R. P.) was freshly prepared for each measurement by diluting determined quantities of the substance in sulphuric acid of a corresponding concentration.

RESULTS AND DISCUSSION

Complex compounds of Ti(IV)

When solutions of equal titanium and THB concentration ($C_T = C_{THB} = 0.01$ mol/dm^3) are mixed in 96% sulphuric acid, a red coloured complex compound is obtained[1,2]. The absorption spectrum of this solution recorded in the visible

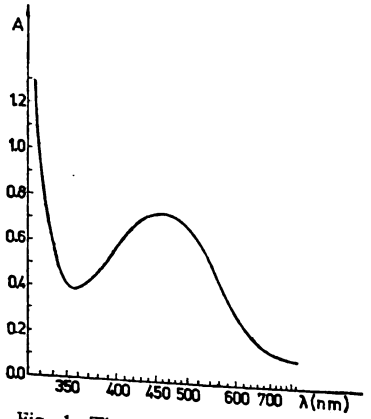


Fig. 1. The absorption spectrum of a Ti-THB solution in 96% H_2SO_4. $C_{Ti} = C_{THB} = 1 \times 10^{-3}$ mol/dm^3.

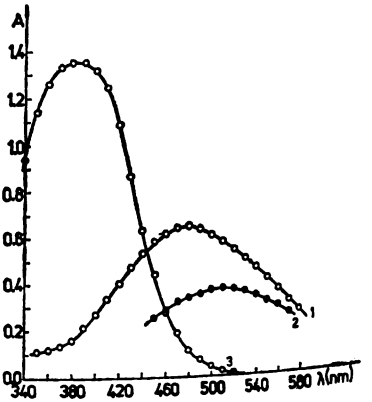


Fig. 2. The spectrophotogram of a V-THB solution in 96% H_2SO_4:
1. after 3 hours, 2. after 24 h.
$C_V = C_{THB} = 1 \times 10^{-3}$ mol/dm^3,
3. The spectrum of V in 96% H_2SO_4.

Digitized by Google

region is presented in Fig. 1. A maximum is observed at 455 nm, which does not change its position or absorbance value during 24 h, can be used for quantitative measurements. The molar absorption coefffcient of the formed complex compound $\varepsilon = 5220$ cm^{2}mol^{-1} was determined by measuring the absorbance value at 455 nm for a series of solutions in 96% sulphuric acid with constant THB concentration ($C_{THB} = 1 \times 10^{-4}$ mol/dm^3) and titanium concentration varying from 4×10^{-3} to 9×10^{-2} mol/dm^3. Earlier determinations of the complex composition were tested by the metods of Job [9] and Adamovich [10], and it was proved that a complex of the composition 1:1 =Ti:THB is formed in the solution. By knowing the molar absorption coefffcient value it was possible to calculate the stability constant of the mentioned complex, $K_s = 1.34 \times 10^2$ (mean value at 23°), by using the Adamovich method. Although the obtained K value points to a low stability of the formed complex, it is still about five times higher than the corresponding value obtained for the titanium and monohydroxybenzene complex formed in 89% sulphuric acid[11].

Complex compounds of vanadium(V) in 96% and 85% sulphuric acid

In earlier investigations of complex compounds of vanadium and THB in concentrated sulphuric acid solutions[7] data are lacking on the stability constant value and on change with time observed during formation of these complexes. Measurements presented in this paper were performed with the aim to determine the absorption spectra and to investigate the changes with time, the composition and the stability constants of formed complex compounds.

A spectrophotogram of a solution with equal vanadium and THB concentrations ($C_V = C_{THB} = 0.001$ mol/dm^3) has an absorption maximum at about 480 nm, which shifts during 24 hours to approximately 510 nm by decreasing absorbance (Fig. 2). When an excess of vanadium is present in the solution ($C_V = 0.002$ mol/dm^3, $C_{THB} = 0.0005$ mol/dm^3) the absorption maximum also decreases with time without changing its position. At reversed reactant concentration values ($C_V = 0.0005$ mol/dm^3 $C_{THB} = 0.002$ mol/dm^3) the absorption maximum is at about 500 nm but now the absorbance increases with time, although generally, it is considerably lower than in the previous case (for about twice). If a solution of THB in sulphuric acid after 24 h of standing is used as one of the reactants, the obtained spectra are absolutely identical to those in Fig. 2. Shifting of the absorption maximum and its decrease with time occurs in the same manner as by the use of fresh THB solution. This points out that the above described changes in the spectra, although dependent on the concentration and time, do not result from the changes of the ligand molecule which take place in the sulphuric acid solutions. They are more probably due to transformation of a previously built complex compound and/or to the formation of other complexes of different composition, depending on the reactant concentration ratio.

It is an important fact for quantitative determinations that vanadium dissolved in sulphuric acid has an absorption band in the visible part of the spectrum. The absorbance values for the used vanadium concentration range are high, up to the value of 480 nm, and for this reason all quantitative measurements were performed at higher wavelengths and 24 h after mixing of reactants when the changes with time in the system become negligible. A complex curve, obtained from the measurements performed according to the Job method, has a maximum and an inflexion point which proves our assumption of the formation of a number of

Digitized by Google

different complexes in the system. However, such a form of the curve prevents the use of the Job method for accurate determination of the composition of formed complexes. Due to different positions of the absorption maxima either at the excess of vanadium or THB in the investigated system it was possible to determine reliably only the composition of the complex formed at an excess of the ligand. The method of intersection of straight lines[12] has been used for this purpose. The absorbance was measured in a series of solutions with a constant vanadium concentration ($C_V=0.0005$ mol/dm^3) and THB concentration, which was varied from 0.0015 to 0.008 mol/dm^3. The obtained results (Fig. 3) were used for calculation of the

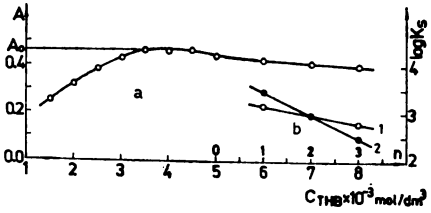


Fig. 3. The absorption of a V-THB solution in dependence on THB concentration at 510 nm, $C_V=1\times10^{-3}$ mol/dm^3 (a). The calculated log K_s values in dependence on the number of ligand molecules in the complex (b).

stability constant and the composition of the complex formed at an excess of the ligand. The stability constant and complex composition were calculated according to the equation:

$$\log K_s=\log\frac{C_k}{C_m-C_k}-n\log C_l \qquad (1)$$

where C_m is the metal concentration in a solution (constant), $C_k=C_mA_l/A_0$ is the complex concentration; A_0 the absorbance value obtained from Fig. 3 in the plateau region of the curve; A_l the absorbance value at different ligand concentrations, C_l. n is the number of ligand molecules in the complex.

In using eq. (1) different integer values (1,2,3 ...) are substituted for n. Graphical presentation of log K_s values, calculated in dependence on the ligand concentration, shows an intersection of the straight lines at a value $n=2$ (Fig. 3b) which represents the number of ligand molecules in the complex. The correct result is obtained by this method for this n value for which all the obtained straight lines intersect in one point. Since the applied calculation method is used for determination of the composition of mononuclear complexes, the obtained results point to the formation of a complex of the composition V:THB=1:2. The calculated stability constant value is $K_s=9.2\times10^2$ (at 23°).

It can be concluded from the form of the Job curves and from the change of the obtained spectra with time that complex compounds with different component ratios than that obtained by the presented method are also formed in the solution. It is quite possible that the complexes with the ratio Me:L=2:1 and 1:1 are also formed but their presence in the solution could not be positively established for the above mentioned reasons.

Vanadium forms complexes with THB also in 85% sulphuric acid. The absorbance change with time is more complex than at higher acid concentrations. During the first several hours from the moment of the reactants mixing, the absorbance considerably decreases ($A=0.4$), and then slowly increases, Fig. 4. For

Digitized by Google

this reason in our case all the measurements required for quantitative determinations were performed 24 h after mixing of reactants. By using the Job and Adamovich methods it was found that a complex with the ratio V:THB = 1:3 is formed in the solution and the calculated stability constant is 1.8×10^9, which is a fairly high value as compared with other values obtained in similar conditions. By applying the Manning-Harweys method[13] it was found that a complex of the composition 1:1 is also formed in the same solution. The existence of this complex is not unexpected if one has in mind that the complexes of the ML_3 type are usually formed by successive binding of a constantly increasing number of ligand molecules in a complex. A value of $pK_s = 3.6$ was obatined for the complex with the component ratio of 1:1 so that, considering the considerably higher stability of the complex $V(THB)_3$, it seems logical to expect a change with time of the complex with the 1:1 ratio into the complex $V(THB)_3$.

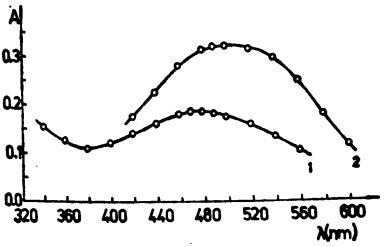


Fig. 4. The absorption spectrum of a V-THB solution in 85% H_2SO_4: 1. after 2 h, after 29 h, $C_V = C_{THB} = 1 \times 10^{-3}$ mol/dm³.

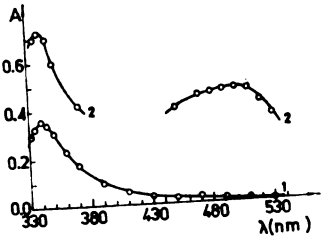


Fig. 5. The absorption spectrum of a As-THB solution in 96% H_2SO_4: 1. after 0.5 h, 2. after 24 h, $C_{As} = C_{THB} = 1 \times 10^{-2}$ mol/dm³.

Complex compounds of arsenic(V)

Pentavalent arsenic forms complexes with THB in 96% sulphuric acid. Immediately after the component mixing the solution is colourless ($C_{As} = C_{THB} = 0.01$ mol/dm³). The colouring appears gradually with time and the solution begins to absorb in the visible region of the spectrum with a maximum at about 500 nm (Fig. 5). Formation of a complex compound As:THB = 2:3 in the solution has been found by using Job and Manning-Harwey methods.

In the previously investigated system it has been observed that the absorbance of the formed complex compounds decreases with decreasing acid concentration. The same phenomenon was observed in the case of arsenic complexes. The recorded spectra of a solution in 85% sulphuric acid ($C_{As} = C_{THB} = 0.025$ mol/dm³) show an clear maximum at about 490 nm, but only after several hours. Despite its constant increase, the absorbance remains in this region at a value of only $A = 0.15$ even after 24 h, although the used reactant concentrations are relatively high. Quantitative measurements were not performed in this solution due to the low absorbance value. At lower sulphuric acid concentration the appearance of colour in the solution was not observed proving, together with unchanged spectra, an absence of complex formation.

It has also been proved that titanium and THB in 96% sulphuric acid form a 1:1 complex compound. The literature data show that a complex of the ratio

Digitized by Google

1:2=Ti:THB is formed in 80% sulphuric acid, as well as that the content of metal in the complex increases with time and the ratio becomes 2:3. Therefore, it can be concluded that the content of the ligand in the complex will constantly decrease in a more strong acid, leading to the formation of the 1:1 complex. It is characteristical for titanium that it forms with other similar ligands (monohydroxybenzene, 1,4-dihydroxybenzene) equimolar complexes whose stability constants are of an approximately equal order of magnitude as the constant of the complex with THB. This also points out that the behaviour and properties of titanium complexes in concentrated sulphuric acid are more affected by the form of the metal in the solution than by the form and kind of the ligand. The same conclusion can be drawn from the described behaviour of the absorption spectra of titanium complex compounds with THB. Namely, it is evident that, remaining unchanged with time, they do not reflect changes of THB in the acid medium[14].

However, changes with time of the spectra of vanadium complexes are more complex. As it was shown these changes are not due to transformation of THB but to the change with time of the reactants ratio in the complex compound. The content of metal in the complex also increases with increasing of acid concentration. This is probably connected to progressive sulphonation of THB[14] and limiting steric effects in this case.

ИЗВОД

РЕАКЦИЈЕ ХИДРОКСИБЕНЗЕНА У ЈАКО КИСЕЛИМ СРЕДИНАМА. IV. КОМПЛЕКСНА ЈЕДИЊЕЊА 1,2,3-ТРИХИДРОКСИБЕНЗЕНА СА ТИТАНОМ, ВАНДИЈУМОМ И АРСЕНОМ У КОНЦЕНТРОВАНИМ РАСТВОРИМА СУМПОРНЕ КИСЕЛИНЕ

ФАТИМА Ц. БАЈРАКТАРИ, ДРАГАН А. МАРКОВИЋ и ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ

Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета у Београду, ü. йр. 550
11001 *Београд*

Раније испитивања неких металних комплекса са 1,2,3-трихидроксибензеном (THB) у концентрованој сумпорној киселини су непотпуна, са мало података о константама стабилности и временским променама комплекса. Одређене су константе стабилности и односи метала и лиганда у следећим комплексним једињењима: $K_s = 1{,}34 \cdot 10^2$ за 1:1=Ti:THB комплекс у 96% сумпорној киселини, $K_s = 9{,}20 \cdot 10^2$ за 1:2=V:THB комплекс у 96% сумпорној киселини, $K_s = 2.50 \cdot 10^{-3}$ за 1:1=V:THB комплекс у 85% сумпорној киселини. Нађено је такође да арсен(V) гради обојени комплекс састава 2:3=As:THB у 96% сумпорној киселини. Константа стабилности овог комплекса није одређивана због малих вредности апсорбанције у систему. Показано је, у свим испитиваним системима, да апсорбанција формираних комплексних једињења опада са опадањем концентрације киселине. Такође је примећено да и концентрација киселине и време утичу на положај спектралних трака и састав награђених комплекса.

(Примљено 2. априла 1981)

Digitized by Google

REFERENCES

1. S. Ya. Shnaiderman, A. M. Pleakonos, *Ukr. Khim. Zh.*, **39**, 641 (19743)
2. S. Ya. Shnaiderman, *Ibid.*, **23**, 92 (1967)
3. Gaberr El Inany, *Ph. D. Thesis*, University of Belgrade, Faculty of Science, Belgrade 1971
4. S. Ya. Shnaiderman, *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii Khim. Khimich. Tekhnol.*, **3**, 258 (1960)
5. H. Caulfied, R. J. Robinson, *Anal. Chem.*, **25**, 982 (1953)
6. D. Veselinović, D. Marković, D. Jovanović, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **45**, 225 (1978)
7. S. Ya. Shnaiderman, G. J. Krustalev, *Zh. Obshch. Khim.*, **29**, 20 (1959)
8. S. Ya. Shnaiderman, A. M. Pleakonos, *Ukr. Khim. Zh.*, **38**, 1083 (1972)
9. M. T. Beck, „*Chemistry of Complex Equilibria*", Van Nostrand-Reinhold, London 1970
10. L. M. Adamovich, *Zh. Neorg. Khim.*, **4**, 1552 (1959)
11. D. Marković, *Ph. D. Thesis*, University of Belgrade, Faculty of Science, Belgrade 1976
12. F. D. Shevchenko, *Ukr. Khim. Zh.*, **31**, 229 (1965)
13. D. L. Manning, A. E. Harwey, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4488 (1950)
4. F. Bajraktari, D. Veselinović, D. Marković, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **46**, 291 (19811)

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (7) 337—343 (1981)

GHDB-741

546.732:541.428.49

Original scientific papaer

CRYSTAL STRUCTURE AND ABSOLUTE CONFIGURATION OF (+)$_{589}$-*cis*(NO)$_2$-*trans*(NH$_3$-NH$_2$)-DINITRO(L-ALANINATO)-DIAMMINECOBALT(III)

RAJNA HERAK

Laboratory of Solid State Physics and Radiation Chemistry, The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, YU-11001 *Belgrade*

KENNETH W. MUIR, LJUBICA MANOJLOVIĆ-MUIR

Chemistry Department, University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ, *Scotland*

MIJAT J. MALINAR and MILENKO B. ĆELAP

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P. O. Box 550, YU-11001 *Belgrade*

(Received 27 March 1981)

The crystal structure of title compound was determined from 1383 intensity data measured on a four-circle diffractometer with Mo-Kα radiation. The crystals are monoclinic, $a=590.4(4)$, $b=912.3(2)$, $c=904.8(4)$ pm, $\beta=104.11(4)°$, $Z=2$, space group $P2_1$. The atomic parameters were determined by the heavy atom method and refined by full matrix least squares to an R-factor of 0.025. The crystal structure consists of molecules of the complex, joined the together with N—H···O hydrogen bonds. The coordination around the cobalt atom is distorted octahedral. The two nitro groups and two ammonia molecules are in *cis* position. The amino group from the L-alaninato ligand is in *trans* position to ammonia. The L-alaninato ligand forms a five-membered chelate ring in a puckered, δ conformation. Absolute configuration of the complex can be designated as Λ, providing that the chirality is defined by the line joining two N atoms of the nitro groups and that joining two N atoms of the ammonia molecules.

Compounds of the type $[Co(NH_3)_2Am(NO_2)_2]$ where AmH is glycine, β- or L-alanine, have been prepared and characterized recently[1]. Theoretically, dinitro-(aminocarboxylato)diamminecobalt(III) complexes might appear in form of four-isomers (Fig. 1). Two isomers were isolated. On the basis of electronic spectra, to one of them was assigned a *trans*(NO_2)- and to the other a *cis*(NO_2)-configuration. In the reaction with L-alanine, two *cis* diastereo-isomers were obtained, proving that they have one of disymmetric structures III and IV. For the complexes which contain only one chelate ring and the optical activity arises from the disymmetric arrangement of four monodentate ligands, an empirical relation between circular dichroism and absolute configuration has not been revealed yet. The crystal structure analysis of the *cis*-isomer has been performed to determine the geometrical isomerism and absolute configuration of the complex.

Digitized by Google

EXPERIMENTAL

Crystal data: $[Co(NO_2)_2L\text{-ala}(NH_3)_2]$, $CoC_3H_{12}N_5O_6$, $M=247.8$. Monoclinic, $a=590.4$ $b=913.2(2)$, $c=904.8(4)$ pm, $\beta=104.11(4)^\circ$, $Z=2$, $D_c=190.5$ kg m^{-3}. Space group $P2_1$. Mo–Kα radiation, $\lambda=71.069$ pm, $\mu(MoK\alpha)=18.8$ cm^{-1}.

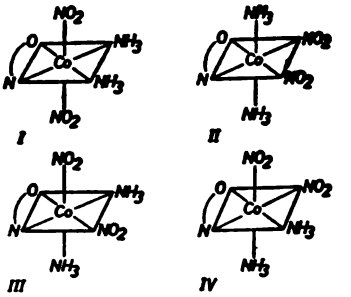


Fig. 1. Geometrical isomerism of dinitroaminocarboxylatodiamminecobalt(III) complexes

Extinction of the 0*k*0 reflections when $k=2n+1$ is consistent with space groups $P2_1$ and $P2_1/m$. In accordance with the established optical activity of the compound, the space group $P2_1$ was chosen and later confirmed by successful refinement.

The unit cell parameters were initially obtained from Weissenberg and rotation photographs and later adjusted by a least-squares treatment of the setting angles of 20 reflections centered manualllly on a Hilger and Watts Y290 four-circle diffractometer. Molibdenum zirconium filtered radiation was used with a pulse height analyser. The intensity measurements were made by the $\theta-2\theta$ technique. The intensities of the two standard reflections measured periodically throughout the experiment, remained essentially constant. The integrated intensities and their standard deviations were corrected for Lorentz polarization effects. An absorption correction was not applied.

Atomic positions of non-hydrogen atoms were found from Patterson and Fourier syntheses and the structure was refined by full-matrix least squares calculations. The function minimized was $\Sigma w\Delta^2$, where $w=1/\delta^2$, $\Delta=|F_0|-|F_c|$ and $|F_0|$ and $|F_c|$ are, respectively, the observed calculated structure amplitudes. The refinement of positional and isotropic thermal parameters of all non-hydrogen atoms gave $R=0.060$. An allowance was then made for anisotropic thermal vibrations of the atoms and R decreased to 0.038. The low-angle difference syntheses based on the data with $\sin\theta<0.035$ revealed the positions of all hydrogen atoms. They were included in subsequent refinement at calculated, fixed positions with fixed isotropic temperature factors. The refinement resulted in $R=0.029$. The final coordination was then inverted to calculate the enantiomeric B configuration of the molecule and convergence was reached at $R=0.025$ ($R_w=0.034$). The B configuration is in accordance with the configuration deduced from knowledge of the absolute configuration of the L-alaninato ligand.

All atoms were assumed to be uncharged. The atomic scattering factors were taken from *International Tables for X-Ray Crystallography*[3], except those for cobalt[3] and hydrogen[4]. The anomalous disperison was accounted for in the structure factor calculations, taking the values of f' and f'' for cobalt from Cromer[5].

Fourier synthesis with the observed structure factor magnitudes and phases from the last cycle of calculated structure factors showed that the smallest peak density for a carbon was 9.2×10^{-6} e pm^{-3}. The final difference Fourier map revealed no electron density greater than 0.65×10^{-6} e pm^{-3}. The final positional parameters are given in Table I, along with standard deriations estimated from the inverse matrix.

Digitized by Google

TABLE I. *Fractional coordinates* ($\times 10^4$) *and anisotropic thermal parameters with their estimated standard deviations in parentheses.*

(The form of the anisotropic temperature factor is:

$\exp[-10^{-4}(h^2 B_{11}+k^2 B_{22}+l^2 B_{33}+2hk B_{12}+2hl B_{13}+2kl B_{23})]$

For H atoms $T=\exp[-B(\sin^2\theta)/\lambda^2]$, $B=3.5\times 10^4$ pm^2)

Atom	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Co	1831.0(5)	2500	2247.7(3)	79.7(9)	36.4(3)	35.8(3)	0(5)	8.5(3)	0.5(4)
O (1)	4952(3)	1870(3)	3182(2)	951(5)	53(2)	48(2)	18(3)	13(3)	4(2)
O (2)	7329(4)	1472(3)	5454(2)	139(6)	62(2)	67(2)	27(3)	1(3)	9(2)
O (3)	150(5)	−320(3)	1458(3)	312(9)	60(3)	89(3)	−62(4)	33(4)	−22(2)
O (4)	1123(4)	48(3)	3858(3)	251(8)	60(3)	71(3)	−4(4)	43(4)	20(2)
O (5)	−2566(4)	2359(4)	357(2)	117(5)	141(5)	63(2)	−16(5)	−15(3)	−15(3)
O (6)	−2018(4)	4211(3)	1856(3)	141(6)	65(3)	127(4)	35(3)	38(4)	12(3)
N (1)	2338(4)	1970(4)	261(3)	146(7)	57(3)	45(3)	−2(3)	27(3)	−7(2)
N (2)	890(4)	508(3)	2565(3)	116(6)	43(3)	64(3)	−5(3)	22(3)	0(2)
N (3)	2928(4)	4494(3)	1926(3)	102(6)	40(2)	58(3)	−8(3)	16(3)	2(2)
N (4)	−1290(4)	3080(3)	1381(3)	84(6)	60(3)	49(2)	−2(3)	9(3)	12(2)
N (5)	1612(4)	3032(3)	4278(2)	101(6)	50(2)	40(2)	14(3)	14(3)	−3(2)
C (1)	4000(5)	3037(3)	5307(3)	130(7)	42(2)	38(2)	13(4)	−6(3)	−7(2)
C (2)	5553(5)	2029(3)	4651(3)	92(7)	39(2)	46(3)	2(3)	1(3)	6(2)
C (3)	3957(7)	2721(6)	6937(3)	337(12)	137(7)	40(3)	112(8)	29(5)	9(4)
H (1)	4015	1991	76						
H (2)	2204	806	15						
H (3)	1366	2500	−571						
H (4)	2619	5150	2644						
H (5)	4473	4476	1869						
H (6)	2040	4822	916						
H (7)	627	2238	4645						
H (8)	891	3986	4279						
H (9)	4649	4013	5382						
H (10)	3500	1700	7100						
H (11)	2670	3304	7279						
H (12)	5497	3310	7604						

Digitized by Google

All calculations were performed on a CDC-3600 computer using the fo FORDAP (Zalkin's Fourier Program NUCLS (full-matrix least squares of It and GEOM (written by P. R. Malinson and K. W. Muir).

RESULTS AND DISCUSSION

The crystal structure of $[Co(NO_2)_2L\text{-ala}(NH_3)_2]$ consists of molecules of the complex, joined by hydrogen bonds of the N-H··· tion of the structure along the *a*-axis is shown in Fig. 2 together

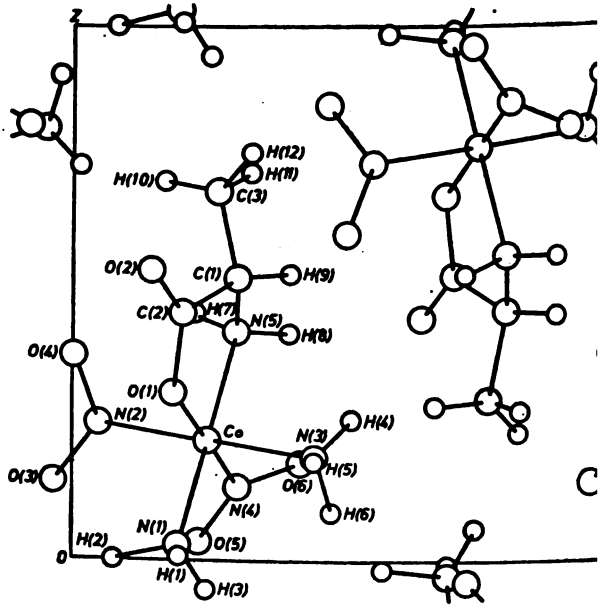


Fig. 2. The *a*-axis projection of the crystal structure.

numbering scheme. The interatomic distances and bond angles with deviations are given in Table II.

In the complex molecule the cobalt atom is surrounded near by one oxygen atom of the carboxylato group and five nitrogen which belong to nitro groups, two are from ammonia molecules a the amino group of the L-alaninato ligand. The two nitro groups are as well as the two ammonia molecules. The nitrogen atom from the *trans* to the ammonia ligand, hence the structure of the complex is by III in Fig. 1, in accordance with the prediction of Čelap *et al.*[1] th should be one of *cis*(NO_2)-isomers.

Digitized by Google

TABLE II. *Molecular geometry of*

(+)-cis(NO_2)*-trans*$(NH_3\text{-}NH_2)$*-dinitro(L-alaninato)diamminecobalt*(III).

a) Bond lengths (pm)			
Co – O(1)	191.9(2)	N(4) – O(5)	123.3(4)
Co – N(1)	195.3(2)	N(4) – O(6)	123.4(4)
Co – N(2)	194.2(3)	N(5) – C(1)	148.8(3)
Co – N(3)	197.7(3)	C(1) – C(2)	151.8(4)
Co – N(4)	189.4(3)	C(2) – O(1)	129.7(3)
Co – N(5)	193.5(2)	C(1) – C(3)	151.0(4)
N(2) – O(3)	124.5(3)	C(2) – O(2)	123.1(3)
N(2) – O(4)	121.9(3)		
b) Bond angles (degrees)			
O(1) – Co – N(1)	89.2(1)	N(4) – Co – N(5)	92.2(1)
O(1) – Co – N(2)	86.2(1)	O(1) – C(2) – O(2)	122.7(3)
O(1) – Co – N(3)	91.5(1)	O(1) – C(2) – C(1)	115.3(2)
O(1) – Co – N(4)	177.8(1)	O(2) – C(2) – C(1)	121.9(2)
O(1) – Co – N(5)	86.3(1)	C(2) – C(1) – C(3)	115.0(2)
N(1) – Co – N(2)	91.0(1)	C(2) – C(1) – N(5)	108.9(2)
N(1) – Co – N(3)	87.9(1)	C(3) – C(1) – N(5)	111.8(2)
N(1) – Co – N(4)	92.3(1)	C(1) – N(5) – Co	108.8(2)
N(1) – Co – N(5)	175.2(1)	Co – N(2) – O(3)	120.4(2)
N(2) – Co – N(3)	177.5(1)	Co – N(2) – O(4)	119.6(2)
N(2) – Co – N(4)	92.2(1)	O(3) – N(2) – O(4)	119.9(3)
N(2) – Co – N(5)	90.4(1)	Co – N(4) – O(5)	121.1(2)
N(3) – Co – N(4)	90.1(1)	Co – N(4) – O(6)	118.4(2)
N(3) – Co – N(5)	90.5(1)	O(5) – N(4) – O(6)	120.5(3)
c) Selected torsion angles			
Co – N(5) – C(1) – C(2)		−24.6	
N(5) – C(1) – C(2) – O(1)		27.2	
C(1) – C(2) – O(1) – Co		−16.0	
C(2) – O(1) – Co – N(5)		0.8	
O(1) – Co – N(5) – C(1)		14.2	

The complex molecule has two chiral centres. One of them is at the C(1) atom of the L-alaninato ligand, and the other is at the cobalt atom, as a result of the disymmetric arrangement of four monodentate ligands: two nitro groups and two ammonia molecules. The absolute configuration of the complex molecule can be designated as skew pairs Λ, providing that the chirality is defined by the two nitrogen atoms of the lines joining the nitro groups and the two nitrogen atom of the ammonia molecules.

The L-alaninato ligand is bidentate and bound to the cobalt atom through the carboxylato oxygen and amino nitrogen atoms, forming a five-membered chelate ring. The bond lengths and angles in the ring are much the same as those observed in related complexes[6]. The conformation of the five-membered chelate ring is puckered, the ring carbon atoms C(2) and C(1) lie at 2 pm above and 34 pm below the plane containing O(1), Co and N(5). The torsion angles are given in Table II. The sign of the N(1)-C(1)-C(2)-C(1) torsion angle corresponds to the δ conformation of the chelate ring. The position of the methyl group with respect to the chelate ring is more equatorial than axial.

The two nitro groups are coordinated via nitrogen atoms. Their geometry is in agreement with that observed in other Co(III) nitro complexes. The displacement of the atoms from the best least-squares planes of the cobalt atom and corresponding nitro group (Table III) show that both groups are planar. The angle between them is 104.6°. The Co-NO_2 distance *trans* to carboxylato oxygen is significantly shorter than this one *trans* to ammonia. The shortening of the

Digitized by Google

TABLE III. *Equations of least-squares mean through selected groups of atoms.*

(The mean plane of a group of atoms is defined as the plane at right angles to their axis of highest moment of inertia; l, m and n are components of unit vector normal to best plane, D (pm) is perpendicular distance from plane to origin)

Plane 1	l	m	n	D
Co, N(2), O(3), O(4)	0.949	−0.313	0.029	10.0
Plane 2				
Co, N(4), O(5), O(6)	−0.490	−0.537	0.687	15.7
Plane 3				
C(1), C(2), O(1), O(2)	0.595	0.794	−0.124	232.6
Plane 4				
Co, N(5), C(1), C(2), O(1)	0.402	0.897	−0.182	192.1
Deviations (pm) of relevant atoms from the planes:				
Co 0.00(3), N(2)	−1.7(2),	O(3)	0.8(3), O(4)	0.7(2)
Plane 2				
Co 0.0(2), N(4)	0.4(3),	O(5)	−0.2(3), O(6)	−0.1(3)
Plane 3				
C(1) −2.1(3), C(2)	0.6(3)	O(1)	0.4(2), O(2)	0.6(3)
Co −41.08(2)				
Plane 4				
Co 0.06(1), N(5)	−12.1(3),	C(1)	19.3(3), C(2)	−10.1(3)
O(1) −0.8(3), C(3)	−48.1(5)			

Co-NO_2 bond lenght *trans* to the carboxylato oxygen is observed in a number of related complexes so far investigated[7–10], indicating the π-bond participation in NO_2-bonding in Co(III) complexes[11].

TABLE IV. *Probable hydrogen bonds and intermolecular contacts less than* 320 pm

A − H ··· B	A − B	H ··· B	∢A−H ··· (B)
N(1) − H(1) ··· O(5)	301.0	200.0	161.8
N(1) − H(2) ··· O(6)[1]	314.1	221.5	142.0
N(1) − H(3) ··· O(3)[3]	309.4	224.5	146.4
N(3) − H(4) ··· O(2)[3]	301.2	209.6	167.0
N(3) − H(5) ··· O(6)[4]	301.1	209.8	173.7
N(3) − H(6) ··· O(3)[2]	316.1	222.5	158.9
N(5) − H(7) ··· O(2)[5]	329.6	234.7	152.1
N(5) − H(8) ··· O(2)[3]	319.8	248.6	130.1
N(5) − H(8) ··· O(4)[3]	318.8	248.4	129.4
N(4) − O(3)[2]	316.6		

Symmetry code

	x	y	z
1			
2	$-x$	$y-1/2$	$-z$
3	$-x$	$1/2+y$	$-z$
4	$1-x$	$1/2+y$	$1-z$
5	$1+x$	y	z
6	$1-x$	y	z
	$-x$	$1/2+y$	$1-z$

The amino group and ammonia molecules have many contacts with oxygen atoms and form normal, bifurcated and even trifurcated predominantly weak N-H···O hydrogen bonds (Table IV). Some of them are intramolecular and some are intermolecular, forming a three-dimensional hydrogen-bonding network.

Digitized by Google

ИЗВОД

КРИСТАЛНА СТРУКТУРА И АПСОЛУТНА КОНФИГУРАЦИЈА (+)$_{589}$-*цис*(NO_2)-*транс*(NH_3-NH_2)-ДИНИТРО-(L-АЛАНИНАТО)-ДИАММИН-КОБАЛТА(III)

РАЈНА ХЕРАК

Лабораторија за физику чврстог стања и радијациону хемију, Института за нуклеарне науке „Борис Кидрич", п. пр. 522, 11001 *Београд*

КЕНЕТ В. МЈУР, ЉУБИЦА МАНОЈЛОВИЋ-МЈУР

Одсек за хемију, Универзитет у Глазгову, Глазгов G12 8QQ, *В. Британија*

МИЈАТ Ј. МАЛИНАР и МИЛЕНКО Б. ЋЕЛАП

Хемијски институт, Природно-математички факултет Универзитета у Београду, п.пр. 550, 11001 *Београд*

Кристална структура (+)$_{589}$-*цис*(NO_2)-*транс*(NH_3-NH_2)-динитро-(L-аланинато)-диаммин-кобалта(III) је одређена из 1383 података о интензитетима, измереним на четворокружном аутоматском дифрактометру са Mo-Kα зрачењем. Кристали су моноклинични, $a = 590{,}4(4)$, $b = 912{,}3(2)$, $c = 904{,}8(4)$ pm, $\beta = 104{,}11(4)°$, $Z = 2$, просторна група $P2_1$. Атомски параметри одређени су методом тешког атома и утачњени методом најмањих квадрата применом пуне матрице до фактора поузданости R од 0,025. Структура се састоји од молекула комплекса, повезаних међусобно N-H ··· O водоничним везама. Координациони полиедар кобалта је нешто деформисани октаедар. Нитро-групе су међусобно у *цис*-положају, као и молекули амонијака, док је амино група из L-аланинато лиганда у *транс*-положају према једној од амонијачних група. L-аланинато лиганд гради петочлани хелатни прстен који има наборану, δ конформацију. Апсолутна конфигурација комплекса може бити означена са Λ, при чему је хиралност дефинисана линијама од којих једна повезује атоме азота из нитро група, а друга повезује атоме азота из амонијака.

(Примљено 27. марта 1981)

REFERENCES

1. M. B. Čelap, M. J. Malinar and T. J. Janjić, *Rev. Chim. Miner.* **13**, 175 (1976)
2. „*International Tables for X-ray Crystallography*", Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, 1962, pp. 202–207
3. D. T. Cromer and J. T. Waber, *Acta Cryst.* **19**, 1014 (1965)
4. R. F. Stewart, E. R. Davidson and W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965)
5. D. T. Cromer, *Acta Cryst.* **18**, 17 (1965)
6. R. Herak, *Annual of the Yugoslav Centre of Crystallography*, **15**, 1 (1980)
7. R. M. Herak, M. Jeremić and M. B. Čelap, *Acta Cryst.* **A31**, S143, (1975)
8. R. Herak and B. Prelesnik, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **127**, 91 (1976)
9. R. Herak, B. Prelesnik, Lj. Manojlović-Muir and K. W. Muir, *Acta Cryst.*, **B30**, 229 (1975)
10. P. Vasić, R. Herak and S. Đurić, *Ibid.*, **B32**, 91 (1976)
11. R. Herak, N. Juranić and M. B. Čelap, *J. C. S. Chem. Comm.* 660 (1980).

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (7) 345—348 (1981)

GHDB-742

546.56:532.785

Orignal scientific paper

КИНЕТИКА ПРОЦЕСА РЕКРИСТАЛИЗАЦИЈЕ БАКРА У НЕИЗОТЕРМСКИМ УСЛОВИМА

ЖИВАН Д. ЖИВКОВИЋ*, ИВАНКА Љ. ЋИРКОВИЋ

Технички факултет у Бору, Београдски Универзитет, 19210 *Бор*

и

ДРАГОЉУБ БЛЕЧИЋ

Технички факултет у Титограду, Универзитет „Вељко Влаховић", 81000 *Титоград*

(Примљено 13. марта 1981)

Приказани су резултати проучавања кинетике процеса рекристализације бакра у неизотермским условима, коришћењем диференцијално-термијске анализе. За обраду добијених резултата коришћене су методе Kissinger-a и Ozawa при чему су добијене вредности за енергију активације од 66 и 70 kJ/mol, респективно.

У процесу пластичне деформације на хладно, део механичке енергије заостаје у металу у виду деформисане кристалне решетке чиме се унутрашња енергије повећава. Загревањем оваквог метала на довољно високој температури долази до опорављања деформисаних зрна што доводи до ослобађања енергије у виду топлоте. Температура процеса рекристализације, као и кинетички параметри овог процеса зависе од степена деформације, чистоће метала и брзине загревања[1,2].

Досадашња кинетичка проучавања процеса рекристализације бакра[3,4] вршена су у изотермским условима са бакром високе чистоће у температурском интервалу од 433 до 463 K за време до 24 часа.

Развојем савремених термоаналитичких метода[5] могућности за проучавање овог процеса су знатно повећане, што даје могућности да се исти проучава и у неизотермским условима. Аутори у овом раду приказују резултате проучавања процеса рекристализације бакра у неизотермским условима коришћењем диференцијално-термијске анализе као методе експерименталног истраживања.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

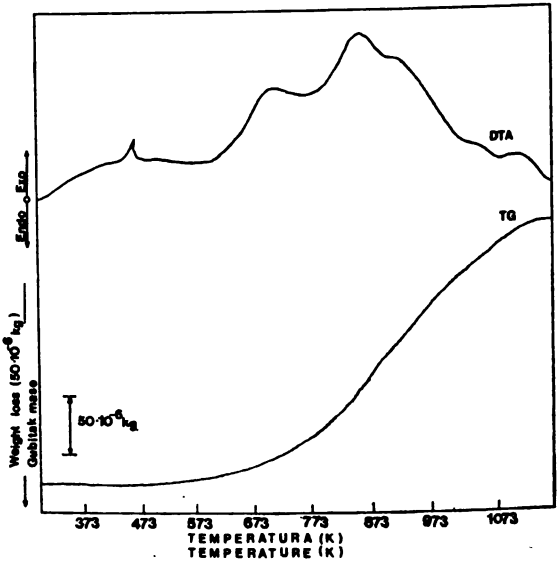
Као узорак за експериментална истраживања коришћен је електролитички бакар у облику струготина. За термоаналитичка испитивања коришћен је Derivatograph производ фирме МОМ из Будимпеште. Посуде за испитивани и референтни узорак биле су од платине, а као референтни узорак коришћена је калцинирана глиница. Сва испитивања вршена су у атмосфери ваздуха при различитим брзинама загревања и то: 2,5, 5, 10 и 20°/min.

* Адреса за кореспонденцију

Digitized by Google

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

На сл. 1 приказане су DTA и TG криве за бакар у облику струготине у атмосфери ваздуха. Са овог дијаграма се види да на температури око 470 K постоји један егзотермни врх који одговара процесу рекристализације и друга два која одговарају оксидацији. На TG кривој се не региструје никаква промена масе за време рекристализације, што указује да истовремено није било других процеса. Повећање масе услед оксидације јавља се на вишим температурама.



Слика 1 Δigure
DTA и TG криве за бакар при брзини загревања од 10°/min
у атмосфери ваздуха
DTA and TB curves of copper for heating rate of 10°/min in air

Први егзотермни врх може се користити за проучавање процеса рекристализације бакра у неизотермским условима уколико се исти снимн при различитим брзинама загревања при неизмењеним осталим условима. Добијени резултати за брзине загревања од 2,5 5, 10 и 20°/min приказани су на сл. 2.

За кинетичку анализу добијених експерименталних резултата који су приказани на сл. 2, паралелно су коришћене две методе и то: а) метода Kissingera[6] и b) метода Ozawa[7] које се у литератури најчешие користе за обраду резултата добијених при различитим брзинама загревања.

Аналитички изрази који се користе код ових метода да би се израчунали кинетички параметри проучаваних процеса имају следећи облик:

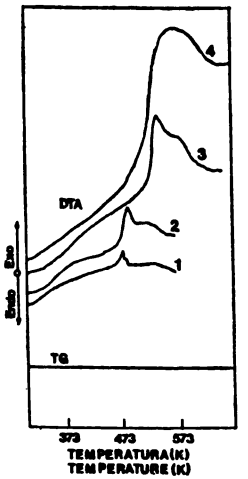
а) за методу Kissinger-a[7]: $\ln(\emptyset/T_m)=C-E/RT_m$,

b) за методу Ozawa[7]: $\ln \emptyset=C_1-E/RT_m$

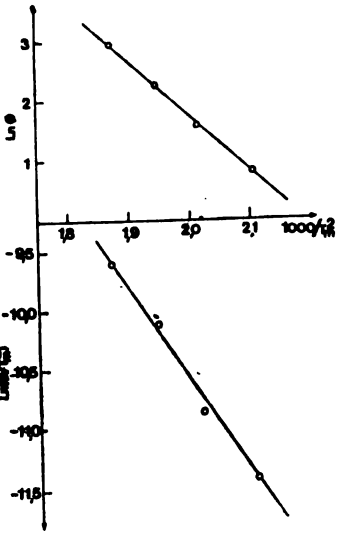
Digitized by Google

где су: Ø, T_m, E, R, C и C_1 брзина загревања, температура на којој се јавља максимум на DTA кривој, универзална гасна константа, а C и C су интеграционе константе.

На сл. 3, приказане су зависности $\ln(Ø/T_m^2)=f(1/T_m)$ и $\ln Ø=f(1/T_m)$ за процес рекристализације бакра на основу експерименталних резултата који су приказани на сл. 2.



Слика 2 Figure
DTA и TG криве за бакар при различитим брзинама загревања у атмосфери ваздуха
1–2,5; 2–5; 3–10 и 4–20°/min
DTA and TG curves of copper with different heatting rate in air.



Слика 3 Figure
Зависности $\ln Ø=f(1/T_m)$ и $\ln(Ø/T_m^2)=f(1/T_m)$ за процес рекристалицације бакра
Relationships $\ln Ø=f(1/T_m)$ and $\ln(Ø/T_m^2)=f(1/T_m)$ for the process of recrystallization of copper

Методом најмањих квадрата одређени су нагиби највероватнијих правих и одговарајући одсечци, што је омогућило да се одреде вредности за енергију активације и интеграционе константе. Добијени резултати приказани су у таблици I.

ТАБЛИЦА I TABLE

Енергија активације процеса рекристализације бакра
Activation energy of the recrystallization process of copper

Метода обраде резултата Method of data treatment			
Kissinger		Ozawa	
E (kJ/mol)	C	E (kJ/mol)	C_1
66	4,872	70	19,349

Digitized by Google

Добијени резултати указују да се у оба случаја добијају приближно исте вредности за енергију активације, при чему је вредност добијена по методи Ozawe нешто виша. С обзиром да је паралелном применом ових метода за обраду истих експерименталних резултата већ утврђено[8,9] да се по методи Ozawe добијају нешто више вредности за енергију активације, ова разлика може се сматрати да је резултат недостатака самих метода за обраду експерименталних резултата.

Добијене вредности за енергију активације процеса рекристализације бакра су ниже у односу на вредности које се наводе у литератури[3,4]. Разлику у величини енергије активације за процес рекристализације бакра у појединим случајевима треба очекивати, због тога што количина унутрашње енергије зависи од претходног степена деформације.

SUMMARY

KINETICS OF THE PROCESS OF RECRYSTALLIZATION OF COPPER IN NON-ISOTHERMAL CONDITIONS

ŽIVAN D. ŽIVKOVIĆ, IVANKA LJ. ĆIRKOVIĆ

Technical Faculty at Bor, Belgrade University, YU-19210 *Bor*

and

DRAGOLJUB BLEČIĆ

Technical Faculty, The Veljko Vlahović University, YU-81000 *Titograd*

The kinetics of the recrystallization process of electrolytic copper was investigated by differential thermal analysis in non-isothermal conditions in an air atmosphere. The data were treated by the methods of Kissinger[6] and Ozawa[7] and values of the activation energy of recrystallization of 66 and 70 kJ/mol, respectively, were obtained.

(Received 13 March 1981)

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Н. Бодяко, С. А. Астапчик, Г. Б. Ярошевич, „*Термокинетика рекристаллизации*", „Наука и техника", Минск 1968, стр. 177–195
2. Л. М. Клербо, М. Е. Харис, М. Х. Лоретто, „*Возраст и рекристаллизация металлов*", „Металлургия", Москва 1966, стр. 69
3. P. Gordon, *Trans. AIME*, **203**, 1043 (1955)
4. P. Gordon, *Rev. Sci. Inst.*, **25**, 1173 (1954)
5. W. W. Wendlant, „*Thermal Methods of Analysis*", John Wiley & Sons, New York 1974
6. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957)
7. T. Ozawa, *J. Therm. Anal.*, **2**, 301 (1970)
8. Ж. Д. Живковић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **44**, 441 (1979)
9. Ж. Д. Живковић, *Руд. мет. зборник*, **4**, 369 (1980).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (7) 349—355 (1981)

GHDB-743

541.123.2

Original scientific paper

ТЕРМОДИНАМИЧКЕ ДОПУНСКЕ ФУНКЦИЈЕ ЗА СИСТЕМ АЦЕТОН-ЦИКЛОХЕКСАН

ВЛАДИМИР ВАЛЕНТ, АЛЕКСАНДАР ТАСИЋ, БОЈАН ЂОРЂЕВИЋ и ДУШАН ГРОЗДАНИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, п. пр. 494, 11001 *Београд*

(Примљено 2. марта 1981)

У овом раду корелисани су подаци равнотеже пара-течност моделима UNIQUAC и Redlich-Kister-a за систем ацетон-циклохексан за $T = 308{,}15 - 328{,}15$ K. Помоћу Redlich-Kister-овог модела израчунате су допунске енталпије (h^E) и ентропија (Ts^E), обе величине (h^E, Ts^E) имају позитивне вредности у целом опсегу састава течне фазе. Параметри модела UNIQUAC (τ_{12} и τ_{21}) као и Redlich-Kister-a (A, B, C) су температурно зависне величине.

Позната је чињеница да степен развоја теорије течног стања још увек не омогућава одређивање особина неидеалних мултикомпонентних смеша када се полази од особина њихових конституената. Стога се савремени токови истраживања у овој области састоје у развијању термодинамички конзистентних модела који су погодни како за генерисање тако и за интерполацију и екстраполацију тражених равнотежних података. По свом облику ови модели представљају термодинамичке релације које укључују и одређени број нумеричких параметара, чије се вредности одређују полазећи од ограниченог броја експерименталних података.

Имајући у виду релативно сложен карактер термодинамичких модела о којима је реч, неопходно је укључивање и савремених метода нумеричке анализе и оптимизације како за одређивање вредности непознатих параметара, тако и при интерполацији и екстраполацији података. Коначно, усаглашеност модела са експериментима се оцењује применом одговарајућих статистичких критеријума.

Циљ овог рада био је одређивање функционалне зависности коефицијената активности од састава у течној фази за систем ацетон — циклохексан, у температурном интервалу 308,15 до 328,15 K, полазећи од експерименталних података за равнотежу фаза пара — течност[1] као и израчунавање и корелисање термодинамичких функција: моларне допунске енталпије и моларне допунске ентропије, на основу равнотежних података из расматраног опсега температуре.

Ова врста података је од фундаменталног значаја пошто употпуњује информације о понашању система ацетон — циклохексан које су раније реферисане[2–4]. Са становишта примене у пракси, треба истаћи да корелације за наведене термодинамичке величине представљају значајан део алгоритама за

Digitized by Google

аутоматско пројектовање и управљање уређајима у којима се остварује неизотермски контакт фаза.

За корелисање равнотежних података, што представља основу за одређивање осталих функција, у овом раду су коришћена два модела: а) двопараметарски модел UNIQUAC[5] који представља проширење Guggenheim-ове квазихемијске теорије на системе код којих се молекули конституената знатно разликују како по облику тако и по својој природи (као у случају система ацетон — циклохексан) и b) тропараметарска једначина Redlich-Kister-a[6].

Обрада и корелисање података

Корелисање експериментално мерених величина (P, T, x_1, y_1)[1] изведено је по методи која је раније дата[6]. При томе су коришћене релације (1—9, 14) из цитираног рада[6].

У овом раду су коришћени UNIQUAC модел[5] и тропараметарски модел Redlich-Kister-a[7] као интегрисане форме Gibbs-Duhem-ове изобарно-изотермске диференцијалне једначине:

$$\sum_{i=1}^{2} x_i \, \mathrm{d}\ln \gamma_i^{(\mathrm{PO})} = 0 \tag{1}$$

За одређивање бројних вредности параметара τ_{12} и τ_{21} UNIQUAC модела и параметара A, B, C Redlich-Kister-ове једначине, примењена је Powell-ова метода[8] на функцију циља:

$$S = \sum_{i=1}^{n} (P_{\mathrm{eksp}} - P_{\mathrm{izr}})_i^2 \tag{2}$$

где је: P_{izr} одређено према изразу (14) из рада 6.

Добивени резултати обраде равнотежних података дати су у таблици I.

Бројне вредности из таблице показују да тропараметарска једначина Redlich-Kister-a боље апроксимира испитиване податке од модела UNIQUAC. Ово се нарочито односи на апроксимирање равнотежног притиска. На основу резултата из таблице I произилази да: 1) параметри модела UNIQUAC τ_{12} и τ_{21} не мењају знатно своје вредности у испитиваном интервалу температуре и 2) предсказани притисци по моделу UNIQUAC систематски превазилазе експерименталне вредности на 308,15 K док су систематски нижи од експерименталних вредности на 318,15 K и 328,15 K.

Вредности моларне допунске енталпије су одређене коришћењем термодинамичке релације:

$$h^{\mathrm{E}} = \left[\frac{\partial (g^{\mathrm{E}}/T)}{\partial (1/T)}\right]_{P,x} = -RT^2 \left[x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1^{(\mathrm{PO})}}{\partial T} + (1-x) \frac{\partial \ln \gamma_2^{(\mathrm{PO})}}{\partial T}\right]_{P,x} \tag{3}$$

Имајући у виду вредност стандардне девијације апроксимације за састав у парној фази и за равнотежни притисак из таблице I, при корелисању мо-

Digitized by Google

ТАБЛИЦА I TABLE

Резултати обраде података за равнотежу пара и течне фазе система ацетон (1) *— циклохексан* (2)[1]

Results of data reduction for the vapour-liquid equilibrium in the system acetone (1)*-cyclohexane* (2)

x_1	UNIQUAC[a,2] Δy_1[b]	ΔP^c, Pa	Redlich-Kister (3)[a,2] Δy_1[b]	ΔP^c, Pa	
		308,15 K			
	$\tau_{12}=1.058$	$\tau_{21}=0.439$	$A=1,74426$	$B=-0,09815$	$C=0,06993$
0.098	−0,039	−1,79	−0,038	−1,28	
0.198	−0,021	−1,97	−0,018	0,86	
0.283	−0,020	−4,29	−0,016	−0,68	
0.387	−0,009	−3,62	−0,007	−0,39	
0.489	0,000	−2,36	0,0004	−0,03	
0.598	0,008	−1,23	0,006	0,35	
0.700	0,008	−1,36	0,005	−0,19	
0.771	0,003	−2,26	0,0005	0,76	
0.895	0,004	1,15	0,003	1,31	
	$\sigma_y^d=0.02085$	$\sigma_p^e=2.86$	$\sigma_y^d=0.02083$	$\sigma_p^e=1.04$	
		318,15 K			
	$\tau_{12}=1.040$	$\tau_{21}=0,477$	$A=1,6624$	$B=-0,08738$	$C=0,04570$
0.094	−0,022	5,39	−0,029	−3,16	
0.197	−0,013	6,66	−0,015	0,63	
0.281	−0,011	2,27	−0,010	−0,98	
0.384	−0,009	−0,87	−0,006	−2,38	
0.491	−0,005	2,95	−0,002	−3,92	
0.598	0,000	0,008	0,002	−1,53	
0.700	0,004	2,63	0,006	1,72	
0.771	0,002	1,04	0,003	−2,00	
0.895	0,008	0,42	0,009	−0,28	
	$\sigma_y^d=0,01274$	$\sigma_p^e=4,00$	$\sigma_y^d=0,01642$	$\sigma_p^e=2,89$	
			328,15 K		
	$\tau_{12}=1,140$	$\tau_{21}=0,435$	$A=1,56220$	$B=-0,11069$	$C=0,07400$
0.090	0,020	2,04	−0,022	−1,32	
0.195	0,000	3,07	−0,0003	2,43	
0.278	0,005	3,38	0,006	3,66	
0.380	0,003	−4,95	0,003	−5,54	
0.493	0,005	2,42	0,004	0,00	
0.598	0,007	1,32	0,004	−2,47	
0.700	0,009	5,65	0,007	1,30	
0.770	0,006	7,23	0,004	2,53	
0.895	0,013	6,11	0,015	0,00	
	$\sigma_y^d=0,01169$	$\sigma_p^e=5,46$	$\sigma_y^d=0,01334$	$\sigma_p^e=3,63$	

a — ln γ_1 oblik;
b — $\Delta y_1 = y_{1exp} - y_{1izr}$ mol/mol
c — $\Delta P = P_{exp} - P_{izr}$, Pa
d — $\sigma_y = [\Sigma \Delta y_1^2/(n-m)]^{0,5}$, mol/mol
e — $\sigma_P = [\Sigma \Delta P^2/(n-m)]^{0,5}$, Pa

ларне допунске енталпије је коришћена тропараметарска једначина Redlich-Kister-a, тако да је:

$$h^E = -RT^2(x_1 - x_1^2)\left[\frac{dA}{dT} + \frac{dB}{dT}(2x_1-1) + \frac{dC}{dT}(2x_1-1)^2\right] \quad (4)$$

Digitized by Google

Диференцијални чланови једначине (4) одређивани су на два различита начина. У првом случају су величине dA/dT, dB/dT и dC/dT апроксимиране одговарајућим коначним разликама параметара A, B и C из таблице I за две суседне температуре. Полазећи од оваквог поједностављења, израчунате су моларне допунске енталпије за система ацетон-циклохексан на 308,15, 318,15 и 328,15K коришћењем релације:

$$h^E = -RT^2 x_1 (1-x_1)\left[\frac{\Delta A}{\Delta T}+\frac{\Delta B}{dT}(2x_1-1)+\frac{\Delta C}{\Delta T}(2x_1-1)^2\right]. \quad (5)$$

У другом случају су температурне зависности параметара A, B и C апроксимиране полиномима:

$$\begin{aligned} A &= a_0+a_1 T+a_2 T^2 \\ B &= b_0+b_1 T+b_2 T^2 \\ C &= c_0+c_1 T+c_2 T^2 \end{aligned} \quad (6)$$

Диференцирањем једначина (6) по температури и заменом добивених извода у једначину (4), израз за моларну допунску енталпију гласи:

$$h^E = -RT^2 (x_1-x_1^2)\,[a_1+2a_2 T+(b_1+2b_2 T)(2x_1-1)+(c_1+2c_2 T)(2x_1-1)^2] \quad (7)$$

Коефицијенти једначина (6) и (7) за разматрани систем су дати у таблици II.

ТАБЛИЦА II TABLE

Вредности коефицијената једначине (6)
Coefficients of equation (6).

i	a_i	b_i	c_i
0	1,88615251	−0,40416515	0,56844359
1	$-8{,}4116 \cdot 10^{-4}$	$1{,}470644 \cdot 10^{-2}$	$-2{,}3436528 \cdot 10^{-2}$
2	$-9.17965 \cdot 10^{-5}$	$-1{,}70374 \cdot 10^{-4}$	$2{,}626671 \cdot 10^{-4}$

Одговарајуће зависности моларне допунске енталпије одређене по првом поступку (коришћењем једначине (5)) и по другом поступку (коришћењем једначине (7)), показане су на сл. 1.

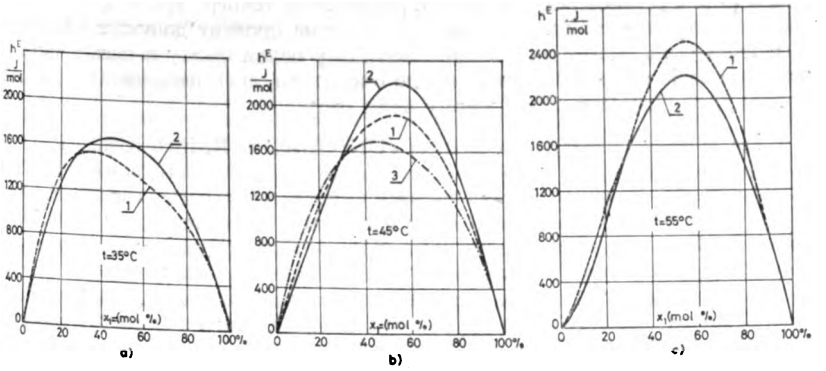
Као што се са слике види за све три температуре је моларна допунска енталпија већа од нуле, што је иначе карактеристика ендотермних процеса при мешању компонената и што је у сагласности са Raoult-овим законом за овакве системе. Поред тога, криве $h^E = f(x,T)$ добивене по оба напред коришћена поступка, имају исти тренд и изузимајући подручје $x_1 = 0{,}5$ међусобно се добро слажу. На сл. 1b показано је да вредности функције $h^E = f(x,T)$, одређене помоћу израза (5), за 45° зависе и од тога да ли се за израчунавање допунске енталпије користе количници параметара из интервала 35—45° (крива 3) или из интервала 45—55° (крива (2)). На основу тога, као и с обзиром да се примена израза (4) заснива на ригорозној термодинамичкој једначини (3), те да је одређена температурна зависност параметара A, B и C за даља раз-

Digitized by Google

матрања понашања система ацетон — циклохексан моларна допунска енталпија израчуната је помоћу једначине (7).

Уз помоћ израза:

$$g^E = h^E - Ts^E \tag{8}$$



Слика 1 Figure

Моларна допунска енталпија за систем ацетон — циклохексан на температурама 308,15, 318,15 и 328,15 K, крива 1- једначина (7); криве 2 и 3 једначина (5).

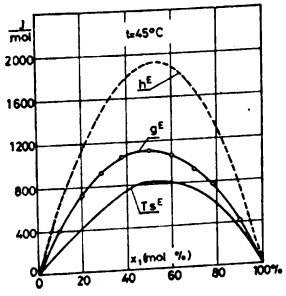
Molar excess enthalpy for the system acetone — cyclohexane at 308,15, 318,15 and 328,15 K, curve (1) eq. (7); curve (2) and (3) eq. (5).

са познатим вредностима величина g^E и h^E могуће је одредити моларну допунску ентропију (односно члан Ts^E). У овом раду је величина g^E одређена према:

$$g^E = RT\,[x_1 \ln \gamma_1^{(P0)} + (1 - x_1) \ln \gamma_2^{(P0)}] \tag{9}$$

Вредности коефицијената активности $\gamma_1^{(P0)}$ и $\gamma_2^{(P0)}$ из једначине (9) су израчунате на основу експерименталних равнотежних података из рада 1.

Термодинамичке допунске функције g^E, h^E и Ts^E одређене помоћу једначина (7—9), имају за систем ацетон — циклохексан позитивне вредности за све саставе раствора и за све три равнотежне температуре. На сл. 2 је, као пример показана зависност првих функција од састава за температуру



Слика 2 Figure

Зависности функција g^E, h^E и Ts^E од састава за систем ацетон-циклохексан на температури 318,15 K; крива h^E — једначина (7).

Composition dependences of the functiones g^E, h^E and Ts^E for the system acetone — cyclohexane at 318,15 K; curve h^E eq. (7).

Digitized by Google

318,15 K. Полазећи од добивених вредности може се закључити да додатак циклохексана у целом интервалу концентрације x_1 проузрокује разарање постојеће структуре течне фазе (која потиче од ацетона) да би се у подручју $0{,}5 < x_1 < 1$ тај утицај смањивао. Разарање одговарајуће структуре течне фазе мора бити праћено смањеном уређеношћу фазе и порастом њене ентропије Ts^E, што је и установљено за све три равнотежне температуре. С друге стране, како се разарање структуре фазе одражава на промену допунске запремине v^E и како је за систем ацетон-циклохексан у целом опсегу концентрације x_1 утврђено да је $v^E > 0$ [4] то би се могло очекивати да експериментална мерења h^E потврде вредности израчунате у овом раду.

На основу разматраних модела (UNIQUAC и Redlich-Kister) и одговарајућих корелацијама утврђених коефицијената активности за изотермијску равнотежу пара-течност система ацетон-циклохексан следи да параметри ових модела (τ_{12}, τ_{21} односно A, B и C) нису константе у опсегу температура 308,15 – 328,15 K. Из тих разлога примена једначина (4) изискује да се утврде температурне зависности ових параметара чиме се истовремено обезбеђује строга примена одговарајућих термодинамичких услова. Разматрања Redlich-Kister-овог модела указују да, у том смислу, највећег утицаја на предсказивање допунских функција (g^E, h^E, Ts^E) има параметар A.

ОЗНАКЕ – NOTATION

A, B, C	—	параметри тропараметарске једначине Redlich-Kister-a,
$a_0, a_1, a_2, b_0, b_1,$ b_2, c_0, c_1, c_2	—	коефицијенти у једначинама (6),
g^E	—	моларна допунска Gibbs-ова функција, J/mol
h^E	—	моларна допунска енталпија, J/mol
m	—	број параметара у корелационој зависности
n	—	број експерименталних мерења
P	—	притисак, Pa
R	—	универзална гасна константа, J/mol K
S	—	величина дефинисана једначином (2)
s^E	—	моларна допунска ентропија, J/mol K
T	—	температура, K
x_i	—	моларни удео компоненте i у течној фази
y_i	—	моларни удео компоненте i у парној фази
$\gamma_i^{(P0)}$	—	коефицијент активности компоненте i у течној фази, на нултом притиску
Δ	—	разлика између експериментално одређене величине и њене рачунски добивене вредности
σ	—	стандардна девијација апроксимације
τ_{12}, τ_{21}	—	параметри у моделу UNIQUAC.

*

Израду овог рада финансирали су Заједница науке Србије и Технолошко-металуршки факултет из Београда на чему се аутори захваљују.

Digitized by Google

SUMMARY

THERMODYNAMIC EXCESS FUNCTIONS FOR THE ACETONE-CYCLOHEXANE SYSTEM

VLADIMIR VALENT, ALEKSANDAR TASIĆ, BOJAN ĐORĐEVIĆ and DUŠAN GROZDANIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, YU-11001 *Belgrade*

The vapour-liquid equilibrium data of the systém acetone-cyclohexane were correlated by the UNIQUAC and Redlich-Kister models in the temperature interval 308.15—328.15 K. Excess enthalpy (h^E) and excess entropy (T_S^E) were calculated on the basis of the three-parameter Redlich-Kister equation; both quantities (h^E, T_S^E) are positive in the entire range of liquid phase composition. Parameters of the models UNIQUAC (τ_{12}, τ_{21}) and Redlich-Kister (A,B,C) are temperature dependent quantities.

(Received 2 March 1981)

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Маринчев, М. П. Сусарев, *Ж. прикл. хим.*, **38**, 378 (1965)
2. H. G. Markgraf, A. Nikuradze, *Z. Naturforsch.*, **A9**, 27 (1954)
3. A. N. Campbell, S. C. Anand, *Can. J. Chem.*, **50**, 1109 (1972)
4. N. Radojković, A. Tasić, D. Grozdanić, B. Đorđević, D. Malić, *J. Chem. Thermodyn.*, **9**, 349 (1977)
5. D. S. Abrams, J. M. Prausnitz, *A. I. Ch. E. J.*, **21**, 116 (1975)
6. A. Tasić, B. Đorđević, D. Grozdanić, N. Afgan, D. Malić, *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 189 (1978)
7. M. Modell, R. C. Reid, „*Thermodynamics and its Applications*", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1974
8. M. J. D. Powell, *Computer J.*, **7**, 155 (1964).

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (7) 357—363 (1981)

GHDB-744 536.43.001.5

Original scientific paper

UNIQUENESS AND MULTIPLICITY CRITERIA FOR A ZERO-ORDER REACTION IN A LUMPED SYSTEM

GORDANA M. ĆIRIĆ-MATIJEVIĆ and RATOMIR N. PAUNOVIĆ

Institute of Petrochemistry, Gas, Oil and Chemical Engineering, Faculty of Technology, Novi Sad University, YU-21000 *Novi Sad*

(Received 20 March 1981)

Applying the conventional methods of analysis new, exact and concise steady-state uniqueness/multiplicity criteria for a zeroth order Arrhenius reaction occurring in a non-adiabatic continuous stirred tank reactor are derived. A variety of multiplicity patterns along with the appropriate *Da* ranges of multiplicity are presented in some details. The influence of system parameters has been discussed.

The problems of multiplicity and stability of steady states in a continuous stirred tank reactor (CSTR) as a typical lumped system have received a great deal of attention. Most of the investigations have been devoted to the simplest case of the first order exothermic reaction (see e. g. ref. 1). The problem of an arbitrary order reaction demanding more complex consideration was at first approximately[2], and later exactly[3], solved for adiabatic conditions.

Recently, criteria for a grneral n-th order ($n \geqslant 0$) exothermic reaction in a non-adiabatic CSTR were derived by Chang and Calo[4]. The authors employed a topological approach inspired by the Thom's catastrophe theory to obtain rather complicated final expressions.

In our previous work[5] we used the conventional method of the third degree polynomial discriminant analysis to treat the same problem. As a result, we succeeded in formulating criteria much simpler in form, which facilitates its applications. The zero-order case having been omitted in the latter study, the present work is undertaken to cover the subject.

MATHEMATICAL MODEL

When a single irreversible exothermic chemical reaction, its rate being independent on concentration ($-r_A = k$), occurs in a continuous stirred tank reactor the dimensionless steady-state temperature can be described by the equation:

$$Da = \left(\frac{1+h}{\beta}\right)\left(y - \frac{1+hy_a}{1+h}\right)\exp\left[-\gamma\left(1-\frac{1}{y}\right)\right] \triangleq f(y), \tag{1}$$

where

$$y = T/T_0; \qquad y_a = T_a/T_0; \qquad \gamma = E/RT_0; \tag{2}$$

$$\beta = \frac{(-\Delta H)C_0}{\rho C_p T_0}; \qquad h = \frac{UF}{w\rho C_p}; \qquad Da = \frac{Vk(T_0)}{wC_0}.$$

Digitized by Google

As a consequence of concentration values being restricted to the range of physically feasible values, the steady-state temperatures should be sought in the interval[1]:

$$y_{1b} \triangleq \frac{1+ky_a}{1+k} \leqslant y \leqslant \frac{1+\beta+ky_a}{1+k} \triangleq y_{ub}. \tag{3}$$

After reparametrization:

$$\alpha=(1+ky_a)/(1+k) \tag{4}$$

and

$$\delta=\beta/(1+k) \tag{5}$$

the number of dimensionless parameters reduces to the set of three (α, δ, γ) making $y_{1b}=\alpha$ and $y_{ub}=\alpha+\delta$. Now, the dimensionless eq.(1) can be rewritten as

$$Da=\frac{y-\alpha}{\delta}\exp\left[-\gamma\left(1-\frac{1}{y}\right)\right] \triangleq f(y), \tag{6}$$

its solutions of interest lying in the ranges of non-negative Da values (constant for a given set of parameters) and $y\in[y_{1b}, y_{ub}]$. Similarly to the $n>0$ case[5] including the $n=1$ case (*e.g.*[1]) the function $f(y)$ is continuous thoroughout the interval of interest, and $f(y_{1b})=0$. However, at the upper bound it does not tend to infinity, as in the previous cases, rather it takes a finite positive value

$$Da=\exp\left[-\gamma\left(1-\frac{1}{y_{ub}}\right)\right] \triangleq f(y_{ub}). \tag{7}$$

UNIQUENESS CRITERIA

Depending on the form of the curve $f(y)$ as well as the value of Da, variety of solutions can be expected (see Fig. 1): unique or multiple, while the latter could be of quite bizarre character including 1-3-1-0, 1-3-2-0 or 1-2-0 multiplicity patterns[4]; which situation is much different from that $n>0$ where only 1-3-1 multiplicity type is feasible[1,4,5].

Invariably, the uniqueness criterion is defined as a request on $f(y)$ to be a monotonously increasing function of the interval of interest (curve a in Fig. 1)

$$\mathrm{d}f(y)/\mathrm{d}y \geqslant 0 \qquad y_{1b} \leqslant y \leqslant y_{ub}, \tag{8}$$

implying

$$P(y) \triangleq y^2-\gamma y+\gamma\alpha \geqslant 0 \qquad y_{1b} \leqslant y \leqslant y_{ub}. \tag{9}$$

Some properties of the quadratic polynomial $P(y)$ that may be of interest in our analysis are:

(P1) $P(y_{1b}) > 0$

(P2) $P'(y) = 0$ for $y = \gamma/2$

(P3) $P''(y) > 0$

(P4) $P(y) = 0$ for $y_{1,2}=(\gamma\pm D^{1/2})/2$,

where the discriminant is given as

$$D \triangleq \gamma^2 - 4\gamma\alpha. \tag{10}$$

Digitized by Google

It follows from (P2) and (P3) that P(y) has a minimum, its position depending on the γ value. Further, from properties (P1) and (P3), both of the real roots are lying either left or right from the y_{1b}. The existence of real roots is determined by the sign of D. In the boundary case, $D=0$, the two existing roots coincide

$$y_1=y_2=\gamma/2=2\alpha \tag{11}$$

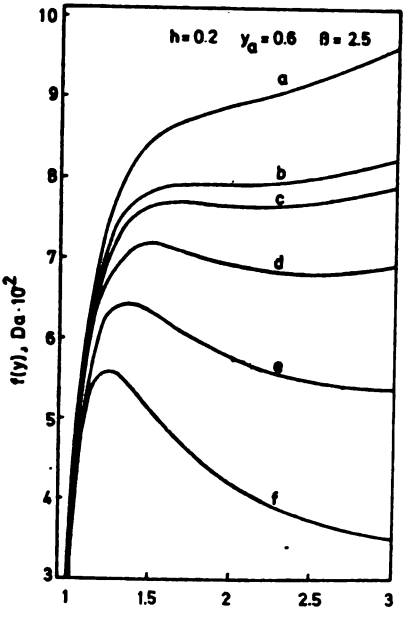


Fig. 1. Possible forms of the function f(y).

inside or outside the region of interest, depending on whether

$$\delta\geqslant\alpha \quad \text{or} \quad \delta<\alpha. \tag{12}$$

In the first case uniqueness is simply assured by demanding that the discriminant never takes positive values, while in the second case the same demand would be too conservative, since its violation does not lead to multiplicity occurrence necessarily. Thus, in that case it is better demanded that $y_1\geqslant y_{ub}$. Finally, the necessary and sufficient conditions for uniqueness for all Da values are expressed as:

$$\gamma \begin{cases} \leqslant 4\alpha \quad \text{for} \quad \delta\geqslant\alpha & (13) \\ \leqslant \dfrac{(\alpha+\delta)^2}{\delta} \quad \text{for} \quad \delta<\alpha. & (14) \end{cases}$$

Note that the first condition is independent on δ (i. e. β), and matches with the other at the point $\delta=\alpha$ (i. e. $\beta=1+hy_a$).

Digitized by Google

The straight line l and the curve m defined by the criteria (13) and (14) respectively are presented in the β, γ plane (Fig. 2); their relevant parts underlined. The coordinates of the common point H are:

$$\beta = 1 + hy_a, \tag{15}$$

$$\beta = 4(1 + hy_a)/(1 + h). \tag{16}$$

Unique solutions are predicted below the underlined curve.

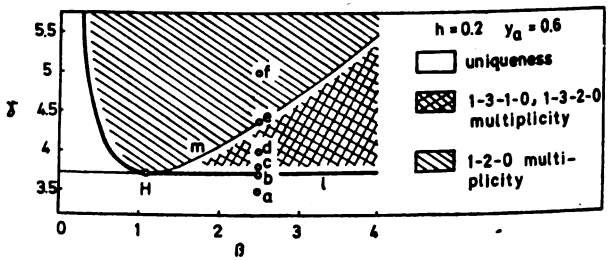


Fig. 2. Regions of uniqueness and multiplicity.

Inserting $h=0$ in (13) and (14) the exact criteria valid for adiabatic case, previously derived by Van den Bosch and Luss[2], are obtained.

MULTIPLICITY CONDITIONS

For multiple solutions to exist in a certain range of Da values (curves c, d, e and f in Fig. 1) it is necessary that $f(y)$ has a negative slope

$$\mathrm{d}f(y)/\mathrm{d}y < 0 \qquad y_{lb} \leqslant y \leqslant y_{ub}, \tag{17}$$

producing necessary conditions for multiplicity:

$$\gamma \begin{cases} > 4\alpha & \text{for} \quad \delta \geqslant \alpha \qquad (18) \\ > \dfrac{(\alpha+\delta)^2}{\delta} & \text{for} \quad \delta < \alpha. \qquad (19) \end{cases}$$

The area of parameter values of possible multiple solutions lies above the thickened curve in the Fig. 2.

To establish necessary and sufficient conditions for multiplicity, the additional condition

$$Da_* \leqslant Da \leqslant Da^* \tag{20}$$

should be attached[1]. Da^* and Da_* are values of the Da number bounding the region where the straight line $f(y) = Da = const$ intersects the curve $f(y)$ at more than one point (multiplicity region).

If either (18), (19) or (20), are violated, unique solutions will be guaranteed.

Digitized by Google

DISCUSSION

Multiplicity patterns

A variety of cases that may arise are presented by the two relating Figs 1 and 2.

a) The uniqueness conditions being satisfied, only unique solutions are possible.

b) The boundary case. The uniqueness condition is just satisfied; *Da* range of multiplicity reduces to a single point $Da^* = Da_* = f(\gamma/2)$.

c); d) The cases 1-3-1-0 and 1-3-2-0 multiplicity respectively. The condition $\gamma < (\alpha+\delta)^2/\delta$ for $P(y)$ to have two real roots on the interval (y_{1b}, y_{ub}) is fulfilled together with the multiplicity condition (18), i. e.

$$4\alpha < \gamma < (\alpha + \delta)^2/\delta$$

Here, the endpoint values of *Da* are $Da^* = f(y_1)$; $Da_* = f(y_2)$.

e) Another boundary case. As $\gamma = (\alpha+\delta)^2/\delta$, one of the roots of $P(y)$ lies just at the y_{ub}, producing $Da_* = f(y_2) = f(y_{ub})$. The type of 1-2-0 multiplicity is possible, exclusively.

f) The case of 1-2-0 multiplicity, characterized by $\gamma > (\alpha+\delta)^2/\delta$. Here, y_2 is out of interval, thus $Da_* = f(y_{ub})$.

In the previous discussion it was assumed that $\delta > \alpha$ (i. e. $\beta > 1 + hy_a$). Otherwise, only a and f cases will be possible. On the boundary: $y_1 = y_{ub}$; $Da^* = Da_* = f(y_{ub})$, unique solutions are assured.

Influence of parameters

The parameters variations influence is illustrated in the Figs 3 and 4. It turns out that either heat of the reaction (β) or energy of activation (γ) increased

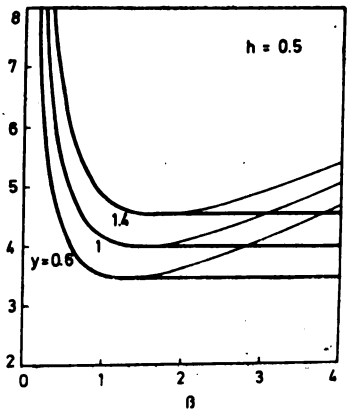


Fig. 3. Variations of regions of uniqueness/multiplicity with coolant temperature.

(other parameters kept constant), the critical γ or β value is decreased, assuming $\beta < (1+hy_a)$. If $\beta \geqslant (1+hy_a)$, the γ critical becomes independent on β, according

Digitized by Google

to relation (18). Similarly to the $n>0$ case[5], an increase of coolant temperature (y_a) will decrease the multiplicity area (Fig. 3), the same trend being observed with the heat transfer coefficient (h), provided that $y_a \geq 1$ (Fig. 4.1). However, when $y_a<1$ an inversion of the heat transfer coefficient influence could be predicted (Fig. 4.2).

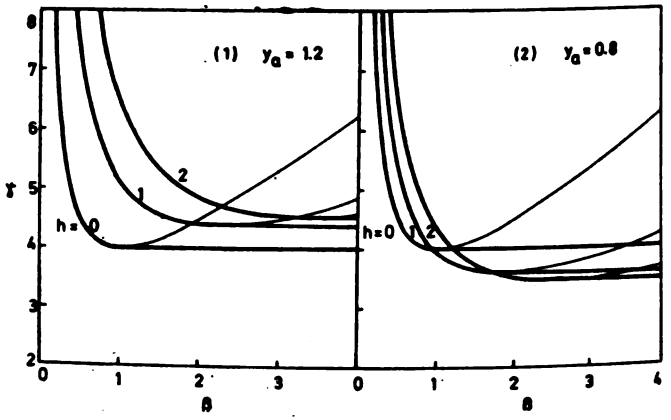


Fig. 4. Variations of regions of uniqueness/multiplicity with heat transfer coefficient.

CONCLUSIONS

Reliable new criteria are proposed for *a priori* prediction of the steady-state multiplicity for a zeroth order reaction occurring in a lumped system. the simple form of the derived criteria is to facilitate their applications in the field of design and control of chemical reactors.

NOTATION

A — chemical species, reactant
C — reactant concentration
C_p — specific heat
Da — Damköhler number
E — activation energy
F — area of heat exchange
h — dimensionless heat transfer coefficient
ΔH — heat of reaction
k — reaction rate constant
n — reaction order
R — universal gas constant
T — temperature
U — overall heat transfer coefficient
V — reactor volume
— volumetric flow rate
— dimensionless temperature

Greek symbols:
α — dimensionless parameter defined by eq. (4)
β — dimensionless heat of reaction
γ — dimensionles activation energy
δ — dimensionless parameter defined by eq. (5)
ρ — density

Subscripts:

a — ambient conditions
lb — lower bound
o — feed conditions
ub — upper bound

Digitized by Google

ИЗВОД

КРИТЕРИЈУМИ ЈЕДИНСТВЕНОСТИ И МУЛТИПЛИЦИТЕТА СТАЦИОНАРНИХ СТАЊА ЗА РЕАКЦИЈУ НУЛТОГ РЕДА У СИСТЕМУ СА НЕРАСПОДЕЉЕНИМ ПАРАМЕТРИМА

ГОРДАНА М. ЋИРИЋ-МАТИЈЕВИЋ и РАТОМИР Н. ПАУНОВИЋ

Институт за нафтохемију, гас, нафту и хемијско инжењерство, Технолошки факултет, Нови Сад

Примењујући конвенционалне методе анализе формулисани су оригинални, егзактни критеријуми за предсказивање јединствености, односно мултиплицитета, стационарних стања у континуалном неадијабатском реактору са идеалним мешањем. Прецизно су разграничене области могућих типова мултиплицитета: 1-2-0 од 1-3-2-0, или 1-3-1-0, и концизно изложена веза са одговарајућим интервалима *Da* бројева. Продискутован је утицај појединих параметара процеса на мултиплицитет.

(Примљено 20. марта 1981)

REFFERENCES

1. V. Hlavaček, M. Kubiček, J. Jelinek, *Chem. Engng Sci.*, **25**, 1441 (1970)
2. B. Van den Bosch, D. Luss, *Ibid.*, **32**, 203 (1977)
3. T. T. Tsotsis, R. A. Schmitz, *Ibid.*, **34**, 135 (1979)
4. H.-C. Chang, J. M. Calo, *Ibid.*, **34**, 285 (1979)
5. G. Ćirić-Matijević and R. Paunović, Proceedings of the Second Yugoslav-Italian-Austrian Chemical Engineering Conference, Bled 1980, 348.

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (7) 365—371 (1981)

GHDB-745

553.43:66.061.4

Original scientific paper

LEACHING OF LOW GRADE CHALCOCITE-COVELLITE ORE IN SULPHURIC ACID SOLUTION. III. MATHEMATICAL MODEL FOR COPPER LEACHING

ALEKSANDAR N. GRIZO, FILIMENA A. POPOSKA

Faculty of Technology, Skopje University, YU-91001 *Skopje*

and

SLOBODAN KONČAR-ĐURĐEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, YU-11001 *Belgrade*

(Received 19 January 1981; revised 1 April 1981)

The results of leaching low grade chalcocite-covellite ore have shown that mixed kinetics which characterizes the leaching of copper, could be described by an empirical power function. The aim of the present investigation is to show the possibility of using such an empirical equation as a model for leaching the investigated ore.

In our previous papers[1,2] it has been shown that the character of the leaching kinetics is not influenced by the pH and particle size. Leaching by percolation has shown that the character of leaching is not affected also by the change of the hydrodynamic conditions. In leaching by agitation[1] three periods of leaching appear, the third one being much longer compared with the first two. In leaching by percolation[2], with particles of larger size, the third period did not appear because of the short duration of the experiments.

In all cases leaching kinetics could be described by the same power function, having the form:

$$C = at^b. \qquad (1)$$

The above equation describes the leaching kinetics independent of particle size, pH and hydrodynamic conditions.

Sedel'nikov and Voronova[3] by leaching in *in situ* conditions of a copper-nickel ore, have proposed an equation, having the same form as the above one (1), as leaching model for the investigated ore, whithout giving sufficient informations concerning the conditions of use, and the reliability of such an equation as model for leaching.

EXPERIMENTAL

Leaching experiments were undertaken with ore particles of sizes $-20+10$ mm, $-70+50$ mm and $-150+100$ mm.

Digitized by Google

Leaching was carried out in columns[2] with a 10 cm diameter, and 150 cm height, containing 10 kg of ore particles, as well as columns with diameters of 30 cm, and 150 cm height, containing 70 kg of ore particles.

The duration of the experiments was 150 effective days, during which period five oxidation cycles were applied. The leaching was carried out at pH=1.2.

In Fig. 1 the leaching curves of the function $\alpha = f(t)$ are shown.

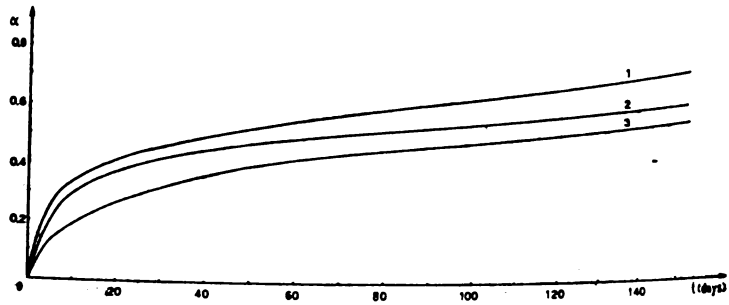


Fig. 1. Kinetics of copper leaching from chalcocite – covellite ore. pH=1.2. Particle sizes: 1, −20+10 mm; 2, +100 mm; 3, −70+50 mm.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

Bruynenstein[4] has given a detailed description of parallel leaching tests carried out in columns and dumps, but no mathematical interpretation of the function $C_{Cu} = f(t)$ of the obtained curves was given.

Therefore the present investigations of leaching with percolation, of large ore particles, had the aim to prove the reliability of an equation of the type (1) as a model for leaching.

By linearization of the data of Fig. 1 in a log-log treatment, three distinct periods were obtained which can be described by the same power function (1) for all the three periods[1,2], or by the same function expressed in terms of the portion of leached copper:

$$\alpha = at^b. \tag{2}$$

The values of the constants and exponents of the above equation are shown in Table I.

In Figs 2 to 4 the results are shown of linearization of the data of Fig. 1 by moving the cross section after each period, and by subtracting the leached quantity of copper in the previous period. Accordingly, for each period separately eq. (2) transforms into:

$$\Delta\alpha_{I} = a_1 t_{I}^{b_1} \quad \text{(first period)} \tag{3}$$

$$\Delta\alpha_{II} = a_2 \Delta t_{II}^{b_2} \quad \text{(second period)} \tag{4}$$

$$\Delta\alpha_{III} = a_3 \Delta t_{III}^{b_3} \quad \text{(thrid period)} \tag{5}$$

where:

$$\Delta t_{II} = t - t_1 \quad \text{and} \quad \Delta t_{III} = t - t_2.$$

Digitized by Google

TABLE I. *Values of the constant* a *and exponent* b *of expressions* (3)–(5) *according to the particle size.* pH=1.2.

Particle size (mm)	Period I			II			III	
	a_1	b_1	t_1 (days)	a_2	b_2	t_2 (days)	a_3	b_3
−20+10	0.295	0.72	0.45	0.050	0.52	60.0	0.0066	0.75
−70+50	0.099	0.60	0.44	0.024	0.70	67.6	0.0044	0.72
+100	0.135	0.57	0.54	0.066	0.50	61.8	0.010	0.59

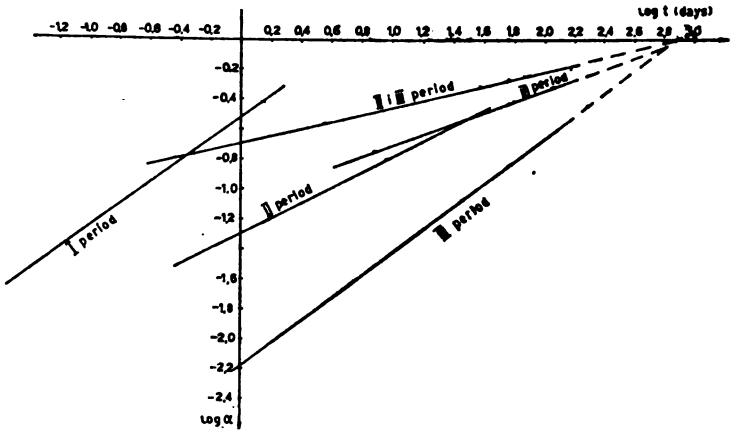


Fig. 2. Linearization of data of Fig. 1. Particle size −20+10 mm.

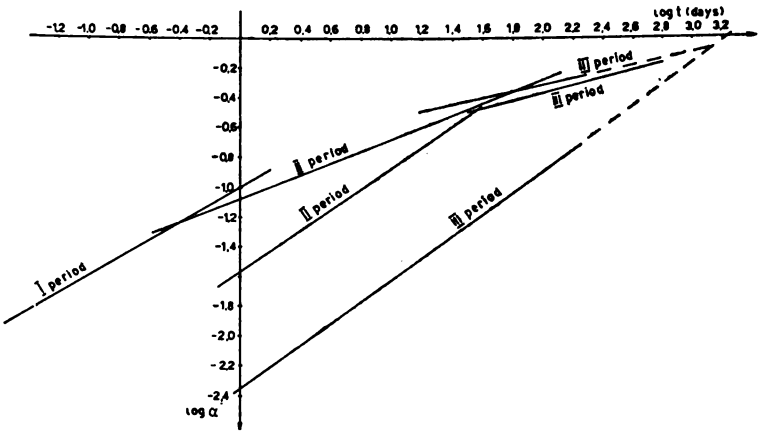


Fig. 3. Linearization of data of Fig. 1. Particle size −70+50 mm.

Comparing the data of leaching by percolation the larger particles, with those of leaching smaller particles[2] and finally with those of leaching very small particles with agitation[1], in all the examined cases an analogous picture was obtained

Digitized by Google

concerning the character of the leaching kinetics in each period. The first and third periods in leaching larger particles with percolation – analogous with the leaching of very small particles with agitation – are characterized by higher values of the exponent b. The fact that all the b values are smaller than unity, in this

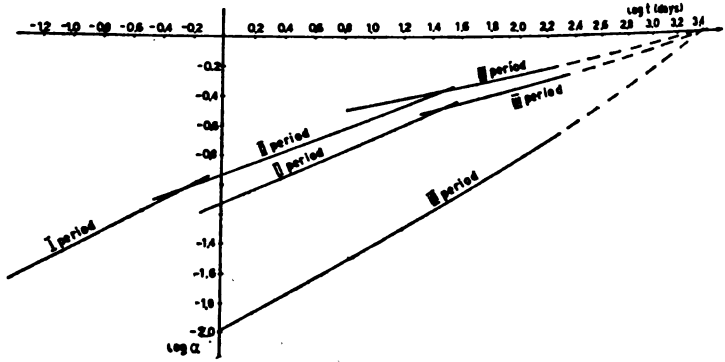


Fig. 4. Linearization of data of Fig. 1. Paricle size +100 mm.

case, points to mixed kinetics, which appears in these two periods as a result of lower availability of the mineral on the surfacles, as well as of different leaching conditions.

The lowering of the values of the exponent b in the second period is not in conformity with the increase of the particle size, but they are of an order similar to that for the biggest fraction by leaching with agitation[1]. The parabolic kinetics points also to similar processes as in leaching by agitation.

The values of the exponents in the third period are again increasing, similar to leaching with agitation, but they are lower compared with those of leaching by agitation as a result of diffusion through pores.

For the leaching process the third period is the most characteristic as it is much longer than the previous two. Assuming that the kinetics in the third period does not change until all of the copper is leached, then by extrapolation of the curves for this period until the intercept with the log t axis, one can obtain the time necessary for reaching $\alpha=1$*. This is done with the curves on Figs 2 to 4, from where the time necessary for reaching $\alpha=1$ can be seen. This is given in Table II.

TABLE II. *Necessary time for leaching all of the copper, i. e.* $\alpha=1$, *according to the empirical expression* (5). pH=1.2.

Particle size	Days for $\alpha=1$	Years for $\alpha=1$
−20+10	dex 2.85 = 710	1.9
−70+50	dex 3.24 = 1740	4.8
+100	dex 3.40 = 2510	6.9

* We are avare of the fact that a formula allowing $\alpha>1$ might be inadequate in describing the very last period of leaching, but it appears convenient when different models are compared.

Digitized by Google

A longer period of leaching will give the possibility of examining whether the course of the leaching curve for the third period will remain the same. In that case the justification of the extrapolation will be more relaible.

Madsen and Groves[5] have shown that the kinetic model of Braun *et al.*[6] could be successfully applied for leaching of chalcocite ore. Leaching experiments were carried out in laboratory scale columns with defiinite particle sizes but no information was given concerning the conditions of application of the above model.

To prove the results obtained with the empirical equation (5), they were compared with those obtained by applying the model of Braun *et al.*[6]

This model was applied under the following conditions and assumptions:

a) weight % of minerals: $Cu_2S = 0.082$, $CuS = 0.165$, $CuFeS_2 = 0.020$ and $FeS_2 = 0.420$.

b) stoichiometric factor: $\sigma = 1.56$

c) diffusion coefficient for O_2 in water at 25°C: $D = 2.5 \times 10^{-5}$ cm²/s (ref. 6)

d) concentration of O_2 in water: $C_b = 2.512 \times 10^{-7}$ mol/cm³

e) mean molecular weight: $M = 116.7$

f) mean value of r for the fraction −70+ 50 mm: $r_0 = 3$ cm

g) shape factor: $\varnothing = 0.68$

It was shown that the application of this model on the investigated ore is possible with some limitations. The model could not be applied for the whole course of the leaching curve.

Depending on the particle size a higher or smaller part of the leaching curves in the beginning — mainly first period of leaching — needed to be excluded, for the application of the model of Braun *et al.*[6] to fit the rest of the leaching curves.

For the smallest and biggest particles the period which had to be excluded encompasses aprox. 20% of the leached copper. In Table III the results are shown which were obtained by applying the model of Braun *et al.*[6] with and without excluding the above mentioned time period of leaching. For sake of clarity in the same table data from Table II are repeated.

TABLE III. *Number of years necessary for reaching* $\alpha=1$.

Particle size (mm)	Model 1	Model 2	Model 3	Time excluded in days Model 2	Corresponding α
−20+10	1.9	3.7	4.5	1.2	0.21
−70+50	4.8	4.15	4.6	2.0	0.10
+100	6.9	4.8	5.8	2.5	0.20

Model 1 $\alpha = at^b$
Model 2 Ref. 6
Model 3 Ref. 6 with addition of the quantity of copper corresponding to the excluded period of leaching.

Digitized by Google

As can be seen considerable differences exist. They arise from the fact that the model[6] could be applied only to the part of the curve which follows the exculded part, i. e. to the part where mainly covellite leaches. But adding the quantity of the copper corresponding to the excluded part, under assumption that it will be leached at the same rate as that for which the above model could be applied, different figures were obtained (Model 3), which are nearer to those arising from the empirical equation. The biggest difference appear with the smallest fraction $-20+10$ mm. Madsen and Groves[5] have also found that experimental results were not in accordance with those calculated applying the model of Braun *et al.*[6] in the case the investigated system contained small particles.

Accordingly it can be concluded that the proposed empirical model (arising from the experimental data) seems to be convenient for prediction of the quantity of copper which will be leached in a longer period of time, from the investigated ore.

The extrapolation of the curves, which can be subject to some risk, in some cases — as the described ones — seems to be justified, according to the results presented in Table III.

ИЗВОД

ЛУЖЕЊЕ СИРОМАШНЕ ХАЛКОЗИНСКО-КОВЕЛИНСКЕ РУДЕ У СУМПОРНО КИСЕЛОЈ СРЕДИНИ. III. МАТЕМАТИЧКИ МОДЕЛ ЗА ЛУЖЕЊЕ БАКРА

АЛЕКСАНДАР Н. ГРИЗО, ФИЛИМЕНА А. ПОПОСКА

Технолошки факултет, Универзитет у Скопју, 91001 *Скопје*

и

СЛОБОДАН КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Универзитет у Београду, 11001 *Београд*

Испитана је могућност коришћења добијеног емпиријског кинетичког израза (1), односно (2) као модела за лужење халкозинско-ковелинске руде која је била предмет испитивања. На основу поређења резултата кинетике лужења крупних фракција, приказаних у овом раду, са добијеним при испитивању кинетике лужења јако ситних фракција агитацијом[1], или ситних фракција перколацијом[2], констатовано је да pH средине, гранулометријски састав и услови лужења немају утицаја на карактер кинетике, већ само на количину излуженог бакра. У свим случајевима лужење се одвија по моделу мешане кинетике са три периода лужења. Кинетика лужења се може описати у свим случајевима изразима (1) и (2) односно (3) — (5). Са порастом гранулометријског састава, опадају вредности експонента b, као и вредности константи a (табл. I). Трећи период лужења је карактеристичан, јер је далеко најдужи од претходна два чије укупно време трајања износи 60—68 дана (табл. I). Екстраполацијом кривих за трећи период (дијаграми 2, 3 и 4), добијена су времена потребна за потпуно излужење бакра. Резултати су упоређени и применом модела Braun-a и др.[6]. Показује се да овај модел у датом случају може да се примени само уз искључење првог и дела другог периода кривих лужења, када се угланном лужи халкозин. Упоређењем резултата добијеним на основу емпиријске једначине (5) и модела Braun-a и др.[6] (табл. III), може се закључити да емпиријски израз (2) може у одређеним случајевима — као што је испитивани — да представља модел за лужење. Екстраполација кривих за трећи период до $\alpha=1$, у овом случају се показује оправданом.

(Примљено 19. јануара 1981; ревидирано 1. априла 1981)

Digitized by Google

REFERENCES

1. A. N. Grizo, F. A. Poposka, Ž. P. Koneska, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **46**, 165 (1981)
2. A. N. Grizo, F. A. Poposka, Ž. N. Koneska, *Ibid.*, **46**, 175 (1981)
3. V. Sedel'nikov, R. Voronova, *Tsvetnye Metally*, **9**, 13 (1975)
4. A. Bruynenstein, „Leaching of Cannanea ore in test dumps", Solution Mining Symp., Dallas, Texas, 25–27 Feb. 1974
5. B. Madsen and D. Groves, „Leaching of low grade copper sulfide ore", Int. Symp. on Copper Extraction and Refining, Las Vegas, Nevada, Feb. 1976
6. L. Braun, E. Lewis and M. Wadsworth, „In-place leaching of primary sulfide ore. Laboratory leaching data and kinetics model", Solution Mining Symp., AIME, New York, 1974, 395.

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (7) 373—382 (1981)

GHDB-746

666.363:66.065.2

Original scientific paper

УТИЦАЈ НЕКИХ ФАКТОРА НА ОСОБИНЕ СИЛИЦИЈУМДИОКСИДА ПРИ ЊЕГОВОМ ТАЛОЖЕЊУ НЕСТЕХИОМЕТРИЈСКИМ АМОНИЈУМКАРБОНАТНИМ РАСТВОРОМ ИЗ ВОДЕНОГ СТАКЛА

РАДЕ М. ЋОСОВИЋ и ТАНАСИЈЕ Д. ЕРИЋ*

Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, п. пр. 390,

11001 *Београд и* *„Галеника" — *Институт, Земун*

(Примљено 4. новембра 1980; ревидирано 17. марта 1981)

Испитан је утицај стварне концентрације амонијум јона, завршног pH таложења (неутрализације) и третирања производа воденом паром на специфичну површину и друге особине готовог производа, при његовом таложењу раствором амонијумкарбоната са нестехиометријским односом $NH_3 : CO_3$. Установљени су услови таложења при којима се добија производ са 85—87% SiO_3, 5—9% влаге, 10—12% губитком жарења, слабо алкалним pH од 8—9, и насипном тежином од 90—120 g/dm³ и специфичном површином од око 100 m²/g, као и услови регенерације амонијака и угљендиоксида.

Прегледом литературних података јасно се уочава да су истраживања у свету на добијању финодисперзног, активног силицијумдиоксида у последње време веома интензивна. Сва достигнућа се одмах патентирају и ван тога тешко се могу наћи употребљиви подаци. С друге стране, таложени силицијумдиоксид све више налази примену као пунило за гуму и пластику, као средство против грудвања хигроскопних материјала, полирање монокристала, термалну изолацију, за згушњавање мазива, масти и кремова и сл.

Поступци за добијање финодисперзног силицијумдиоксида из воденог стакла своде се углавном на обраду овог киселинама, међу којима се у приличној мери користи угљендиоксид као кисела компонента[1–15]. Од минералних киселина најчешће се употребљава сумпорна и хлороводонична. Поред ових употребљавају се и соли као таложно средство као нпр. натријумсулфат.

Услови под којима се таложење финодисперзног производа изводи (pH, концентрација воденог стакла и реагенса, температура и други) морају се одржавати у строгим границама да би се обезбедило таложење нискомолекуларних полимера, а не непожељног силикагела.

У већини случајева таложење се изводи из разблажених раствора воденог стакла концентрације 3—5% SiO_2 уз додатак дестабилизатора сола, најчешће хлорида алкалних метала или амонијум соли.

Према америчком патенту[1] веома дисперзан неутралан или слабо алкалан силицијумдиоксид добија се таложењем из разблаженог раствора воденог стакла воденим раствором угљендиоксида у амонијаку, при чему амонијум јон игра улогу дестабилизатора сола (coacervating agent). Обе компоненте, угљендиоксид и амонијак, додају се у вишку, те је потребно регенерисати

Digitized by Google

их и вратити у процес, што се изводи обрадом пулпе воденом паром. Главна одлика овог поступка је континуално таложење које омогућује уједначену величину зрна.

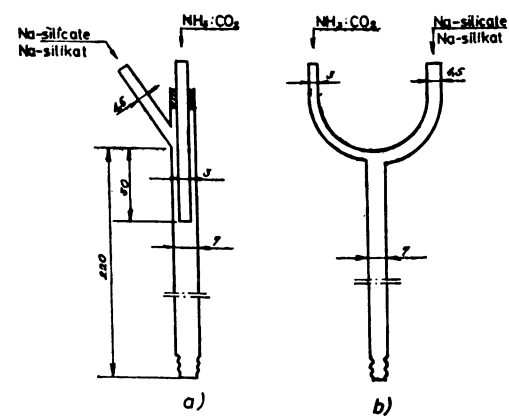
Из одређених практичних разлога овај поступак је привукао нашу пажњу и предушели ссмо одређене експерименте са циљем да добијемо више информација о њему. При томе, дошли смо до закључака да је овај поступак доста сложен и скуп у односу на друге поступке који се примењују за таложење силицијумдиоксида, захтева претходну припрему амонијумкарбонатног раствора, и то дисконтинуално, и каснију регенерацију амонијака и угљендиоксида прегрејаном воденом паром (423—433 K), Међутим, у току овог рада дошли смо и до занимљивих резултата о утицају концентрације амонијака у раствору у моменту таложења, pH и обраде пулпе воденом паром на специфичну површину производа, које у овом раду презентирамо.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД

Експерименти су извођени са воденим стаклом следећих карактеристика: SiO_2 26,0%, Na_2O 8,3%, ρ 1,36 kg/dm³, модул (SiO_2/Na_2O) 3,23, које је за опите разблаживано водом у односу 1:5.

За припрему амонијумкарбонатног раствора употребљавани су компримовани гасови техничког квалитета. За неутрализацију пулпе употребљавана је акумулаторска сумпорна киселина.

Опити таложења извођени су у апаративно модификованом континуалном поступку, мешањем компонената у протоку у одговарајућем односу. За мешање тј. довођење компонената у контакт израђена су и испробана два апаративна решења приказана на сликама 1a и b. Обе апаратуре израђене су од стакла и имале су максимални проток од 60 l/h амонијумкарбонатног раствора док је максимални проток раствора воденог стакла код апаратуре дате на сл. 1a износио 115 l/h, а код апаратуре дате на сл. 1b 168 l/h.



Слика 1 Figure

Упрошћени приказ система за мешање раствора силиката и таложног раствора за континуално таложење SiO_2.

Simplified view of the system for continuous mixing of slicate and SiO_2 precipitating solutions.

Апаратура на слици 1a састоји се из централне цеви унутрашњег пречника 3 mm и спољне цеви одговарајућег пречника да би се остварио приближан однос протока од 1:2. Амонијумкарбонатни раствор увођен је кроз централну цев а раствор воденог стакла кроз спољну цев.

Digitized by Google

Друга апаратура била је типа Y. На излазној страни обе апаратуре су настављене PVC цревом дугим 0,5 m.

У обе апаратуре раствори су увођени слободним падом при висинској разлици од 1 m. При протоку кроз апаратуру раствори се међусобно мешају, али не долази до таложења. На излазу из цревног наставка раствор је опалесцирао, а талог је настајао тек по падању раствора у прихватни суд. У прихватном суду пулпа обично није мешана, изузев кратког трајно да се хомогенизује.

Добијена пулпа је затим обрађивана воденом паром у циљу разарања вишка амонијумкарбоната како би се ослобођени амонијак и угљендиоксид поново могли вратити у процес за припрему таложеног раствора. Разлагање је извођено у затвореном суду са испустима за увођење паре и извођење гасова. Остваривано је тако што је у пулпу претходно загревану до 434 K увођена прегрејана водена пара температуре 423 – 433 K, са парцијалним притиском од 0,51 ± 0,02 MPa. Проток паре износио је 1,7 – 1,8 kg/h на литар пулпе, а време увођења 20 min, изузев у случају када је испитиван његов утицај на степен разлагања амонијумкарбоната, при чему је мењано од 15 – 30 min. При овоме је за достизање температуре од 343 K до кључања било потребно 7 – 9 min.

После обраде воденом паром пулпа је неутралисана сумпорном киселином обично до pH 5 – 6, односно до потребног pH кад је испитиван његов утицај, и филтрирана. Колач је испиран са троструком запремином воде у односу на запремину пулпе и то тако што је прво на филтру испиран са 1/3 запремине воде, затим репулпиран у другој трећини и поново на филтру испиран преосталом запремином воде.

Мерења pH извођена су на pH-метру „Искра" тип MA 6704. pH крајњег производа (талога) одређиван је у 2,5% суспензији, у свему осталом према ISO/R 787.

Садржај натријума у производу одређиван је пламенофотометријски[16] или титрацијом са хлороводоничном киселином (1 g SiO_2 са 50 ml воде загревано до кључања и по хлађењу титровано 0,2 mol/dm³ HCl уз метилоранж); силицијума гравиметријски, а карбонатног, бикарбонатног и хидроксилног јона потенциометријском титрацијом. Садржај сулфатног јона одређиван је кондуктометријски[17].

Специфична површина производа одређивана је методом апсорпције азота на апарату Ströhlein Area-meter. За одређивање специфичне површине, као и насипне тежине, талог е после сушења уситњаван и просејаван без остатка кроз сито од 150 mesha (105 μm).

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

На описани начин испитан је утицај концентрације угљендиоксида и амонијака у раствору, односа протока таложеног раствора и воденог стакла, као и завршног pH на хемијске и физичке особине производа. Поред овога испитивани су и услови разлагања вишка амонијумкарбонатног раствора у пулпи у циљу регенерације амонијака и угљендиоксида, као и утицај тих услова на особине производа, пре свега специфичну површину.

Са оба апаративна решења добијени су подједнако добри производи тако да овде неће бити посебно приказивани ни дискутовани упоредни резултати производа таложених у једној и другој апаратури. Иако то нема значаја, прецизности ради треба рећи да су прва четири опита у таблици I изведена на апаратури приказаној на слици 1a, а остали са другом апаратуром.

Утицај концентрације угљендиоксида и амонијака

Опити који приказују утицај концентрације угљендиоксида и амонијака у таложеном раствору на хемијски састав и физичке особине производа приказани су у таблици I. Као што се види, извођени су при односу протока компонената од 2,0 ± 0,18 у корист раствора воденог стакла.

Анализом приказаних података произилази да су утицаји концентрације угљендиоксида и амонијака у таложеном раствору међусобно зависни. Тако

Digitized by Google

ТАБЛИЦА I TABLE

Утицај концентрације CO_2 *и* NH_3 *у таложеном раствору на особине добијеног производа*

Influence of CO_2 *and* NH_3 *concentrations of precipitating solution on product properties*

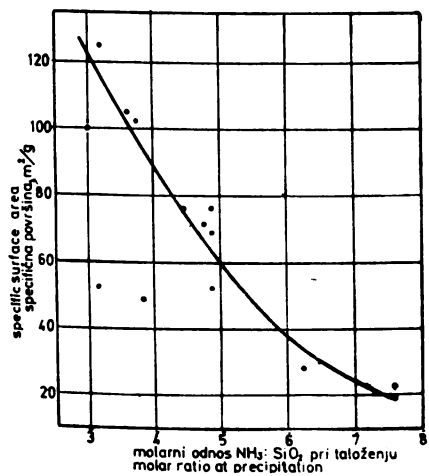
Бр. оп. Run	Услови таложења Precipitation conditions			Карактеристике производа — Product properties									
				Хем. састав. % — Chem. analysis									
	Концентр. g/l Concentr. CO_2	Однос протока Na — Sil/ $(NH_4)_2CO_3$ Flow ratio		SiO_2	Na_2O	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Влага % Moisture	Г. Жар. % Ign. loss	pH	Насип. тежина, g/dm³ Bulk density	Спец. површ. m²/g Specific surface area
1	67,85	180,34	1,91	85,20	0,41	Ø	0,50	0,036	9,30	14,63	8,80	122	23
2	110,73	180,34	1,91	86,49	0,36	0,12	0,23	0,045	7,93	12,81	8,75	117	19
3	63,32	95,3	1,93	80,87	0,53	Ø	0,44	1,74	7,45	13,56	7,05	197	102
4	109,69	82,78	1,90	82,92	0,56	Ø	0,63	0,39	9,95	15,52	8,05	127	71
5	82,50	82,78	2,0	87,74	0,83	0,46	Ø	0,03	8,40	13,14	9,0	91	52
6	83,0	117,47	1,82	85,84	0,74	—	—	—	5,92	10,60	8,50	107	76

Digitized by Google

се нпр. раствором концентрације 67,8 g CO_2/l и 180,3 g NH_3/l таложи производ са насипном тежином од сса 122 g/dm³, а већ раствор са 63,3 g CO_2/l и 95,3 g NH_3/l даје грубљи производ са 197 g/dm³. Повећава ли се концентрација на 82,5 или 109,7 g CO_2/l, исталожиће се веома добар производ у погледу хемијског састава и насипне тежине и при концентрацији амонијака од 82,8 g/l. Исти случај је и са раствором концентрација 88,75 g CO_2/l и 103,1 g NH_3/l као и 83,0 g CO_2/l и 117,5 g NH_3/l, с тим што се код производа добијеног с првим раствором јавља утицај односа протока компонената на насипну тежину.

Приказана анализа показује да висока концентрација амонијака допушта нижу концентрацију угљендиоксида, а виша концентрација угљендиоксида нижу концентрацију амонијака. Међутим, при концентрацији угљендиоксида већој од око 80 g/l, при датом односу протока, повећање концентрације амонијака не утиче приметно на хемијски састав и насипну тежину, али се, уопште узев, уочава њен негативан утицај на специфичну површину производа. Ово се боље илуструје на сл. 2 на којој је дата зависност специфичне површине од стварног односа мола амонијака према молу силицијумдиоксида у тренутку мешања двају раствора у одређеном елементу запремине. Сводећи на овај заједнички именитељ и утицај концентрације амонијака и односа протока, за приказ зависности дате на сл. 2, узети су у обзир сви у овом раду изведени огити. Покушај да се према истом именитељу дâ и зависност насипне тежине, није довео ни до какве зависности.

Исто тако, покушај да се по истом принципу прикаже зависност специфичне површине од моларног односа угљендиоксида према силицијумдиоксиду



Слика 2 Figure

Зависност специфичне површине таложеног силицијумдиоксида од моларног односа $NH_3 : SiO_2$ у раствору при његовом таложењу.

Dependence of specific surface area of the precipitated silica on the $NH_3 : SiO_2$ mole ratio in solution at its precipitation.

није дао никакву правилност. Утицај концентрације угљендиоксида на насипну тежину и специфичну површину илустрован је преко зависности ове од односа протока раствора на сл. 3.

Што се тиче хемијског састава производа, произилази да је он веома добар, да се садржај силицијумдиоксида у квалитетним производима креће

Digitized by Google

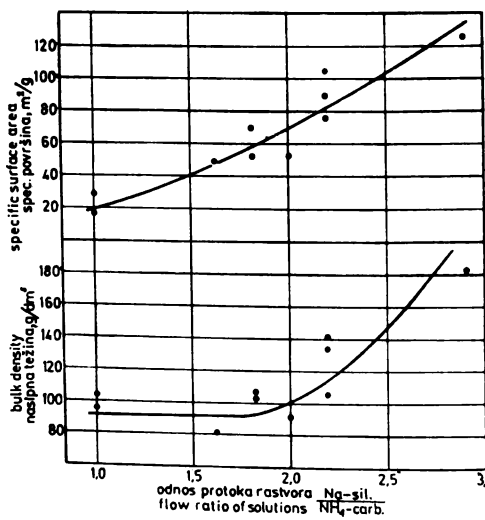
od 85—87%, izuzev što je nižki u proizvodu koji ni po drugim osobinama: nasipnoj težini i pH ne zadovoljava. Sadržaj primesa je u granicama uobičajenim za ovu vrstu proizvoda, i može se reći da je proizvod u celini veoma dobar, sa napomenom da pojavu zavisnosti specifične površine od, koncentracije amonijaka treba detaljnije ispitati i u funkciji drugih parametara. Veličina specifične površine proizvoda nije tolike bitna kad se on upotrebljava kao punilo za gumu, ali za druge namene je vrlo važna.

Uticaj odnosa protoka rastvora

Uticaj odnosa protoka rastvora vodenog stakla prema protoku amonijumkarbonatnog rastvora na kvalitet proizvoda ispitan je sa standardnim rastvorom vodenog stakla (1:5) i amonijumkarbonatnim rastvorom koncentracije 82,5—88,7 g CO_2/l i 82,7—117 g NH_3/l. Proток karbonatnog rastvora bio je konstantan oko 1 l/min, a proток vodenog stakla menjan je od 1—2,8 l/min.

Dobijeni rezultati prikazani su na sl. 3, na kojoj je data zavisnost nasipne težine i specifične površine proizvoda od odnosa protoka rastvora. Očigledno je da se za datu koncentraciju amonijumkarbonatnog rastvora odnos protoka u korist vodenog stakla ne može povećati iznad 2—2,2 jer se kvalitet talога pogoršava — povećava se nasipna težina što znači da raste udeo polimera sa većom molekulskom težinom.

Karakteristično je da se specifična površina povećava skoro linearno sa povećanjem datog odnosa protoka komponenata. Ovo je pre svega posledica smanjenja stvarne koncentracije amonijaka prema koncentraciji silicijuma u rastvoru, što se može videti i sa sl. 2, a i analizom tablice I.



Slika 3 Figure

Zavisnost nasipne težine i specifične površine taloženog SiO_2 od odnosa protoka rastvora silikata prema taloženom rastvoru.

Dependence of bulk density and specific surface area of precipitated silica on the flow ratio of silicate solution and precipitating agent.

Sadržaj silicijumdioksida u proizvodima taloženim pri odnosu protoka 2,18 i manjim, kreće se od 85,7—87,7% natrijuma od 0,5—0,26%, SO_4^{2-}

Digitized by Google

од 0,03—0,09%, влаге од 5,37—7,10% док губитак жарењем износи од 10,48—12,54, а pH од 8,1—9,5 у производу тажоженом при односу протока компонената већем од 2,18 смањује се садржај силицијума, pH опада на око 7, а повећава се садржај сулфатног јона на преко 1%, вероватно из разлога што се производ много лошије испира будући да има структуру гела.

Може се закључити да би за добијање квалитетног производа требало концентрацију амонијака у таложеном раствору држати испод 80, могуће око 70 g/l, а концентрацију угљендиоксида на 100—110 g/l, разуме се за однос протока раствора од 1:1,5 до 1:2 у корист натријумсиликата.

Утицај завршног pH *таложења на особине производа*

За ова испитивања припремљена је већа запремина пулпе таложењем под следећим условима:

- концентрација амонијумкарбонатног раствора: 124 g CO_2/l и 84,3 g NH_3/l.
- проток раствора воденог стакла 0,50 l/min.
- проток раствора амонијумкарбоната 0,55 l/min.
- температура собна.

Добијена пулпа је подељена на 5 делова од којих је један део обрађиван сумпорном киселином до pH 5,5 без претходне обраде воденом паром и даље цеђен и испиран по већ описаној процедури.

Преостала четири дела обрађивана су појединачно воденом паром у току 20 min при протоку паре од 1,7—1,8 kg/h, затим сумпорном киселином до различитог pH од 4,5 до 6,0. После тога пулпе су филтриране и испиране под једнаким условима по описаној процедури.

Анализом добијених података који су приказани у таблици II, произилази да завршни pH пулпе (pH до кога је неутралисана пулпа после таложења оксида) у испитиваним границама практично нема утицаја на насипну тежину и специфичну површину нити на хемијски састав производа у случају када је пулпа обрађивана воденом паром са циљем да се разори амонијумкарбонат. Међутим, постоји битна разлика у специфичној површини између производа у случају кад је пулпа обрађивана воденом паром и кад није (пример: завршни pH 5,5). У случају кад пулпа није обрађивана воденом паром, специфична површина производа је за преко 60% већа.

Повећана специфична површина, у овом случају, вероватно је последица веће порозности производа. То значи да је обрадом пулпе воденом паром знатно смањена порозност честица производа.

Регенерација амонијака и угљендиоксида

Из претходних резултата произилази да је за таложење фино дисперзног силицијумдиоксида потребно да концентрација, а тиме и количина угљендиоксида буде знатно већа од стехиометријске, и да концентрација амонијака у таложеном раствору треба да буде висока. Добијање силицијумдиоксида у индустријским размерама по овом поступку не би било рентабилно ако се амонијак и угљендиоксид не би регенерисали из отпадних раствора и поново враћали у процес. То се обично ради тако што се пулпа при неутрализацији киселином третира прегрејаном воденом паром при чему се гасовити производи разлагања амонијумкарбоната хватају и враћају у процес таложења.

Digitized by Google

ТАБЛИЦА II TABLE

Физичко-хемијске особине таложеног SiO_2 *у функцији завршног* pH *таложења.*

Dependence of physico-chemical properties of precipitated silica on the final pH *of precipitation.*

Хемијска анализа и физичке особине Chemical analysis and physical properties	Завршни pH таложења Final pH of precipitation				
	4,5	5,0	5,5	5,5*	6,0
SiO_2 %	86,00	85,98	87,00	86,25	85,58
Na_2O, %	0,36	0,55	0,37	0,55	0,51
NH_3, %	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Влага % Moisture	6,22	6,26	6,09	6,93	6,17
Губ. жарењем (1173 K), % Ign. loss	10,30	10,26	10,06	11,28	10,10
pH, (2,5% susp.)	8,3	8,7	8,25	8,2	8,8
Насипна тежина, g/dm³ Bulk density g/dm³	100	106	109	133	99
Специфична површина m²/g Specific surface area m²/g	100	103	95	162	91

* — необрађиван воденом паром
Not treated with live steam

Да би се испитао утицај времена (трајања) увођења паре, при наведеном протоку од 1,7—1,8 kg/h на литар пулпе, на степен разлагања амонијумкарбоната и на особине производа исталожена је већа количина пулпе при условима

ТАБЛИЦА III TABLE

Утицај трајања обраде пулпе воденом паром на особине производа и степен регенерације NH_3 и CO_2

Influence of treatment duration of slurry with live steam on product properties and recovery efect of NH_3 *and* CO_2

Особине производа Properties of product	Трајање обраде, min Treatment duration		
	15	20	30
SiO_2 %	85,74	85,84	86,05
Na_2O, %	0,70	0,74	0,86
Влага, 378 K, % Moisture	6,40	5,92	5,27
Губ. жарењем, 1173 K, % Ignition loss	11,26	10,60	10,48
pH	9,45	8,50	8,80
Насипна тежина, g/dm³ Bulk density	103	107	103
Спец. површина, m²/g Specific surface area	69	76	52
Степен регенерације, % Recovery efect of			
NH_3	92,58	95,4	99,0
CO_2	68,02	75,43	75,78

Digitized by Google

датим под бр. 6 у таблици I, са којом су даље извођени опити разлагања у току 15, 20 и 30 min. У зависности од времена трајања разлагања и степена регенерације гасова праћена је и потрошња сумпорне киселине за неутрализацију.

Постигнути резултати приказани су у таблици III, из које се види да обрада пулпе воденом паром, као ни њено трајање, не утиче на хемијски састав и насипну тежину. pH суспензије производа мења се од 8,50 до 9,45, али нема логичну зависност у функцији времена обраде. Међутим, специфична површина талога се смањује са продужењем времена трајања процеса обраде пулпе воденом паром. Степен регенерације амонијака се повећава са 92,6%, колико износи за време од 15 min, на 99,0% за време од 30 min. Степен регенерације угљендиоксида је доста нижи код времена од 15 min, износи 68,0%, а даље је приближно константан и износи 75—76% за време од 20 до 30 min.

Укупан степен регенерације угљендиоксида повећава се после третирања пулпе сумпорном киселином на 81 до 86,3% за дати интервал од 15 до 30 min, као резултат разлагања натријумових карбонатних соли.

На основу изложеног произилази да је време обраде пулпе воденом паром од 15 до 20 min довољно да се утрошак реактива сведе на прихватљиву меру. Потрошња реактива при овим условима је незнатна и креће се за амонијак од 0,04—0,06 kg по килограму производа, за угљендиоксид од 0,051—0,116 kg. Потрошња сумпорне киселине кретала се од 0,37—0,42 kg по килограму производа. Сигурно је да би у индустријским условима у континуалном току ове вредности биле нешто веће. Потрошња водене паре по килограму производа износи од 8,5 до 12 kg.

ЗАКЉУЧАК

На основу изведених експеримената може се закључити:

1) Да се у континуалном поступку истовременим довођењем у одговарајући систем за мешање раствора воденог стакла модула 3,2 концентрације 5—6% SiO_2, и раствора амонијумкарбоната концентрације 70—80 g NH_3/l и 90—110 g CO_2/l, у запреминском односу 1,5:1—2:1, може добити квалитетан производ са 85—87% SiO_2, 5—7% влаге, 10—12% губитака жарењем, слабо алкалним pH од 8—9, насипном тежином од 90—120 g/dm^3 и специфичном површином од око 100 m^2/g.

2) Да се вишак угљендиоксида и амонијака може ефикасно регенерисати, са 84—90% за први и преко 90% за други, и вратити у процес: загревањем пулпе до тачке кључања увођењем у њу прегрејеане водене паре парцијалног притиска 0,51—0,61 MPa у току 15—20 min, при протоку паре од 1,7—1,8 kg/h на литар пулпе.

3) Установљена је појава зависности специфичне површине производа од концентрације амонијака у таложном раствору, за коју нису нађени подаци у литератури да је била раније установљена.

4) Третирање производа воденом паром смањује његову специфичну површину у тој мери да изостаје очекивани утицај завршног pH таложења у границама од 4,5—6 на специфичну површину производа.

Digitized by Google

SUMMARY

INFLUENCE OF SOME CONDITIONS OF PRECIPITATION OF SILICA FROM SODIUM SILICATE SOLUTION WITH AMMONIUM CARBONATE ON ITS PROPERTIES

RADE M. ĆOSOVIĆ and TANASIJE D. ERIĆ

Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, P. O. Box 390, YU-11001 *Belgrade, and *„Galenika" — Institute, Zemun*

Influence of some factors, such as the actual concentration of the ammonium ion, pH, flow ratio of reactants, and treatment of slurry with live steam, on the specific surface area and other properties of silica precipitated by the continuous process of mixing of diluted sodium silicate and ammonium carbonate solutions was studied. Precipitating conditions giving products with 85—87% SiO_2, 5—9% of moisture, 10—12% ignition loss, pH 8—9, the specific suface area of about 100 m^2/g and bulk density of 90—120 g/dm^3 were established, as well as conditions for decomposition of the ammonium carbonate excess from the slurry in order to recover carbon dioxide and ammonia.

(Received 4 November 1980; revised 17 March 1981)

ЛИТЕРАТУРА

1. G. L. Baker, J. F. Austin (Philadelphia Quartz Company) U. S. 3,208,823, Sept. 28, 1965
2. A. V. Eajeswara Rao, D. S. Datar, and S. H. Zaheer (Council of Scientific and Industrial Research) Indian 67,664, May 13, 1959
3. V. Matousek, Czech. 106. 996, Aug. 9, 1961
4. O. W. Burke, Jr., U. S. 3,307.906, Mar. 7. 1967
5. O. W. Burke, Jr., C. B. Jackson, U. S. 3,281,210, Oct. 25, 1966
6. O. W. Burke, Jr., U. S. 3,337,299, Aug. 22, 1967
7. O. W. Burke, Jr., U. S. 3,503,707, 31. Mar. 1970
8. R. S. Chicholm, (PPG Industries, Inc). U. S. 3,709,980 09 Jan. 1973
9. H. Kazuyuki (Toskin Chemical Industry Co., Ltd.) Japan 72 35,193, 04 Sep. 1972
10. Г. А. Ткач, А. Н. Козлов, И .Д. Зайцев, В. Ф. Соболев СССР 382,578, 23. 05. 1973
11. O. W. Burke, Jr., U. S. 3,719,741, 06 Mar. 1973
12. Г. Н. Никитенко, Т. Д. Лебеденко, В. В. Мефферт, СССР 431.104, 05. 06. 1974
13. J. E. Morgan (PPG Industries, Inc.), U. S. 3,928,540, 23 Dec. 1975
14. Е. И. Далматская, *Ж. Прикл. Хим.*, **44**, 473 (1967)
15. А. Н. Козлов, *Тр. Научно-Ислед. Проектн. Инст. Основной Хим.*, **31**, 82 (1973)
16. R. Herrmann, C. T. J. Alkemade, *„Flammenphotometrie"*, Zweite Auflage, Springer Verlag, Berlin 1960
17. D. Lydersen, O. Gjens, *Z. Anal. Chem.*, **137**, 189 (1952)
18. H. Kittel, *„Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen"*, Bd. II, „Pigmente, Füllstoffe, Farbstoffe", Verlag W. A. Colomb in der H. Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandrof, 1974.

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (7) 383—390 (1981)

GHDB-747

669.715

Original scientific paper

УТИЦАЈ ТЕРМОМЕХАНИЧКЕ ОБРАДЕ И САДРЖАЈА БАКРА НА ОЈАЧАВАЊЕ AlMgSi ЛЕГУРА

СЛОБОДАН СТОЈАДИНОВИЋ

Универзитет у Београду, Технички факултет — Бор, 19210 *Бор*

МИЛЕВА РОГУЛИЋ и ВОЈИН МИЛЕНКОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, п. пр. 494, 11001 *Београд*

(Примљено 9. фебруара 1981)

У раду су изнети резултати ојачавања AlMgSi и AlMgSiCu легуре, дефинисаног садржаја MgSi фазе. Легуре су третиране двостепеним термичким таложењем са увођењем хладне пластичне деформације ваљањем, између примарног и секундарног старења. Ојачавање наведених легура, које настаје применом одређених режима термомеханичке обраде, последица је суперпонирања деформационог и таложног ојачавања. Према нашим резултатима утицај бакра је од посебне важности, јер доприноси већем ојачавању узорака, који су њиме легирани, у односу на узорке легуре без бакра.

Захтев за сталним побољшањем особина AlMgSi конструктивних легура условио је развој низа система механичке и термичке обраде ових легура. Један од најсавременијих је деформационо ојачавање, комбиновано са двостепеним термичким таложењем.

Могућност ојачавања легура, које припадају систему AlMgSi, путем термичког третирања и пластичне деформације позната је већ дуги низ година. Испитивања изведена у том контексту[1–3,9] довела су до открића технички врло интересантних легура, повећане чврстоће и електричне проводљивости.

Међутим, иако процес термомеханичке обраде побољшава особине легура и налази широку примену, мало је систематског истраживања у овој области, тако да још увек нема одговора на многа питања везана за утицај хладне пластичне деформације, а посебно за утицај режима хладне пластичне деформације у комбинацији са легирањем, како на механизам и кинетику процеса термичког третирања, тако и на величину ојачавања AlMgSi легура.

Према радовима 4—7 физичка суштина термомеханичке обраде AlMgSi легура састоји се у интеракцији пластичном деформацијом повећаној густини грешака и термичком обрадом насталих честица талога у кристалној структури.

Проучавање феномена ојачавања метала и легура пластичном деформацијом данас се све више повезује са врстом и начином остваривања деформације[8]. У случају примене различитих поступака пластичне прераде метала (ваљање, извлачење итд.) присутне су различите схеме главних и тангенцијалних напрезања у зони деформације. Поменути распоред напрезања у зони деформације код ваљања одређен је низом геометријских параметара који дефинишу механички режим деформације хладним ваљањем.

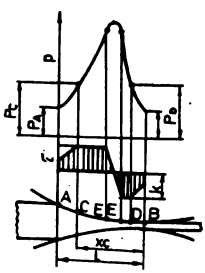
Digitized by Google

Механички режим деформације дефинише расподелу нормалних и тангенцијалних компоненти напрезања у контактној зони деформације, тј. по дужини лука захвата. Услови расподеле специфичног притиска који даје квантитативну слику расподеле напрезања за време процеса ваљања, могу се дефинисати променом вредности сила трења на контактној површини: метал-ваљак, у зависности од l_d и h_{sr}.

У зависности од примењеног механичког режима деформације тј. односа l_d/h_{sr}, где је: l_d — дужина зоне деформације, а h_{sr} — средња дебљина ваљаног метала, расподела специфичног притиска у зони деформације, у сваком појединачном случају, је различита, а деформација по дужини лука захвата — нехомогена.

Наша испитивања су показала да ова разлика у расподели специфичног притиска у зони деформације, и разлика у интензитету деформације, у зависности од примењеног режима, има великог утицаја како на величину ротације кристала, тако и на величину ојачавања.

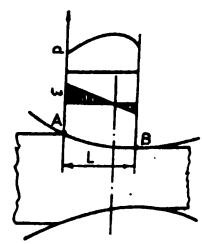
Познато је[8,9] да на структурне промене основни утицај има величина максималног специфичног притиска, јер исти дефинише критично напрезање, које делује за време деформације, и представља у ствари критеријум расподеле напрезања. Уколико је максимални специфични притисак већи, већи је и интензитет деформације, а такође се повећава и брзина деформације.



Слика 1 Figure

Расподела специфичног притиска и тангенцијалних напрезања по дужини лука захвата за $l_d/h_{sr} \geq 5$ (режим II)

Distribution of specific pressure along the arc of contact in the deformation zone for $l_d/h_m < 5$ (schedule II).



Слика 2 Figure

Расподела специфичног притиска и тангенцијалних напрезања по дужини лука захвата за $l_d/h_{sr} = 2 - 0{,}5$ (Режим I).

Distribution of specific pressure along the arc of contact in the deformation zone for $l_d/h_m = 2-0.5$ (schedule I).

Пошто смо радили само са режимима деформације којима одговарају односи: $l_d/h_{sr} \geq 5$ (сл. 1) и $l_d/h_{sr} \approx 0{,}7$ (сл. 2) то ћемо се и у нашем даљем излагању задржати само на њима.

Механички режим деформације, који је дат односом: $l_d/h_{sr} \geq 5$ (у даљем тексту: режима II), карактерише: 1. нехомогена расподела специфичног притиска у зони деформације; 2. мали број провлака, односно велике појединачне редукције (од 49—10%); 3. јако изражена област максималног специфичног притиска; 4. знатни термички ефекти.

Digitized by Google

Механички режим деформације, који је дат односом: $l_d/h_{sr} = 2-0,5$ (у даљем тексту: режим I), карактерише управо обрнуто: 1. хомогена расподела специфичног притиска; 2. мале појединачне редукције (од 2—8%), за исту вредност укупне деформације; 3. не постоји област израженог максималног специфичног притиска; 4. термички ефекти су незнатни, те је величина ојачавања, углавном, функција интензитета остварене деформације.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Испитиване су легуре: AlMgSi и AlMgSi са 0,57% Cu, у којима је садржај Mg_2Si фазе износи 1,5%. Узорци су термички растварани на 520°—30 min., а затим каљени у води и примарно старени на 160° — 10 min. После оваквог термичког третирања, узорци су деформисани са: 15, 30, 50, 70 и 80%-ним степеном деформације, по режиму I и II.

После хладне деформације, узорци су секундарно старени на: 180, 220 и 250° — 1 час. Ефект ојачавања узорака је испитиван после: примарног старења, деформације, секундарног старења и после примарног и секундарног старења узорака, који претходно нису били деформисани.

За мерење ефекта ојачавања узорака примењен је метод одређивања промене отпора, који узорак пружа савијању до одређеног угла. Од добијених лимова, на којима је изведен наведени режим термомеханичке обраде, исецане су епрувете димензија: $100 \times 10 \times 0,5$ mm. Ради добијања што тачнијих података, свако мерење је извођено на по два узорка, а на основу добијених података, уцртавани су дијаграми оптерећење — угао савијања. Тако добијене криве: оптерећење — угао савијања, су еквивалентне кривима: момент савијања — деформација.

Угао савијања узорка, у односу на нулти положај мерен је угломером, при чему је за свако оптерећење очитаван угао отклона узорка од нултог положаја, те су, на основу тако добијених података конструисане одговарајуће криве: оптерећење — угао савијања.

РЕЗУЛТАТИ

Највеће релативно ојачавање и за једну и за другу легуру добија се за оба режима за 15%-тни степен деформације (сл. 3 и 4). Релативно ојачавање, приказано путем одговарајућих кривих на сликама 3 и 4 израчунато је у односу на полазно стање.

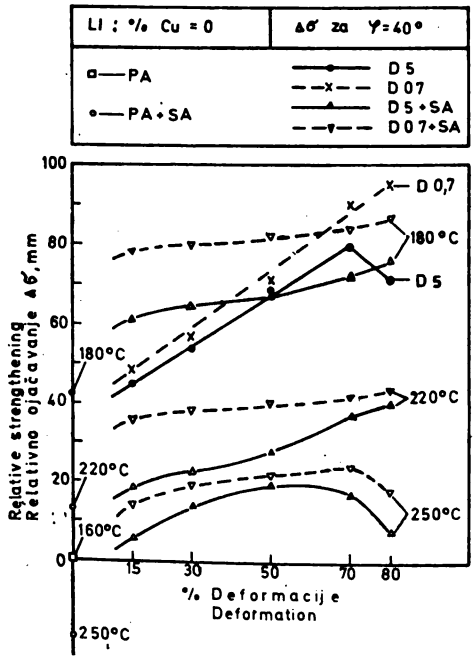
Са повећањем степена деформације од 15% на 30% или 50% (сл. 3 и 4, крива: полазно + деформисано стање) ојачавање и даље расте, али је брзина раста спорија. Друга област интензивног пораста коефицијента ојачавања, у односу на прву, при степену деформација од 15%, опажа се при повећању степена деформације од 50 на 70%. При даљем порасту степена деформације до 80%, по први пут се опажа разлика у току кривих: полазно + деформисано стање за режим I и II. За режим I ојачавање је веће, у односу на оно постигнуто при степену деформације од 70%, док је за режим II постигнуто ојачавање мање, у односу на оно при степену деформације од 70%.

Упоређујући величине апсолутног и релативног ојачавања, које је постигнуто при истом укупном степену деформације — за режиме деформације I и II — може се рећи: a) да је ефекат ојачавања већи за мањи однос l/h_{sr}, тј. за режим I, и b) да је ојачавање знатно веће за легуру II (легура са бакром), него за легуру I (легура без бакра).

Секундарно старење на 180 и 220°, коме није претходила деформација, доводи до повећања ојачавања у односу на полазно стање. Међутим, секундарно старење на 250° доводи већ до смањења ојачавања у односу на полазно стање.

Digitized by Google

С друге стране, може се такође приметити (сл. 4) да је вредност ојачавања и у овом случају већа за легуру II него за легуру I.



Слика 3 Figure

Релативно ојачавање легуре I у односу на полазно стање у зависности од примењеног термомеханичког режима.

Relative strengthenghing of alloy I compared to the initial state sa a function of the thermomechanical treatment.

Секундарно старење на 180° после деформације, остварене по режиму II, доводи до већег ојачавања у односу на полазно + деформисано стање. Међутим, са повећањем температуре секундарног старења, интензитет ојачавања опада, тј. ојачавање, које је постигнуто на температури секундарног старења од 220°, исто је као и ојачавање добијено за полазно + деформисано стање, док за температуру секундарног старења од 250°, ојачавање опада испод вредности ојачавања за полазно + деформисано стање.

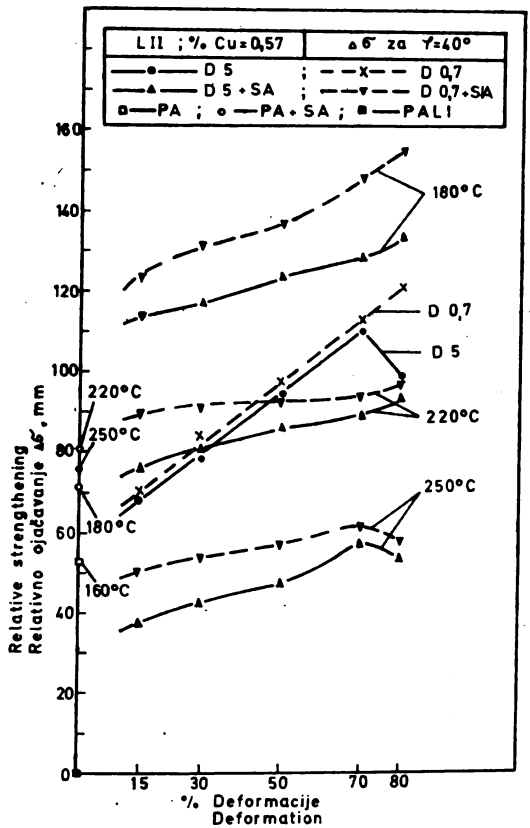
За узорке деформисане режимом ваљања I, ојачавање (које је добијено за температуре секундарног старења 220 и 250°) налази се испод вредности ојачавања, добијеног за полазно + деформисано стање (сл. 3 и 4), док се вредности ојачавања добијене за температуру секундарног старења од 180°, за степене деформације од 15, 30 и 50%, налазе изнад криве за полазно + деформисано стање, а вредности, за степен деформације од 70 и 80%, поклапају се за горњом кривом.

Што се тиче режима деформације, аналогно се може закључити и за легуру II (сл. 4). Међутим, мора се и овде напоменути да је ефект ојачавања већи за легуру II него за легуру I, с једне стране, и да је опадање ојачава-

Digitized by Google

ња код виших температура секундарног старења спориje за легуру II него за легуру I.

На крају, треба напоменути, упоређујући резултате добијене после секундарног старења, у зависности од примењеног режима деформације, да је постигнути ефект ојачавања мањи — за већи однос l_d/h_{sr}, односно за интензивнију деформацију.



Слика 4 Figure

Релативно ојачавање легуре II у односу на полазно стање легуре I, у зависности од примењеног термомеханичког режима.

Relative strengthening of alloy II compared to the initial state of alloy I as function of the thermomechanical treatment.

ДИСКУСИЈА

За оба режима ваљања максимално релативно ојачавање добија се за 15%-ни степен деформације, што указује на то да се већ са овом количином деформације постиже дислокационо засићење. Мада је интензитет деформације већи за режим II, ефект деформације, тј. ојачавање је веће за режим I. Међутим, ако се анализира допринос у величини ефекта ојачавања, за сваку

Digitized by Google

узастопну деформацију, може се запазити да је ојачавање узорака, деформисаних са 30 и 50%-ним степеном деформације, знатно мање у односу на ојачавање, добијено за 70%-ни степен деформације, због све већег броја препрека и због тога — све тежег кретања дислокација.

Појава омекшавања узорака деформисаних са 80%-тним степеном деформације, за режим II, јесте карактеристична појава за процесе са врло интензивном деформацијом. Примарну улогу у овоме има термички активиран процес, којим дислокације савлађују једном створене препреке. Овај процес јесте *динамичко опорављање*. Динамичко опорављање се манифестује, у току деформације, појавом попречног клизања, чиме се у ствари мењају и енергетски односи у завршним фазама деформације.

Међутим, за режим I, где интензитет деформације није тако велики, ојачавање спорије опада за 80%-тни степен деформације, што указује на то, да за време процеса деформације, још увек не настаје опорављање.

На ефект ојачавања примарно и секундарно старених узорака (којима је претходила деформација), поред ојачавања таложењем и деформационог ојачавања, утиче још и температура секундарног жарења. Секундарно старење на 180° даје веће ојачавање, за оба режима ваљања, у односу на деформисано стање (сл. 3 и 4), јер је ефект ојачавања, услед преципитационог таложења, још увек доминантнији од ефекта омекшавања, који такође настаје у току процеса жарења.

Интересантна је тенденција изједначавања ефекта ојачавања за различите степене деформације (при режиму I) узорака секундарно старених на 220 и 250° (сл. 3 и 4). Постигнуто ојачавање на 220° је мање него оно за деформисано стање, и то утолико више, уколико је температура секундарног старења виша, што је последица високотемпературног жарења и преципитације.

За режим II ојачавање секундарно старених узорака на 220 и 250° се смањује брже после 50%-ног степена деформације (сл. 3 и 4), при чему је ово смањење ојачавања спорије изражено код легуре II него код легуре I.

Имајући у виду чињеницу да су сви узорци пре деформације били на на исти начин третирани и имали исту полазну структуру, а после деформације исту дебљину, може се рећи да је добијена разлика у ојачавању последица: 1. у свакој легури посебно — разлике у примењеном режиму деформације, и 2. између легура — у садржају бакра.

Овај ојачавајући утицај бакра објашњава се[10–14] на основу његове реакције са празнинама и преко енергије везе: празнина — атом легирајућег елемента. Другим речима, утицај бакра на ојачавање, односно на уситњавање и повећавање густине талога, с једне стране и успоравање природног старења, односно повећања стабилности AlMgSi легура, с друге стране могао би се објаснити: 1. или његовом брзом реакцијом са празнинама, чиме се смањује број истих за транспорт атома Si и Mg, или 2. придруживањем бакра комплексима: празнина — атом Si и празнина — атом Mg, при чему се успорава њихова брзина, односно кретање, уз истовремено смањење њихових афинитета према празнинама, и 3. променом енергије грешке у редоследу слојева.

ЗАКЉУЧАК

На основу испитивања утицаја: режима деформације остварене ваљањем и легирања бакром на ојачавање AlMgSi легура може се закључити:

Digitized by Google

1. Ефект ојачавања — за полазно + деформисано стање — већи је за мање интензивну деформацију, тј. већи је за однос деформације: $l_d/h_{sr} \approx 0{,}7$, него за однос: $l_d/h_{sr} \geqslant 5$. Према томе, повећање интензитета деформације не изазива увек и адекватно повећање ефекта ојачавања, како би се могло, можда, на први поглед закључити;
2. Ојачавање наведених легура, које настаје термомеханичком обрадом, последица је увођења дислокација у кристалну структуру и њихове интеракције са честицама талога, тј. оно је последица суперпонирања таложног и деформационог ојачавања;
3. Ојачавање наведених легура које настаје само термичком обрадом искључиво је последица дистрибуције и величина честица талога, тј. структурно ојачавање;
4. Ојачавање легуре са бакром је веће у односу на легуру без бакра. Разлог овоме је или смањење енергије потребне за образовање клица честица талога или каталитичког дејства бакра на образовању повећаног броја клица и њихов даљи раст.

ОЗНАКЕ ВЕЛИЧИНА — NOTATION

D 5 — деформација (режим II); deformation (schedule II)
D 0,7 — деформација (режим I); deformation (schedule I)
PA — примарно старење на 160°; primary ageing at 160° C
SA — секундарно (дупло) старење на 180, 220 и 250°; secondary (double) ageing at 180, 220 and 250° C.
LI — A-Mg-Si легура, alloy
LII — Al-Mg-Si-Cu легура, alloy

SUMMARY

EFFECTS OF THERMOMECHANICAL TREATMENT AND OF COPPER CONTENT ON THE HARDENING OF AlMgSi ALLOYS

SLOBODAN STOJADINOVIĆ

Belgrade University, Faculty of Engineering at Bor, YU-19210 *Bor*

MILEVA ROGULIĆ and VOJIN MILENKOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, YU-11001 *Belgrade*

Influence of the thermomemechanical treatment and of the copper content on the change of the strengthening of AlMgSi alloys was investigated. The effects of hardening produced by deformation are shown to be the result of the intensity and distribution of strain during deformation, the composition of the alloy, and precipitation during deformation. The hardening is inversely proportional to the intensity of deformation for the same amount of deformation for a particular alloy. The hardening is higher for an alloy contaning copper than for alloys without it.

(Received 9 February 1981)

Digitized by Google

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Рабинович, *„Термомеханическая обработка алюминиевых сплавов"*, Машиностроение Москва 1972, стр. 44
2. J. Benedrok, *Light Metal Age*, **3**—**4**, 10 (1968)
3. В. И. Добаткин, *„Технология легких сплавов"*, Металлургия, Москва 1976, стр. 35
4. M. Stteynberg, *Light Metal Age*, **8**, 13 (1974)
5. I. Silckoch, *Acta Met.*, **5**, 8 (1960)
6. W. Hart, *Ibid.*, **6**, 6 (1958)
7. A. Kelly, R. Nicholson, *„Precipitation Hardening"*, London 1963, p. 156
8. Т. Целиков, *„Основы теории прокатки"*, Металлургия, Москва 1965, стр. 98
9. P. Barezy, *Neue Hütte*, **11**, 664 (1974)
10. P. Skalski, H. Oppolzer, *Z. Metallk.*, **63**, 74 (1972)
11. R. Wahi, M. Heimendahl, *Aluminium*, **48**, 673 (1972)
12. M. Beller, *Z. Metallk.*, **63**, 663 (1972); **56**, 403 (1965)
13. E. Ozawa, H. Kimura, *Acta Met.*, **9**, 18 (1970)
14. E. Ozawa, H. Kimura, *Mater. Sci. Eng.*, **8** (6), 137 (1971).

Digitized by Google

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

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

L'abonnement annuel à la revue est 70,00 $ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga", B. p. 36, YU-11001 Belgrade, Yougoslavie.

The **Bulletin de la Société chimique Beograd** publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian, and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US $ 70.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga". P. O. Box 36, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемијског друштва Београд" публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направять по следующему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 70 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Југословенска књига", почт. ящик 36, 11001 Белград, Југославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

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

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

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

Comité de Rédaction

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

Digitized by Google

YU-ISSN 0017–0941
Гласник Хем. друштва Београд
Bull. Soc. chim. Beograd, 46, No. 7 (1981)

САДРЖАЈ

*М. Стефановић, С. Ј. Хусинец, Р. М. Јанков и М. Бралović: Микробиолошка трансформација стероида. VII. Хидроксиловање D-хомо деривата андростана . . . 319
*В. Р. Стојаковић и С. Д. Радосављевић: Реакције замене лиганада код бинарних комплекса бакра(II) са ацетилацетоном, 8-хидроксихинолином и антранилном киселином . . . 325
*Ф. Џ. Бајрактари, Д. А. Марковић и Д. С. Веселиновић: Реакције хидроксибензена у јако киселим срединама. IV. Комплексна једињења 1,2,3-трихидроксибензена са титаном, ванадијумом и арсеном у концентрованим растворима сумпорне киселине . . . 329
*Р. Херак, К. В. Мјур, Љ. Манојловић-Мјур, М. Ј. Малинар и М. Б. Ђелап: Кристална структура и апсолутна конфигурација (+)$_{589}$-*цис*(NO_2)-*транс*(NH_3-NH_2)-динитро(L-аланинато)диамминкобалта(III) . . . 337
Ж. Д. Живковић, И. Љ. Ћирковић и Д. Блечић: Кинетика процеса рекристализације бакра у неизотермским условима . . . 345
В. Валенић, А. Тасић, Б. Ђорђевић и Д. Грозданић: Термодинамичке допунске функције за систем ацетон — циклохексан . . . 349
*Г. Ћирић-Матијевић и Р. Н. Пауновић: Критеријуми јединствености и мултиплицитета стационарних стања за реакцију нултог реда у систему са нерасподељеним параметрима . . . 357
*А. Н. Гризо, Ф. А. Пајоска и С. Кончар-Ђурђевић: Луженье сиромашне халкозинско-ковелинске руде у сумпорно киселој средини. III. Математички модел за луженье бакра . . . 365
Р. М. Ћосовић и Т. Д. Ерић: Утицај неких фактора на особине силицијумдиоксида при његовом таложењу нестехиометријским амонијумкарбонатним раствором из воденог стакла . . . 373
С. Стојадиновић, М. Рогулић и В. Миленковић: Утицај термомеханичке обраде и садржаја бакра на ојачавање AlMgSi легура . . . 383

* На страном језику

CONTENTS

M. Stefanović, S. J. Husinec, R. M. Jankov and *M. Bralović*: Microbiological transformation of steroids. VII. Hydroxylation of androstane D-homo derivative . . . 319
D. R. Stojaković and *S. D. Radosavljević*: Ligand replacement reactions of binary copper(II) complexes with acetylacetone, 8-hydroxyquinoline and anthranilic acid . . . 325
F. Dž. Bajraktari, D. A. Marković and *D. S. Veselinović*: Reactions of hydroxybenzene in strongly acidic media. IV. Complex compounds of 1,2,3-trihydroxybenzene with titanium, vanadium and arsenic in concentrated sulphuric acid solutions . . . 329
R. Herak, K. W. Muir, Lj. Manojlović-Muir, M. J. Malinar and *M. B. Ćelap*: Crystal structure and absolute configuration of (+)$_{589}$-*cis*(NO_2)-*trans*(NH_3-NH_2)-dinitro-(L-alaninato)diamminecobalt(III) . . . 337
Ž. D. Živković, I. Lj. Ćirković and *D. Blečić*: Kinetics of the process of recrystallization of copper in non-isothermal conditions . . . 345
V. Valent, A. Tasić, B. Đorđević and *D. Grozdanić*: Thermodynamic excess functions for the acetone — cyclohexane system . . . 349
G. M. Ćirić-Marjijević and *R. N. Paunović*: Uniqueness and multiplicity criteria for a zero-order reaction in a lumped system . . . 357
A. N. Grizo, F. A. Poposka and *S. Končar-Đurđević*: Leaching of low grade chalcocite — covellite ore in sulphuric acid solution. III. Mathematical model for copper leaching . . . 365
R. M. Ćosović and *T. D. Erić*: Influence of some conditions of precipitation of silica from sodium silicate solution with ammonium carbonate on its properties . . . 373
S. Stojadinović, M. Rogulić and *V. Milenković*: Effects of thermomechanical treatment and of copper content on the hardening of AlMgSi alloys . . . 383

* In Serbo-Croatian with English abstracts

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд
Штампа: ШШПРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

Digitized by Google

Phys. Sci
QD
1
.77

GHDBAX 46 (8) 391—458 (1981)
YU-ISSN 0017—0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

КЊИГА 46 VOLUME СВЕСКА 8 NO

PHYSICAL SCIENCE
DEC 1 1981

СХД 1897
БЕОГРАД
1981

Digitized by Google

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

Гласник Хемијског друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 150 а за студенте 100 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 800,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

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

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. 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. ЋЕЛАП и В. ШЋЕПАНОВИЋ

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

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (8) 391—395 (1981)

GHDB-748 547.92

Original scientific paper

D-HOMO STEROIDS. SYNTHESIS OF 17aβ-HYDROXY-17aα-METHYL--D-HOMOANDROSTANE-5α-3,17-DIONE

MILUTIN STEFANOVIĆ, SUREN J. HUSINEC, RATKO M. JANKOV and MIRJANA BRALOVIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade, and Institute of Chemistry Technology and Metallurgy, Belgrade

(Received 24 April 1981)

17aβ-Hydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstane-5α-3,17-dione (III) was synthesized in 79% yield by oxidation of the product of rearrangement of 3β,17β-pregnandiol-20-one (I) with the Jones reagent. The rearrangement occurs when (I) in benzene is passed down a column of basic aluminium oxide. In a previously published procedure, substance (III) was obtained together with its 5β isomer, as an inseparable isomeric mixture[1].

Ruzicka and co-workers observed that the structure of the D ring was changed when 17-hydroxy-20-keto steroids are treated with bases or Lewis acids. They established the fact that the D ring was enlarged, and the D-homo steroid structure was determined by linking it with 1-methylchrysene[2]. Turner proved that under certain experimental conditions the rearrangement was stereospecific[3].

The absolute configuration at position 17 determines the choice of reagent and the nature of the resultant product as indicated in the Scheme[4].

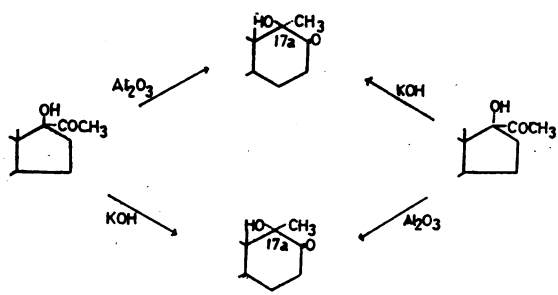


Fig. 1

In the present work 17aβ-hydroxy-17aα-methyl-D-homoandrostane-5α-3,17--dione (III) was obtained as the only product. 3β,17β-Pregnandiol-20-one (I), which was synthesized, on treatment with Lewis acids (Al_2O_3 or BF_3) gives a D-homo steroid.

Digitized by Google

3β,17β-Pregnandiol-20-one (I) was obtained in low yield (29%) by hydration of the acetylenic bond of 17α-ethynyl-5α-androstane in the presence of mercuric chloride[5]. A related literature procedure[6] using mercuric *p*-toluenesulphonamide was also unsuccessful in our hands owing to difficulties in separating the product from mercuric residues. In the mass spectrum of substance (I) the molecular ion peak appears at *m/e* 334. The peak at *m/e* 291, in the mass spectrum arises from loss of $COCH_3$. The IR spectrum of substance (I) showed an absorption band in the 1700 cm^{-1} region, characteristic for the side chain C=O group vibration. In the NMR spectrum the protons of the angular methyl groups at C–19 and C–18, appear at δ 0.93 and 0.80 ppm. The signal at δ 2.26 ppm corresponds to the C–20 methyl-group protons.

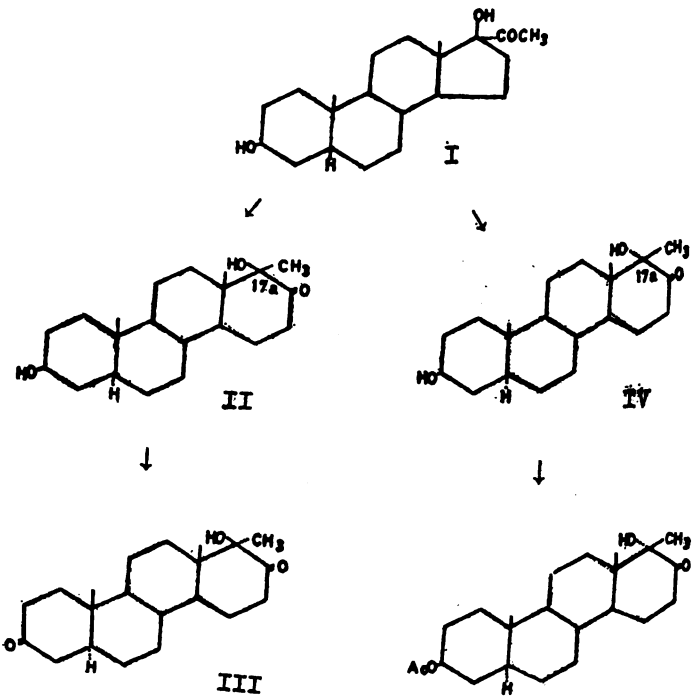


Fig. 2

Chromatography of 3β,17β-pregnandiol-20-one (I) on aluminium oxide afforded the rearranged product 3β,17aβ-dihydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstan-5α-17-one (II) in 70% yield. A plausible mechanism is that the Lewis acid, through oxygen coordination leads to preferential formation of a cyclic organoaluminium intermediate[4].

Digitized by Google

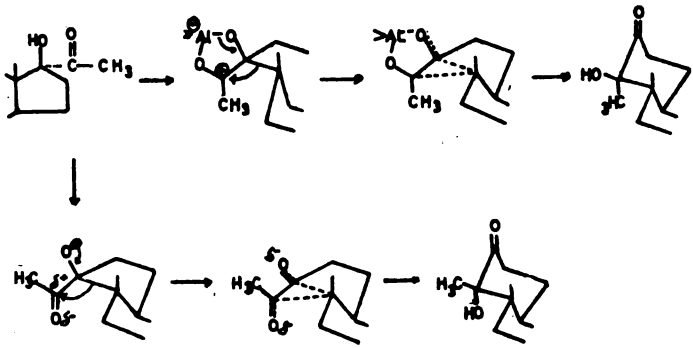


Fig. 3

The molecular ion peak, in the mass spectrum of substance (II), appears at *m/e* 334. Loss of one molecule of H_2O gives a distinct $M-H_2O$ peak at *m/e* 316. The IR spectrum of substance (II) showed an absorption band in the 1720 cm^{-1} region, characteristic for the stretching vibration of a C=O group in a six membered ring. In the NMR spectrum the signals for the protons of the angular methyl groups at C-18, C-19 and C-17a appear at δ 0.73, 0.80 and 1.35 ppm respectively.

The oxidation of the 3β-hydroxyl group to the corresponding ketone was accomplished under mild conditions by the dropwise addition of an aqueous solution of chromic acid (the Jones reagent) to an acetone solution of 3β,17aβ-dihydroxy--17aα-methyl-D-homo-androstan-5α-17-one (II). The progress of the oxidation was indicated by a colour change from the orange Cr^{VI} oxidant to the green colour of the hydrated chromium (III) ion product. The reaction was run at room temperature. Substance (III), 17aβ-hydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstane-5α-3,17--dione exhibited the following spectral characteristics: the mass spectrum shows a decrease by two mass units, compared to the substance (II). This decrease corresponds to the oxidation of the hydroxyl group. In the NMR spectrum the signal for the protons of the angular methyl groups at C-18, C-19 and C-17a, appear at δ 0.76, 1.01 and 1.35 ppm respectively.

Treatment of 3β,17β-pregnandiol-20-one (I) with 10% methanolic potassium hydroxyde gives in 80% yield the isomeric 3β,17aα-dihydroxy-17aβ--methyl-D-homo-androstan-5α-17-one (IV) as the only product of rearrangement (Fig. 2). Attack of the hydroxide ion leads to the formation of an intermediate in which the *trans* alignment of the oxygen functionality is favoured by charge--dipole repulsion (Fig. 3). In the mass spectrum of the substance (IV) the M^+ appears at *m/e* 334. The NMR spectrum of the substance (IV) was taken in pyridine-d. The signals of the protons for the angular methyl groups, at C-18, C-19 and C-17a, appear at δ 0.78, 0.82 and 1.48 ppm respectively. The acetate (V) was obtained in the usual manner (Ac_2O+Py). The mass spectrum of substance (V) showed an increase of molecular weight, compared to substance (IV), corresponding to the acetylated hydroxyl group. The M^+ appears at *m/e* 376. The IR spectrum of substance (V) showed absorption bands in the 1720 and 1705 cm^{-1}

Digitized by Google

region, characteristic for the C=O group in a six membered ring and the acetate C=O vibration. In the NMR spectrum the signals of the protons of the angular methyl groups, C-18, C-19 and C-17a appear at δ 0.70, 0.80 and 1.16 ppm respectively. The signal at δ 2.00 ppm corresponds to the protons from the acetoxy group.

Enlargement of the steroid D ring causes a change of environment of the angular methyl groups which is reflected in the position of signals in the NMR spectrum. The C-19 methyl group is „far" from the D ring and no difference is observed. Protons from teh C-18 methyl group in D-homo steroids are more shielded than in the normal series and the signal of these protons appears at higher field. The protons of the C-21 methyl group in the pregnane series are in the side chain and the signal is at low field, under the influence of the electronegative C=O group. In the D-homo steroids the former C-21 methyl group is now at position 17a and its signal appears at higher field.

EXPERIMENTAL

Melting points (uncorrected) were taken on a Büchi melting point apparatus. Infrared spectra were recorded (in KBr pellets) on a Perkin-Elmer spectrophotometer Model 337. NMR spectra were determined on a Varian A-60 spectrometer, using $CDCl_3$ and pyridine-d as solvents, with TMS as internal standard. Mass spectra were recorded on a Varian-MAT CH-5.

3β,17aβ-dihydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstan-5α-17-one (II)

A solution of 4 g of 3β,17β-pregnandiol-20-one (I) was passed down a column of 200 g of aluminium oxide (basic, activity I). The column was eluted with benzene and then with 1% ethanol in benzene. The first oily fraction was rejected and the next fractions after evaporation of the sovent and recrystallization from methanol afforded 2.8 g (70%) of 3β,17aβ-dihydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstan-5α-17-one. Substance (II) showed: m.p. 196°. IR ν_{max}: 3400, 2 980 and 1720 cm^{-1}. NMR ppm (δ): 0.73 3H s (C-18), 0.80 3H s (C-19), 1.35 3H s (C-17a). The mass spectrum of (II) showed the M^+ at *m/e* 334 (100%), 316 (50%), 214 (28%), 184 (25%). Anal. Calcd. for $C_{21}H_{34}O_3$: C, 75.45; H, 10.18; Found C, 75.60; H, 10.20.

17aβ-hydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstane-5α-3,17-dione (III)

2.8 g of 3β,17aβ-dihydroxy-17α-methyl-D-homo-androstane-5α-17-one (II) was dissolved in 150 ml of acetone. Jones reagent was added, dropwise until the colour was changed from the orange CrVI oxidant to the green colour of the hydrated chromium (III) ion product. The Reaction mixture was poured into 1.5 l of ice cold water. After filtration and recrystallization from ethyl acetate 2.2 g (79%) of substance (III), having m.p. 199° was obtained. IR ν_{max}: 3500, 2980 and 1720 cm^{-1}. NMR ppm (δ): 0.76 3H s (C-18), 1.01 3H s (C-19), 1.35 3H s (C-17a). The mass spectrum of substance (III) showed the M^+ at *m/e* 332 (100), 271 (19%) 244 (30%), 231 (36%). Anal. Calcd. for $C_{21}H_{32}O_3$: C, 75.90; H, 9.64. Found: C, 75.77; H, 9.57.

3β,17aα-dihydroxy-17aβ-methyl-D-homo-androstan-5α-17-one (IV)

1.5 g of 3β,17β-pregnandiol-20-one (I) dissolved in 75 ml of 10% methanolic potassium hydroxide. The solution was heated at reflux under nitrogen. The D-homo steroid precipitated almost immediately. After 15 min the reaction mixture was cooled and neutral zed with acetic acid. 10 ml of methanol was added and the solution was evaporated to dryness under reduced pressure. The resultant residue was slurried with water and collected by filtration and dried. Recrystallization from methanol afforded 1.2 g of 3β,17aα-dihydroxy-17aβ-methyl-D-homo-androstan-5α-17-one having m.p. 268°. IR ν_{max}: 3400, 2980 and 1720 cm^{-1}. NMR ppm (δ): 0.78 3H s (C-18), 0.82 3H s (C-19), 1.48 3H s (C-17a). The mass spectrum of substance (IV) showed the M^+ at *m/e* 334, 273 (15%), 215 (15%). Anal. Calcd. for $C_{21}H_{34}O_3$: C, 75.45; H, 10.17. Found C, 75.39; H, 10.31. Acetylation of (IV) in pyridine solution with Ac_2O gave 3β-acetoxy-17aα-hydroxy-17aβ-methyl-D-homo-androstan-5α-17-one (V) having m.p. NMR ppm (δ): 0.70 3H s (C-18), 0.80 3H s (C-19), 1.16 3H s (C-17a), 2.00 3H s (protons from acetoxy group). The mass spectrum of substance (V) showed the M^+ at *m/e* 376, 149 (40%), 145 (90%).

Digitized by Google

TABLE I

Substance	Chemical shifts, δ values C−18	C−19	C−17a (C−20)
3β,17β-pregnandiol-20-one (I)	0.80	0.93	2.26
3β,17aβ-dihydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstan-5α-17-one (II)	0.73	0.80	1.37
17aβ-hydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstane-5α-3,17-dione (III)			
3β,17α-dihydroxy-17aβ-methyl-D-homo-androstan-5α-17-one (IV)*	0.78	0.82	1.48
3β-acetoxy-17aα-hydroxy-17aβ-methyl-D-homo-androstan-5α-17-one (V)	0.70	0.80	1.16

* In pyridine-d

ИЗВОД

D-ХОМО СТЕРОИДИ. СИНТЕЗА 17aβ-ХИДРОКСИ-17aα-МЕТИЛ-D-ХОМО-АНДРОСТАН-5α-3,17-ДИОНА.

МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ, СУРЕН Ј. ХУСИНЕЦ, РАТКО М. ЈАНКОВ и МИРЈАНА БРАЛОВИЋ

Хемијски институт, Природно-математички факултет Универзитета у Београду, п.пр. 550, 11001 Београд, и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Хидратацијом 17α-етинил-5α-андростана добијен је 3β,17β-прегнандиол-20-он (I). Пропуштањем раствора супстанце (I) кроз колону базног алуминијумоксида добијен је у приносу од 70% D-хомо стероид, 3β,17aβ-дихидрокси-17aα-метил-D-хомо-андростан-5α-17-он (II). 3β-OH група оксидована је под благим условима Jones-овим реагенсом. Производ оксидације, 17aβ-хидрокси-17aα-метил-D-хомо-андростан-5α-3,17-дион (III) добијен је у приносу од 79%. У раније објављеним радовима супстанца (III) добијена је са својим 5β изомером. Изомери нису били раздвајани. Дејством метанолног раствора KOH на 3β,17β-пренандиол-20-он (I) синтетизован је 3β,17α-дихидрокси-17aβ-метил-D-хомо-андростан-5α-17-он (IV).

(Примљено 24. априла 1981)

REFERENCES

1. C. Monnert, G. Tchernatinsky, Q. Khoung-Huu, *Ann. Pharm. Franc.*, **28** (6), 443 (1970)
2. L. Ruzicka, H. F. Meldahl, *Helv. Chim. Acta*, **21**, 1760 (1938)
3. R. B. Turner, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3484, (1953)
4. N. L. Wendler, „*Molecular Rearrangements*", P. de Mayo, ed., Interscience Publishers, New York 1964, part 2, pp 1114−1121
5. H.E. Stavely, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 79 (1939)
6. M. W. Goldberg, R. Aescgbacher, E. Handger, *Helv. Chim. Acta*, **26**, 680 (1943).

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (8) 397—402 (1981)

GHDB-749

547.36:66.095.252

Original scientific paper

Dedicated to the memory of Professor Vukić M. Mićović

THE FORMATION OF CYCLIC ETHERS FROM OLEFINIC ALCOHOLS. VII[1]. THE OXIDATIVE CYCLIZATION OF 4-METHYL-4-PENTEN-1-OL BY MEANS OF LEAD TETRAACETATE*

MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ**, DRAGAN MARINKOVIĆ

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

and

STANIMIR KONSTANTINOVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, Svetozar Marković University, Kragujevac

(Received 15 April 1981)

When 4-methyl-4-penten-1-ol (I) was treated, under various reaction conditions, with lead tetraacetate, it underwent almost exclusively oxidative cyclization, affording a mixture of substituted five-membered and six-membered cyclic ethers (II and III, respectively), in which the six-membered tetrahydropyrane-type products (IIIa+IIIb) were always in large excess. In contrast to the results of the previously studied lead tetraacetate oxidations of 4-penten-1-ol, addition of an organic base, such as pyridine or 2,2'-bipyridine, to the reaction mixture of 4-methyl-4-penten-1-ol (I) and lead tetraacetate, had no significant effect on the total yield and ratio (II:III) of the cyclic ether products.

After 4-penten-1-ol[3,4], we have now studied the behaviour of 4-methyl-4-penten-1-ol (I) as substrate in the lead tetraacetate oxidations, performed under various reaction conditions, i.e. thermal and UV-photolytic using as solvent benzene or alcohol I, without additive or in the presence of an organic base (pyridine or 2,2'-bipyridine)*. The products obtained in these reactions are shown in Scheme 1, and the quantitative results are given in the Table. These results can be summarized as follows.

— In all runs the sole detectable products were the cyclic ethers of the five-membered tetrahydrofuran-type (II) and the six-membered tetrahydropyrane-type (III), while compounds usually also formed (and isolated) in similar lead tetraacetate reactions (e.g. of 4-penten-1-ol)[8], such as unreacted alcohol, its acetate ester, aldehyde of starting alcohol, etc., were not present or present only in trace amounts.

---

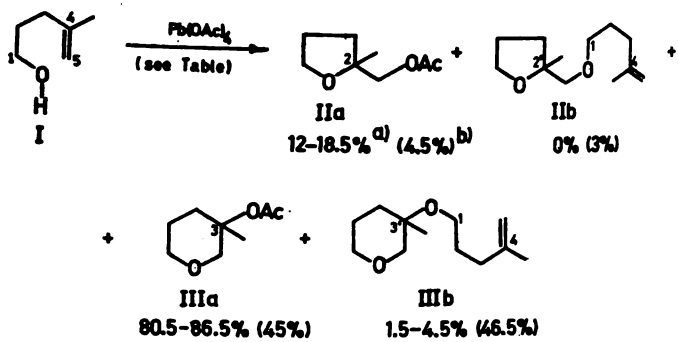
* Communication 44 on „Reactions with lead tetraacetate". For paper 43 see reference 2.

** Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

* These investigations of the lead tetraacetate oxidations of unsaturated alcohols are part of a more general research project involving intramolecular ring closure reactions of alkenols by means of various reagents[1,3–5].

Digitized by Google

— In all runs six-membered ring formation (leading to III) was considerably preferred to five-membered ring closure (to II), whereby the ratio II : III



a) In benzene as solvent;
b) (in alcohol I as solvent)

Scheme 1

did not depend appreciably on reaction conditions and amounted to about 15 : 85, this being true even when an organic base (pyridine or 2,2'-bipyridine) was added

TABLE

Distribution of cyclization ether products II and III (Scheme 1) obtained in the lead tetraacetate (LTA) oxidations of 4-methyl-4-penten-1-ol (I) under various conditions

Run	Reaction conditions[a] Molar ratio I/LTA/benzene/base	Temp. (°C)	Time (min.)	Yields[b] (in %) and ratios of cyclic ether products IIa	IIb	IIIa	IIIb	II/III
1	1 : 1 : 25: 0	80	135	13.5	-	85	1.5	13.5:86.5
2	1 : 1.5:200: 0	20, hν-UV	150	16.5	-	81	2.5	16.5:83.5
3	5 : 1 : 0: 0	0–5	5	4.5	3	45	46.5	8 :92
4	1 : 1 : 20: 8 (pyridine)	80	15	14.5	-	82.5	3	14.5:85.5
5	1 : 1 : 20:16 (pyridine)	80	1-2	15	-	80.5	4.5	15 :85
6	1 : 1.5:200: 1.5 (pyridine)	20, hν-UV	180	18.5	-	81.5	-	18.5:81.5
7	1 : 1 : 20: 2 (2,2'-bipyridine)	80	5	14.5	-	84	1.5	14.5:85.5
8	1 : 1 : 20: 8 (2,2'-bipyridine)	80	5	12	-	86.5	1.5	12 :88

a) Runs 1, 2 and 4–8 were carried out (until disappearance of Pb^{IV}) with 0.01 mol of alcohol I and amounts of LTA and benzene corresponding to the molar ratios given in the Table; run 3 was performed with 0.05 mol of I.

b) Yields were calculated from analytical gas chromatograms, and are based on the non-excess component.

Digitized by Google

to the reaction mixture of I and lead tetraacetate in benzene (runs 4–8)*. In none of the examined reactions could phenyl containing cyclic ethers be detected.

In contrast to these results, in the previously studied lead tetraacetate oxidations of 4-penten-1-ol it was found that the ratio of five-membered to six-membered cyclic ether products depended markedly on the reaction conditions used, and was approximately 40 : 60, i.e. in favour of the six-membered ring ethers, when the reaction was carried out in benzene alone or in starting alcohol (as solvent)[3], but changed dramatically to about 97–98:3–2 when pyridine was used as additive, i.e. in the presence of this organic base the five-membered tetrahydrofurane-type ethers were now formed in large excess[3]. Furthermore, in these lead tetraacetate oxidations of 4-penten-1-ol in the presence of pyridine (and also in the UV-photolytic reaction) the phenyl containing 2-benzyltetrahydrofuran was also formed (indicating reaction of intermediate(s) with solvent-benzene)[3].

— When the lead tetraacetate oxidation of 4-methyl-4-penten-1-ol (I) was performed in the absence of benzene, i.e. using alcohol (I) in excess and therefore as solvent (run 3), the reaction was fast and exothermic, proceeding at 0–5°, to give a quantitative yield of cyclization ether products, the II : III ratio (8 : 92) of which was similar (although slightly more in favour of the six-membered ring ethers III) to that observed in the lead tetraacetate oxidations of I in benzene (see for example run 1). However, in this case (run 3), the yield of the six-membered 1-(3'-methyltetrahydro-2*H*-pyran-3'-yloxy)-4-methyl-4-pentene (IIIb), which was low (1.5–4.5%) in the reactions performed in benzene, increased to over 46% (and that of the acetoxy ether IIIa decreased correspondingly), and a small amount (about 3%) of the five-membered 1-(2'-methyltetrahydrofurfuryloxy)-4-methyl-4-pentene (IIb), which was not detected in other runs, could also be isolated (run 3). These results, concerning the structures of the cyclic ethers formed in run 3, are in general accordance with those obtained, under similar conditions, in the lead tetraacetate oxidation of 4-penten-1-ol, described previously[3,4].

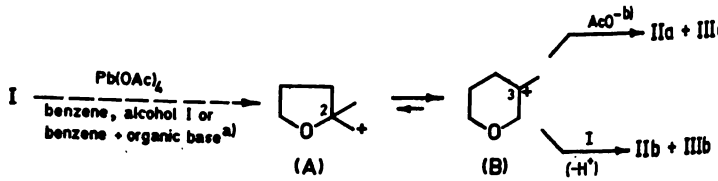
At this stage of our studies of the lead tetraacetate oxidative cyclizations of alkenols, it is not possible to decide definitely between several possible mechanistic pathways, discussed previously[3,4,6]. However, on the basis of the above described results concerning 4-methyl-4-penten-1-ol (I) and those obtained earlier with 4-penten-1-ol[3,4], it is reasonable to assume that in the case of 4-methyl-4-penten-1-ol (I), and in contrast to 4-penten-1-ol, both the lead tetraacetate reactions carried out in benzene alone, i.e. without additive (and probably in alcohol I as solvent) and those performed in benzene in the presence of pyridine or 2,2'-bipyridine, follow the same reaction course (probably as the consequence of the presence of a methyl group at one of the olefinic carbon atoms), and at some stage involve equilibrating isomerization between the primary five-membered 2-methyltetrahydrofurfuryl cation (A) and the considerably more stable tertiary six-membered 3-methyltetrahydro-2*H*-pyran-3-yl cation (B) (Scheme 2), these two intermediate carbenium ions finally affording the respective cyclization ether products II and III (a and b).

It should be noted that when 4-methyl-4-penten-1-ol (I) was treated with aqueous sulphuric acid (acid-catalysed reaction)[5a] or with mercuric acetate followed by sodium borohydride (oxymercuration-demercuration reaction)[1], it underwent

* A slight increase in yield of the five-membered 2-methyltetrahydrofurfuryl acetate (IIa) was observed in the UV-photolytic reactions (runs 2 and 6).

Digitized by Google

cyclization to give exclusively the corresponding five-membered ring ether, i.e. 2,2-dimethyltetrahydrofuran. These results, which are quite different from those obtained in the above-described lead tetraacetate oxidations of 4-methyl-4-penten-



a) Pyridine or 2,2'-bipyridine;
b) Derived from AcOH, $Pb(OAc)_4$, $Pb(OAc)_3^-$, etc.

Scheme 2

-1-ol (I) (see Table), were satisfactorily explained in terms of initial intermolecular addition of the reagent to the olefinic double bond of the starting unsaturated alcohol (I), followed by intramolecular alkoxylation[1,5a].

Acknowledgement. The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Research Fund for financial support.

EXPERIMENTAL*

Instruments and techniques used for analytical and preparative gas chromatography, fractional distillation and for recording spectral (IR, ^{1}H-NMR and mass) data were the same as those described previously[7].

Reactant and products

The substrate alcohol *4-methyl-4-penten-1-ol* (I) (b.p. 60° at 17 mbar) was prepared in 51% overall yield by alkylation of diethyl malonate with 1-chloro-2-methyl-2-propene in the usual way, decarboxylation of the diester formed by the DMSO-NaCl general procedure[8], and reduction of the resulting ethyl ester of 4-methyl-4-pentenoic acid by lithium aluminium hydride in diethyl ether. IR (neat): ν_{max} = 3345, 3095, 2995, 2960, 2900, 1660, 1460, 1385, 1165, 1067, 1040, 1000, 970, 910, 890, 565, 545 cm^{-1}; NMR (CCl_4): δ = 1.45–2.25 (4H, at C(2) and C(3), *m*), 1.70 (3H, CH_3–C=, broad *s*, $W_{1/2}$ = 3 Hz), 3.52 (2H, at C(1), *t*, J = 6 Hz), 4.65 (2H, CH_2=C, broad *s*, $W_{1/2}$ = 3.5 Hz).

Cyclic ether products (Scheme 1) were characterized and identified on the basis of spectral data.

2-Methyltetrahydrofurfuryl acetate (IIa). – IR (CCl_4): ν_{max} = 2985, 2895, 1750, 1460, 1390, 1375, 1240, 1110, 1050, 865 cm^{-1}; NMR (CCl_3): δ = 1.18 (3H, CH_3–C(2)–O, *s*), 1.40–2.05 (4H, at C(3) and C(4), *m*), 2.00 (3H, CH_3COO, *s*), 3.75 (2H, at C(5), *t*, J = 6 Hz), 3.83 (2H, OCO–CH_2–C(2), *s*).

1-(2'-Methyltetrahydrofurfuryloxy)-4-methyl-4-pentene (IIb)**. – IR (CCl_4): ν_{max} = 3075, 2940, 2865, 1650, 1445, 1375, 1112, 997, 894, 867 cm^{-1}; NMR (CCl_4): δ = 1.13 (3H, CH_3–C(2')–O, *s*), 1.35–2.30 (8H, at C(2), C(3), C(3') and C(4'), *m*), 1.74 (3H, CH_3–C=, *s*), 3.20

* Spectral measurements were performed in the Laboratories for Instrumental Analysis (directed by Prof. D. Jeremić). All compounds analysed gave satisfactory percentage values for C and H, and had correct spectral characteristics.

** In compounds IIb and IIIb, ordinary numbering (1, 2... 5) refers to the open-chain, i.e. 4-methyl-4-penten-1-yl moiety, while numbers with a dash (1', 2', 3'...) refer to the atoms in the ether ring (see Scheme 1).

Digitized by Google

(2H, O−CH_2−C(2')−O, *s*), 3.43 (2H, at C(1), *t*, J=6 Hz), 3.78 (2H, at C(5'), *t*, J=6 Hz), 4.68 (2H, CH_2=C, broad *s*, $W_{1/2}\approx 4$ Hz); mass: $m/e=M^+$ 198 (0.8%), 99 (25%), 85 (100%), 83 (13.5%), 82 (12.8%), 67 (12.8%), 57 (10.1%), 55 (23%), 43 (50.7%), 41 (14.8%).

3-Methyltetrahydro-2H-pyran-3-yl acetate (IIIa). − IR (CCl_4): ν_{max}=2935, 2860, 1740, 1470, 1445, 1370, 1250, 1208, 1190, 1173, 1138, 1107, 1052, 1037, 1020, 985, 960, 950, 902, 878, 857, 617, 578 cm^{-1}; NMR (CCl_4): δ=1.40 (3H, CH_3−C(3), *s*), 1.45−2.15 (4H, at C(4) and C(5), *m*), 1.95 (3H, CH_3COO, *s*), 3.25 (1H, axial-H at C(2), *d*, J_{gem}=12 Hz), 3.32−3.70 (2H, at C(6), *m*), 3.87 (1H, equatorial-H at C(2), $d\times d$, J_{gem}=12 Hz, $^4J\approx 2$ Hz).

1-(3'-Methyltetrahydro-2H-pyran-3'-yloxy)-4-methyl-4-pentene (IIIb)*. − IR (CCl_4): ν_{max}=2945, 2850, 1650, 1445, 1370, 1300, 1283, 1245, 1190, 1170, 1130, 1100, 1045, 1030, 975, 922, 890, 865, 695, 605 cm^{-1}; NMR (CCl_4): δ=1.08 (3H, CH_3−C(3')−0, *s*), 1.25−2.25 (8H, at C(2), C(3), C(4') and C(5'), *m*), 1.71 (3H, CH_3−C(4)=, *s*), 3.0−3.7 (4H, at C(2') and C(6'), *m*), 3.50 (2H, at C(1), *t*, J=5 Hz), 4.65 (2H, CH_2=C(4), *m*, $W_{1/2}\approx 3.5$ Hz); mass: $m/e=M^+$ 198 (1%), 112 (10.1%), 99 (42.6%), 98 (10.6%), 85 (65.4%), 83 (45.2%), 82 (38.3%), 71 (16%), 69 (18.1%), 67 (25.5%), 57 (26.6%), 56 (10.6%), 55 (64.9%), 53 (10.6%), 43 (100%), 42 (18.1%), 41 (62.8%), 39 (25.5%).

Lead tetraacetate reactions

The thermal and UV-photolytic oxidations of 4-methyl-4-penten-1-ol (I) with lead tetraacetate or lead tetraacetate/additive (i.e. dry pyridine or 2,2'-bipyridine) were performed (until disappearance of tetravalent lead) according to known procedures[3,7,9], with the amounts and relative proportions of reactants and solvent (benzene or alcohol I) and general reaction conditions given in the Table. After the usual work-up (when pyridine or 2,2'-bipyridine were used as additive, the filtered reaction mixture was first washed with water and dilute HCl)[3,7,9], the reaction products were separated and analysed (isolated when necessary) by gas chromatography, using different columns (Carbowax 20M or Silicone GE XE-60 adsorbed on Chromosorb P or W). The reaction products were identified and characterized on the basis of their relative gas chromatographic retention times, and IR ^{1}H-NMR and mass spectral data. The Table shows the distribution of these products (cyclic ethers) in various runs.

ИЗВОД

СТВАРАЊЕ ЦИКЛИЧНИХ ЕТАРА ИЗ ОЛЕФИНСКИХ АЛКОХОЛА. VII. ОКСИДАТИВНА ЦИКЛИЗАЦИЈА 4-МЕТИЛ-4-ПЕНТЕН-1-ОЛА ПОМОЋУ ОЛОВО-ТЕТРААЦЕТАТА

МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ, ДРАГАН МАРИНКОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

и

СТАНИМИР КОНСТАНТИНОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета „Свети Марко" у Крагујевцу

Када се на 4-метил-4-пентен-1-ол (I), под различитим реакционим условима, дејствује олово-тетраацетатом, врши се, скоро потпуно, оксидативна циклизација, при чему се добива смеса супституисаних петочланих и шесточланих цикличних етара (II односно III), у којој увек знатно преовлађују шесточлани тетрахидропиранси деривати (IIIa + IIIb). За разлику од раније проучаваних олово-тетраацетатних оксидација 4-пентен-1-ола, додатак органских база, као што су пиридин или 2,2'дипиридил, реакционој смеси 4-метил-4-пентен-1-ола (I) и олово-тетраацетата, нема битног утицаја на укупан принос нити на однос (II:III) цикличних етарских производа.

(Примљено 15. априла 1981)

* See preceding footnote.

Digitized by Google

REFERENCES

1. Part VI: M. Lj. Mihailović, D. Marinković, N. Orbović, S. Gojković, S. Konstantinović, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **45**, 497 (1980)
2. M. Lj. Mihailović, V. Andrejević, A. V. Teodorović, *Ibid.*, **45**, 327 (1980)
3. M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, J. Stanković, S. Djokić-Mazinjanin, D. Marinković, S. Konstantinović, *Ibid.*, **43**, 69 (1978), and references therein
4. (a) M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, J. Stanković, N. Pavlović, S. Konstantinović, S. Djokić-Mazinjanin, *Helv. Chim. Acta*, **56**, 3056 (1973); (b) M. Lj. Mihailović, *Lectures Heterocyc. Chem.* **4**, S-111 (1976) (Supplementary issue of the *J. Heterocycl. Chem.*, **13** (1976))
5. (a) M. Lj. Mihailović, N. Orbović, D. Marinković, S. Konstantinović, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **44**, 597 (1979); (b) M. Lj. Mihailović, N. Pavlović, S. Gojković, *Ibid.*, **40**, 309 (1975); (c) M. Lj. Mihailović, J. Stanković, Ž. Čeković, S. Konstantinović, S. Djokić-Mazinjanin, *Ibid.*, **40**, 291 (1975)
6. M. P. Bertrand, J. M. Surzur, M. Boyer, M. Lj. Mihailović, *Tetrahedron*, **35**, 1365 (1979)
7. M. Lj. Mihailović, J. Bošnjak, Ž. Čeković, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 1015 (1974), and references therein.
8. A. P. Krapcho, A. J. Lovey, *Tetrahedron Letters*, 957 (1973)
9. M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, *Synthesis*, 209 (1970), and references therein

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (8) 403—410 (1981)

GHDB-750

66.062.786:547.84

Original scientific paper

MASS SPECTRA OF CYCLIC ACETALS. III*. FRAGMENTATION OF DIASTEREOMERIC 2-PHENYL-5-HYDROXY-1,3-DIOXANS AND THE CORRESPONDING ACETATES UNDER ELECTRON IMPACT

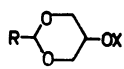
DRAGOSLAV JEREMIĆ, VLATKA VAJS, ZORICA JOVIČIĆ, PREDRAG RAJKOVIĆ and SLOBODAN MILOSAVLJEVIĆ

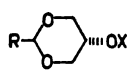
Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, Studentski trg 16, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

(Received 29 April 1981)

The behaviour under electron impact of diastereomeric 2-phenyl-5-hydroxy-1,3-dioxans and their acetates is reported. The mass spectra of 2-phenyl-5-hydroxy-1,3-dioxans, similarly to the previously studied 2-*n*-alkyl-5-hydroxy-analogues, exhibited no stereochemical features. At the same time, in the corresponding diastereomeric acetates, the elimination of acetic acid from the molecular ion of the *trans*-isomer was found to occur to a greater extent than in the *cis*-isomer. Deuterium labelling showed that the elimination of acetic acid involved mainly the benzylic (C-2) hydrogen (*i.e.* 1,4-elimination), both from the *trans*- and *cis*-isomers. Whereas in the *trans*-isomer, the access of the benzylic hydrogen to the acetoxy group is enabled via a boat conformation, in the case of the *cis*-isomer this is not possible without a ring opening.

As it was demonstrated by specific deuteration, the hydrogen lost with acetic acid from the molecular ion of epimeric 2-*n*-alkyl-5-acetoxy-1,3-dioxans (2) under electron impact, originates almost exclusively from C-4 (and C-6) positions[1]. The stereospecificity which accompanies this process, *i.e.* the preferential loss of acetic acid from the molecular ion of the *trans*-acetates, was rationalized in terms of the McLafferty rearrangement occurring from the most stable chair conformations (Scheme 6, R = Et and *n*-Pr). At the same time the electron impact spectra of the corresponding diastereomeric alcohols (1) exhibited no stereospecificity at all, which is due to the absence of any fragmentation initiated by the hydroxyl group (*e.g.* the elimination of water).





			R	X
1c	1t	ref. (1)	Et	H
			n-Pr	H
2c	2t	ref. (1)	Et	Ac
			n-Pr	Ac
3c	3t		Ph	H
4c	4t		Ph	Ac

Scheme 1

* For part II see ref. 1.

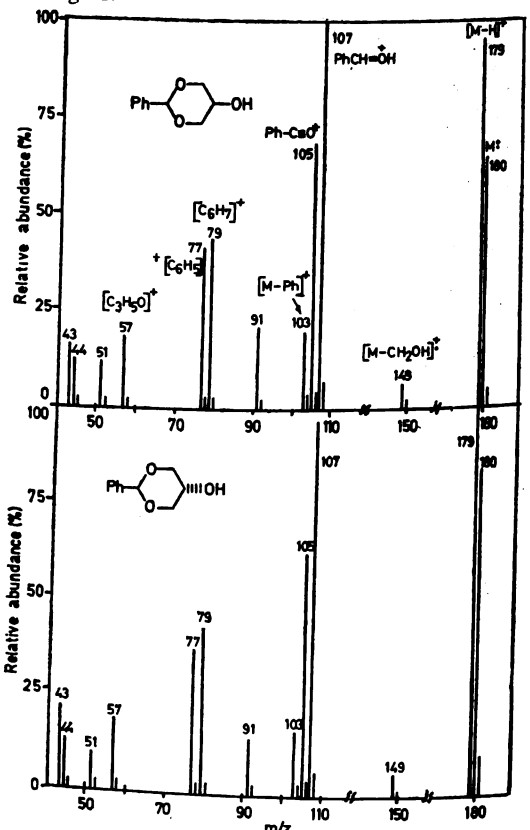
Digitized by Google

In order to activate the C-2 hydrogen and thus induce the possible regio- and stereoselective processes under electron impact, such as 1,4-elimination of water and acetic acid in 5-hydroxy- and 5-acetoxy-1,3-dioxans respectively, we synthesized epimeric 2-phenyl-5-hydroxy-1,3-dioxans (**3***c* and **3***t*) as well as their acetates (**4***c* and **4***t*) (Scheme 1). The specifically labelled derivatives of **3** and **4** (i.e. 2,2,6,6-$^2H_4$) were also prepared.

It should be noted that an analogous replacement of 4-alkyl substituent with the phenyl group in various cyclohexanoic derivatives (*e.g.* cyclohexanols, their acetates and methyl ethers) had a great effect on the mechanism of the elimination processes (*i.e.* M-H_2O, M-CH_3OH and M-CH_3COOH), enhancing their regio- and stereoselectivity.[2]

2-Phenyl-5-hydroxy-1,3-dioxan (**3**)

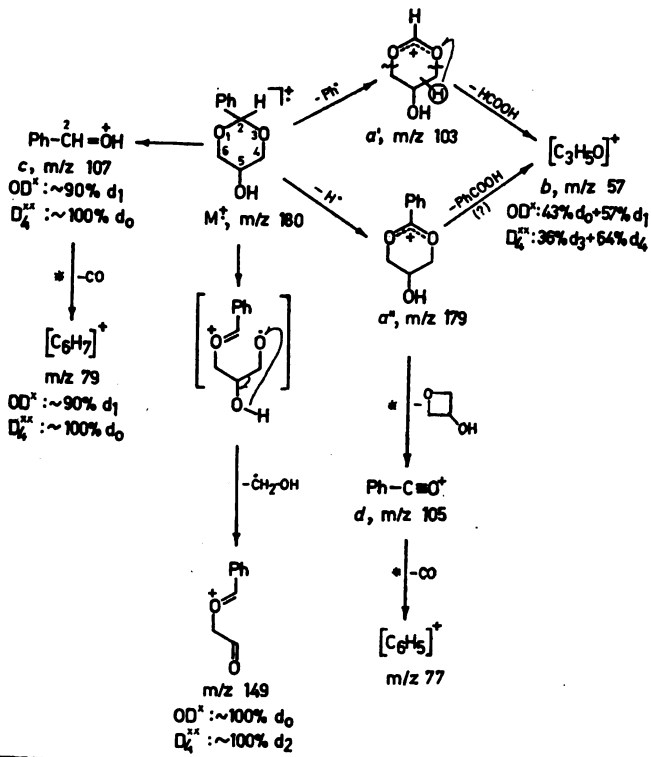
The electron impact (70 eV) spectra of epimeric hydroxy acetals **3***c* and **3***t* are shown in Fig. 1.



Electron impact spectra of epimeric 2-phenyl-5-hydroxy--1,3-dioxans

Digitized by Google

Contrary to the 2-*n*-alkyl-analogues (**1***c* and **1***t*), compounds **3***c* and **3***t* exhibited pronounced molecular ions. As it was expected, the introduction of the 2-phenyl group has made processes involving cleavage of benzylic bonds (Scheme 2, $M^{+\cdot} \xrightarrow{-H\cdot} a'' \rightarrow d \rightarrow C_6H_5^+$ and $M^{+\cdot} \rightarrow c \xrightarrow{-CO} C_6H_7^+$) more favourable than those starting with cleavage of the Ph-C bond (Scheme 2, $M^{+\cdot} \xrightarrow{-Ph\cdot} a' \rightarrow b$). However, in the electron impact spectra of the previously studied 2-*n*-alkyl-analogues the loss of the 2-alkyl group followed by the expulsion of HCOOH to give *b* was a major process.



* OD = 2-phenyl-5-O^{2}H-1,3-dioxan

** D_4 = 2-phenyl-5-hydroxy-1,3-dioxan-4,4,6,6-$^2H_4$

Scheme 2

Deuterium labelling has shown the mechanism concerning formation of *b* and *c* to be identical with this assumed for the 2-*n*-alkyl-analogues. Thus, whereas *b* is obtained via a process involving non-specific migration of hydrogen (from C-4, C-5 and OH), the fragment ion *c* contains almost exclusively hydrogen from the hydroxyl group (shown also by deuteration of the OH group, which was carried out in the ionic source by coinjecting D_2O/**3**, ca. 1/1)[3]. Moreover, analogously

Digitized by Google

to the oxonium $(M-H^{\bullet})^{+}$ ion obtained from the molecular ion of benzyl alcohol, *c* eliminates CO giving rise to abundant *m/z* 79 $(C_6H_7)^{+}$.

The relatively small differences, observed between the electron impact spectra of epimers **3***c* and **3***t*, *i.e.* different abundances of the molecular ions ($\%\Sigma_{40}M_{trans}/\%\ \Sigma_{40}M_{cis} = 1.3$), could not be utilized for configurational assignment. As in the previuos case[1], the fragmentation initiated by the hydroxyl was completely absent.

2-Phenyl-5-acetoxy-1,3-dioxan (**4**)

The epimeric 2-phenyl-5-acetoxy-1,3-dioxans (**4***c* and **4***t*) exhibited, similarly to the related 2-*n*-alkyl-analogues[1], a base peak at *m/z* 43 ($CH_3C{\equiv}O^{+}$) typical for the acetates (Fig. 2). The main fragmentation pattern, apart from the peak

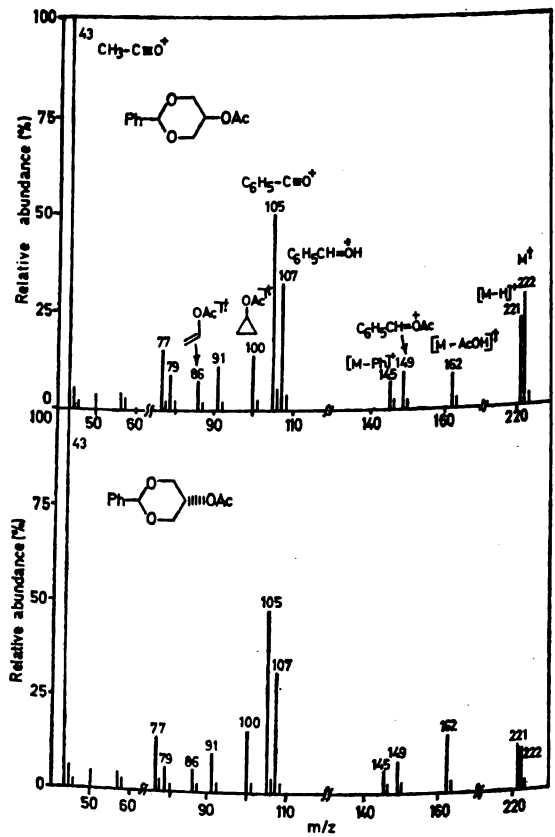
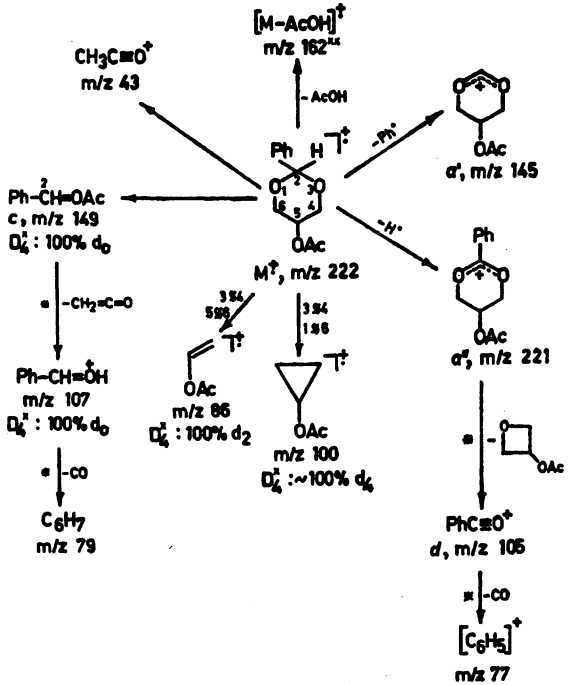


Fig. 2. Electron impact spectra of epimeric 2-phenyl-5-acetoxy--1,3-dioxans

Digitized by Google

intensities (due to the influence of the phenyl group), corresponds also to this of the 2-*n*-alkyl analogues (Scheme 3).



x D_4 = 2-phenyl-5-acetoxy-1,3-dioxan-4,4,6,6-$^2H_4$

xx The ratio $\frac{[M-AcOH]^+}{[M-AcOD]^+}$ in D_4 derivatives is shown in Table

Scheme 3

As it was shown by deuteration of C-4 and C-6, the introduction of the 2-phenyl substituent had a considerable effect on the regioselectivity of the elimination of acetic acid in both epimers. Thus, contrary to the situation encountered with 2-*n*-alkyl-analogues in which $[M-AcOH]^+$ was formed exclusively via 1,2-elimination[1], epimers **4***c* and **4***t* eliminate acetic acid mostly via the mechanism involving transfer of the benzylic (C-2) hydrogen, *i.e.* 1,4-elimination (Table).

As far as the *trans*-isomer is concerned, the predominance of the 1,4-process is quite expected, since it can occur via a boat-like transition state (Scheme 4). This fits to the previuos observations (Sharvit and Mandelbaum)[2c], regarding the $[M-AcOH]^+$ ion in various 4-arylcyclohexyl acetates.

Digitized by Google

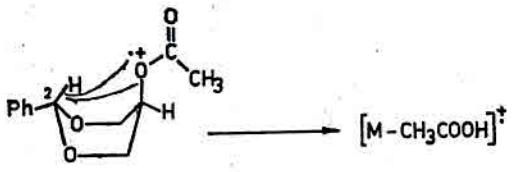
TABLE. Abundance data for the $[M-AcOH]^{+\cdot}$ *ions in* **4***c and* **4***t*

	$\%\Sigma_{40}[M-AcOH]^{+\cdot}$	$\frac{[M-AcOH]^{+\cdot}}{[M]^{+\cdot}}$	*trans* [a] / *cis*	$\frac{[M-AcOH]^{+\cdot}}{[M-AcOD]^{+\cdot}}$ [b]
cis (**4***c*)	2.7	0.3	5	8
trans (**4***t*)	5.4	1.5		12

a)

$$\left\{\frac{[M-AcOH]^{+\cdot}}{[M]^{+\cdot}}\right\}_{trans} \Big/ \left\{\frac{[M-AcOH]^{+\cdot}}{[M]^{+\cdot}}\right\}_{cis}$$

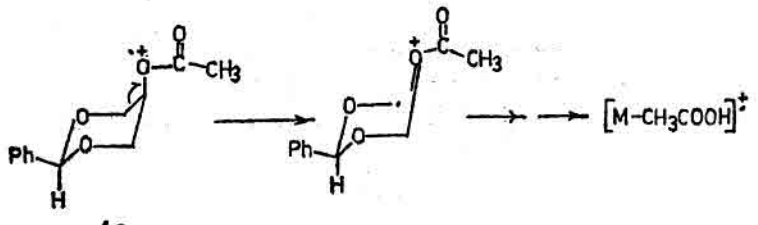
b) Obtained from the spectra of 4,4,6,6-$^2H_4$-derivatives of **4***c* and **4***t* (corresponds approximately* to the ratio 1,4-elimination/1,4-elimination).



4*t*

Scheme 4

The considerable involvement of the 1,4-elimination in the *cis*-isomer could be only explained by a ring opening (Scheme 5).



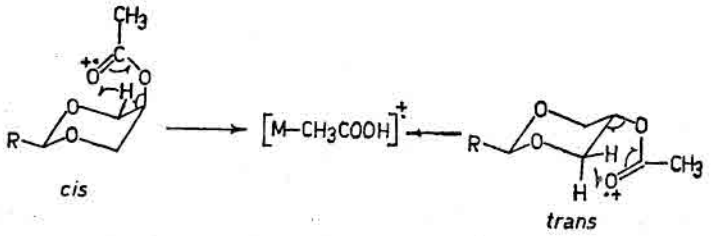
4*c*

Scheme 5

The much bigger participation of the ring cleavage in **4***c* than in the related *cis*-4-phenylcyclohexyl acetate[2c] could be rationalized by the more facile cleavage of the C(4)-C(5) bond in the 1,3-dioxan ring, which is due to the presence of the ethereal C(4)-O(3) bond.

The minor fraction of the $[M-AcOH]^{+\cdot}$ ion, as it was demonstrated by the deuteration of C-4 and C-6 (Table), is formed in both epimers via the 1,2--elimination (*i.e.* the McLafferty rearrangement, Scheme 6).

* The approximation is due to neglecting of the isotope effect



Scheme 6

Obviously, the stereospecificity observed in the process leading to the $[M-AcOH]^+$ (*i.e. trans/cis*=5, Table) is greatly affected by the ring opening (Scheme 5)

EXPERIMENTAL

Mass spectrometric measurements: A Varian-Atlas MAT CH-5 single focusing mass spectrometer. The samples were introduced as solids directly into the ion source (150°) using a direct introducing probe (50–70°). *^{1}H NMR spectra*: A Varian A-60A (60 MHz) NMR spectrometer.

2-Phenyl-5-hydroxy-1,3-dioxan (**3**). – The epimeric hydroxy-acetals **3***c* and **3***t* were prepared by an acid catalysed condensation of glycerol with benzaldehyde, using the procedure described previously.[4] The epimers were separated using a combination of aluminiumoxide column chromatography and crystallization (from petrol ether – benzene)[4], and characterized by a comparison of the melting points and ^{1}H NMR data to the published ones.[4,5]

2-Phenyl-5-hydroxy-1,3-dioxan-4,4,6,6-$^2H_4$. – Tetradeuterio derivatives of 3*c* and 3*t* were prepared, starting with glycerol-1,1,3,3-$^2H_4$ (synthesized by the previously described procedure)[1], using the standard procedure.[4] The product contained ≥95% of tetradeuterio derivatives.

2-Phenyl-5-acetoxy-1,3-dioxan (**4**) and its *4,4,6,6-$^2H_4$-analogues*. – Acetylation of **4**, as well as the corresponding 4,4,6,6-$^2H_4$-derivatives using a standard procedure (*i.e.* Hydroxy-compound + acetic acid anhydride/anhydrous pyridine), followed by a separation of the epimers (using a fractional crystallization)[4], afforded acetoxy-acetals **4***c* and **4***t*, and their labelled analogues.

Acknowledgement. The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support.

ИЗВОД

МАСЕНИ СПЕКТРИ ЦИКЛИЧНИХ АЦЕТАЛА. III. ФРАГМЕНТАЦИЈА СТЕРЕОИЗОМЕРНИХ 2-ФЕНИЛ-5-ХИДРОКСИ-1,3-ДИОКСАНА И ОДГОВАРАЈУЋИХ АЦЕТАТА ИЗАЗВАНА СУДАРОМ СА ЕЛЕКТРОНОМ

ДРАГОСЛАВ ЈЕРЕМИЋ, ВЛАТКА ВАЈС, ЗОРИЦА ЈОВИЧИЋ, ПРЕДРАГ РАЈКОВИЋ и СЛОБОДАН МИЛОСАВЉЕВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Испитивано је понашање стереоизомерних 2-фенил-5-хидрокси-1,3-диоксана и њихових ацетата у масеном спектрометру под условима јонизације изазване сударом са електроном. Слично раније проучаваним 2-*n*-алкил-5-хидрокси-1,3-диоксанима, ни у масеним спектрима 2-фенил-5-хидрокси-1,3-диоксана не постоје значајније стереохемијске карактеристике. Супротно томе, нађено је да се код испитиваних 2-фенил-5-ацетокси-деривата елиминација сирћетне киселине из молекулског јона одвија у већој мери код *транс*-изомера. Специфично обележавање деутеријумом показало је да водоник који одлази са сирћетном киселином потиче у највећој мери са бензилног угљеника (C-2) код оба епимера, што одговара 1,4-елиминацији. Док је код *транс*-изомера прилаз C-2 водоника ацетокси групи могућ у конформацији лађе, код *цис*-изомера ово је могуће само уз претходно отварање прстена.

(Примљено 29. априла 1981)

REFERENCES

1. D. Jeremić, V. Vajs, P. Rajković, S. Milosavljević, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **46**, 1 (1981)
2. a) J. Sharvit, A. Mandelbaum, *Tetrahedron*, **44**, 1007 (1977); b) M. Weissdorf, J. Sharvit, A. Mandelbaum, *Org. Mass Spectrom.*, **13**, 155 (1978); c) J. Sharvit, A. Mandelbaum, *Ibid.*, **13**, 303 (1978); d) J. Sharvit, A. Mandelbaum, *Ibid.*, ,**13** 544 (1978)
3. A. G. Yurchenko, N. L. Dovgan, O. S. Chizov, N. F. Karpenko, A. Y. Podel'ko, *Ibid.*, **12**, 98 (1977)
4. N. Bagget, J. S. Brimacombe, A. B. Foster, M. Stacey, D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, 2574 (1960)
5. N. Bagget, B. Dobinson, A. B. Foster, J. Homer, L. F. Thomas, *Chem. Ind. (London)*, 106 (1961).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (8) 411—415 (1981)

GHDB-751

547.52:513.83

Original scientific paper

TOPOLOGICAL PROPERTIES OF BENZENOID SYSTEMS. VI. ON KEKULÉ STRUCTURE COUNT

IVAN GUTMAN

Faculty of Science, University of Kragujevac, P.O. Box 60, YU-34001 Kragujevac

(Received 28 April 1981)

Three novel relations for the number of Kekulé structures of benzenoid molecules are derived, eqs. (9), (10) and (11). A necessary and sufficient condition for the existence of Kekulé structures is formulated.

Benzenoid conjugated molecules possess a variety of interesting topological properties, which are the topic of numerous quantum chemical examinations; for some recent work in this field see the papers 1—3 and the references cited therein. The enumeration of Kekulé structures in benzenoid systems (which is a rather difficult task) was considered by many researchers[2–8]. Nevertheless, two fundamental problems in this field are not yet satisfactorily solved. Namely it is not known

(a) which topological conditions must a benzenoid molecule fulfil in order to possess Kekulé structures, and

(b) how to enumerate the Kekulé structures in very large (but arbitrary) systems.

Note that both the questions (a) and (b) have elegant, simple and long-known solutions[4] in the case of cata-condensed, but not in the case of peri-condensed benzenoid systems.

The Kekulé structure count in an arbitrary conjugated system C can be recursively evaluated by means of the formula (1). (The meaning of the symbols in eq. (1) will be explained later.)

$$K(G)=K(G-e_{rs})+K(G-v_r-v_s) \qquad (1)$$

Eq. (1) provides a general recursive method for counting the Kekulé structures in benzenoid molecules[7]. However, the counting procedure based on eq. (1) requires the consideration of $2^{c(G)}$ subgraphs, where $c(G)$ is the cyclomatic number of the graph G. Thus in the case of large polycyclic benzenoid systems the use of eq. (1) becomes extremely tedious and is of minor practical value.

In the present paper we offer some novel identities for the Kekulé structure count of benzenoid molecules. In particular we shall determine necessary and sufficient topological conditions for the existence of Kekulé structures and thus partially answer to the question (a).

We shall use the following notation and terminology. The molecular graph of a benzenoid system will be denoted by G. Its vertices are labelled by $v_1, v_2, \ldots, v_n$. The edge connecting the vertices v_r and v_s is labelled by e_{rs}. If G has n vertices and m edges, then its cyclomatic number $c(G)=m-n+1$ equals to the number of six-membered rings in G.

Let C denote a cycle of the graph G and let its size be $|C|$. Then the subgraph $G-C$ is obtained by deleting all the vertices of C from G. More details on the subgraphs $G-C$ and an illustrative example can be found elsewhere[9].

AN IDENTITY OF COULSON AND LONGUET-HIGGINS

In the classical paper[10] of Coulson and Longuet-Higgins the following two relations (namely eqs. (56) and (78)) have been derived.

$$\Delta\Delta_{rs,tu}=\Delta_{r,t}\,\Delta_{s,u}-\Delta_{r,u}\,\Delta_{s,t} \tag{2}$$

and

$$\Delta_{r,s}=(-)^{r+s}\,\Sigma\,(-)^{l}\Delta_{rtu\ldots vs,\,rtu\ldots vs} \tag{3}$$

Here Δ denotes the secular determinant of the Hückel molecular orbital Hamiltonian, whereas $\Delta_{r,s}$ etc. are its pertinent minors. (For further details on eqs. (2) and (3) see ref. 10).

By setting $u=s$ and $t=r$ in eq. (2) and by combining it with eq. (3) we obtain

$$\Delta_{r,r}\,\Delta_{s,s}-\Delta\Delta_{rs,rs}=[\Sigma(-)^{l}\Delta_{rtu\ldots vs,\,rtu\ldots vs}]^2 \tag{4}$$

If the characteristic polynomial[11] of the graph G is denoted by $\Phi(G)=\Phi(G,x)$, then

$$\Delta=(-1)^n\,\Phi(G)$$

and consequently,

$$\Delta_{r,\,r}=(-1)^{n-1}\,\Phi(G-v_r)$$

$$\Delta_{rs,\,rs}=(-1)^{n-2}\,\Phi(G-v_r-v_s)$$

$$\Delta_{rtu\ldots vs,\,rtu\ldots vs}=(-1)^{n-l}\,\Phi(G-v_r-v_t-v_u-\ldots-v_v-v_s)=$$

$$=(-1)^{n-l}\,\Phi(G-W)$$

where in the latter formula W symbolizes the path connecting the vertices v_r and v_s via $v_t, v_u, \ldots, v_v$. Eq. (4) can be thus transformed into

$$\Sigma(G-v_r)\,\Phi(G-v_s)-\Phi(G)\,\Phi(G-v_r-v_s)=[\sum_{W}\Phi(G-W)]^2 \tag{5}$$

with the right-hand summation going over all paths in G which connect the vertices v_r and v_s. If v_r and v_s are adjacent, then one path connecting v_r and v_s has length one and goes via the edge e_{rs}. All other paths connecting v_r and v_s (if they exist) together with the edge e_{rs} form a cycle of G. Therefore, for adjacent vertices eq. (5) becomes

$$(G-v_r)\,\Phi(G-v_s)-\Phi(G)\,\Phi(G-v_r-v_s)=$$

$$=[\Phi(G-v_r-v_s)+\Sigma\Phi(G-C)]^2 \tag{6}$$

Digitized by Google

with the right-hand summation going over all cycles of G which contain the vertices v_r and v_s.

In the following we will be interested only in the case when the vertices v_r and v_s are adjacent.

RECURRENCE RELATIONS FOR KEKULÉ STRUCTURE COUNT OF BENZENOID SYSTEMS

Benzenoid hydrocarbons have the distinguished topological property[12]

$$\det A(G)=(-1)^{n/2}K(G)^2 \tag{7}$$

where $A(G)$ denotes the adjacency matrix of the molecular graph[11] and $K(G)$ is the number of Kekulé structures of G. Having in mind that $\Phi(G,x)$ is just the characteristic polynomial of $A(G)$[11], by setting $x=0$ we obtain from (6),

$$\det A(G-v_r)\ \det A(G-v_s)-\det A(G)\ \det A(G-v_r-v_s)=$$
$$=[\det A(G-v_r-v_s)+\sum_C \det A(G-C)]^2 \tag{8}$$

Combining (7) with (8) we further deduce

$$-K(G-v_r)^2\,K(G-v_s)^2+K(G)^2\,K(G-v_r-v_s)^2=[K(G-v_r-v_s)^2+\sum_C K(G-C)^2]^2$$

where we have taken into account the fact that all cycles of G are of even size. If G is a benzenoid system with even number of conjugated centers, then $K(G-v_r)=K(G-v_s)=0$ and we finally reach the identity (9) which is the main result of this paper.

$$K(G)\,K(G-v_r-v_s)=K(G-v_r-v_s)^2+\sum_C K(G-C)^2 \tag{9}$$

The vertices v_r and v_s are, of course, connected by an edge e_{rs}. It can be easily verified that the sum of the Kekulé structure count of the subgraphs $G-v_r-v_s$ over all edges e_{rs} of G conforms to the relation

$$\sum_{(rs)} K(G-v_r-v_s)=\frac{n}{2}K(G)$$

If we sum eq. (9) over all edges of G and use the above formula, we get

$$\frac{n}{2}K(G)^2=\sum_{(rs)}K(G-v_r-v_s)^2+\sum_C |C|\,K(G-C)^2 \tag{10}$$

with the second summation on the right-hand side of (10) going over all cycles of G.

The third identity for $K(G)$ is obtained by substituting (1) back into (9), viz.,

$$K(G-e_{rs})\,K(G-v_r-v_s)=\sum_C K(G-C)^2. \tag{11}$$

DISCUSSION

The Pauling bond order of the bond rs is defined as[13]

$$P_{rs}=K(G-v_r-v_s)/K(G) \tag{12}$$

Digitized by Google

Note that in benzenoid hydrocarbons the Pauling (resonance theoretical) bond order is equal to the Ruedenberg-Ham (molecular orbital) bond order[13].

Dividing eq. (9) by $K(G)^2$ we immediately deduce

$$P_{rs}=(P_{rs})^2+\sum_{C}[K(G-C)/K(G)]^2. \tag{13}$$

In certain cases eq. (13) can be more convenient for the calculation of the Pauling and Ruedenberg-Ham bond orders than the original eq. (12).

If $K(G-C)=0$ for all cycles C which contain the edge e_{rs}, then from (13), $P_{rs}=(P_{rs})^2$ and either $P_{rs}=1$ or $P_{rs}=0$. Otherwise the bond order has a value between zero and unity. The sum on the right-hand side of (13) cannot exceed the value 1/4. The larger is this sum, the closer is P_{rs} to the value 1/2.

Let in the benzenoid system G there is a cycle C such that $G-C$ possesses Kekulé structures, i.e. $K(G-C)$ is greater than zero. Then from eq. (9) we conclude that $K(G)\,K(G-v_r-v_s)>0$, which immediately implies the following result.

Theorem. A necessary and sufficient condition for a benzenoid system G to have Kekulé structures is that G possesses at least one cycle C, such that $K(G-C)>0$.

Corollaries.

1° If $K(G-C)>0$, then for all pairs of adjacent vertices belonging to C, $K(G-v_r-v_s)>0$.

2° If $K(G-C)>0$, then for all edges e_{rs} belonging to C, $K(G-e_{rs})>0$.

3° If G is a benzenoid system (different than benzene) which has Kekulé structures, then $K(G)>2$.

4° If G possesses a cycle of size n, then $K(G)>2$.

The latter result follows from the fact that if $|C|=n$ then $G-C$ possesses no vertices and $K(G-C)=1$ by definition[9].

The determination of the Kekulé structure count of $G-C$ is usually a much simpler task than the finding of $K(G)$. Therefore our Theorem provides a solution (or at least a simplification) of the problem (a) posed in the first section of this paper.

Digitized by Google

ИЗВОД

ТОПОЛОШКЕ ОСОБИНЕ БЕНЗЕНОИДНИХ СИСТЕМА. VI. О БРОЈУ KEKULÉ-ОВИХ СТРУКТУРА

ИВАН ГУТМАН

Природно-математички факултет Универзитета у Крагујевцу

Добивене су три нове релације за број Kekulé-ових структура бензеноидних молекула, једначине (9), (10) и (11). Формулисан је један нужни и довољни услов за егзистенцију Kekulé-ових структура.

(Примљено 28. априла 1981)

REFERENCES

1. Part I: I. Gutman, *Croat. Chem. Acta*, **46**, 269 (1974); Part II: I. Gutman, *Theoret. Chim. Acta*, **45**, 309 (1977); Part III: I. Gutman, H. Hosoya, T. Yamaguchi, A. Motoyama, N. Kuboi, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **42**, 503 (1977); Part IV: I. Gutman, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 2729 (1978); Part V: I. Gutman, *Z. Naturforsch.*, **33a**, 840 (1978)
2. M. Randić, *Internat. J. Quantum Chem.*, **17**, 549 (1980)
3. N. Ohkami, A. Motoyama, T. Yamaguchi, H. Hosoya, I. Gutman, *Tetrahedron*, **37**, 1113 (1981)
4. M. Gordon, W. H. T. Davison, *J. Chem. Phys.*, **20**, 428 (1952)
5. T. F. Yen, *Theoret. Chim. Acta*, **20**, 399 (1971)
6. W. C. Herndon, *J. Chem. Educ.*, **51**, 10 (1974)
7. M. Randić, *J. Chem. Soc. Faraday II*, **72**, 232 (1976)
8. O. E. Polansky, I. Gutman, *Match (Mülheim)*, **8**, 269 (1980)
9. I. Gutman, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **44**, 173 (1979)
10. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.*, **A191**, 39 (1947)
11. For details on the characteristic polynomial of a graph and graph spectral theory see: D. Cvetković, M. Doob, H. Sachs, „*Spectra of Graphs. Theory and Application*", Academic Press, New York 1980
12. M. J. S. Dewar, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.*, **A214**, 482 (1952); a detailed analysis of eq. (6) can be found in: D. Cvetković, I. Gutman, N. Trinajstić, *J. Chem. Phys.* **61**, 2700 (1974)
13. I. Gutman, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **43**, 379 (1978) and references cited therein.

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (8) 417—421 (1981)

GHDB-752 533.9:543.51

Original scientific paper

MASS SPECTROMETRIC ANALYSIS OF THE PLASMA COMPOSITION OF A D.C. ARC BURNING IN AN ATMOSPHERE OF CO_2

NATALIJA N. IKONOMOV, NADA DJ. KOVAČIĆ and MARIJA R. TODOROVIĆ

Institute of Physical Chemistry and Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550, YU-11001 *Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

(Received 13 April 1981)

A mass spectrometric analysis of the products arising from arc discharge in the atmosphere of CO_2 is presented. Plasma was sampled from vertical and horizontal arcs burning in a graphite tube placed in an inhomogeneous magnetic field. Our earlier results concerned the atom percentage of carbon, evaporated from graphite electrodes and graphite tube into arc plasma. A distribution of CO, CO_2, C, C_2, C_3, O and O_2 for C/O ratios: 0.50, 0.55 and 0.78 in the temperature range from 500 to 6000 K was calculated after the method of White. Experimental results were discussed on the basis of the theoretically calculated plasma compositions.

A mass spectrometric analysis of the plasma composition of a vertical d.c. arc, burning in the atmosphere of air between graphite electrodes, has shown that 1% of carbon enters the plasma[1]. In the case of a horizontal electric arc, burning in the graphite tube, in an inhomogeneous magnetic field, the plasma rotates[2]. During the burning of the arc, carbon evaporates from the graphite tube. Therefore, in this source, the carbon content in the plasma originates from the graphite electrodes and from the graphite tube, too. The contribution of carbon to the plasma composition is much greater in this source[3] and must be taken into account. The aim of this work was to determine the influence of the carbon on the plasma composition of both arcs, burning in the atmosphere of CO_2.

EXPERIMENTAL

Figure 1 shows a scheme of a vertical d.c. arc arrangement used in this experiment. The arc was burning between graphite electrodes in a vertical glass cylinder, 40 mm in diameter, under the pressure of 1.013×10^5 Pa. The electrodes were fixed in metal plates cooled by water. The distance between the electrodes was 5 mm. The arc current was 10 A. The time of arc burning in the course of the experiment did not exceed 10 s. The sample for analysis was taken from the central part of the arc plasma through the upper hollow electrode which was the anode. The length of the anode was 10 mm, and the internal diameter of the bore was 1 mm. CO_2 was introduced into the system through the cathode.

The arrangement of the horizontal electric arc used in this work is presented in Fig. 2. Two graphite electrodes, E_1, are placed coaxially in relation to a graphite tube, t. The graphite tube was closed with stoppers, E_2, placed coaxially in relation to the graphite tube. The samples for analysis were extracted through a cooled hollow graphite anode, 1 mm in diameter. The arc current was 10 A. The time of arc burning was 20 s. The products of the chemical reactions were

Digitized by Google

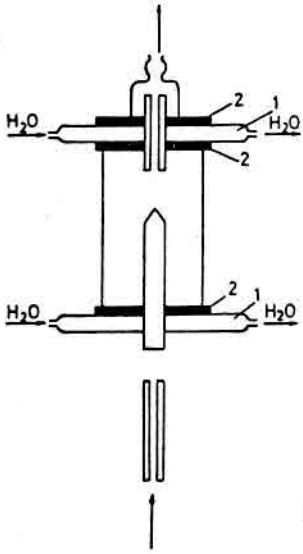
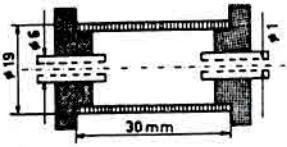


Fig. 1. Scheme of apparaturs 1. Water cooled plate; 2. Electric insulation

analysed using a quadrupole mass spectrometer. The pressure of 1.013×10^5 Pa in the investigated system was reduced before introduction into the mass spectrometer. This was achieved by means of the pump system. The scheme of the sample extraction is given in Fig. 3.



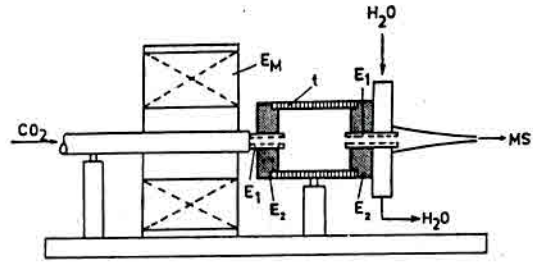


Fig. 2. Scheme of the apparaturs, E_M-electromagnet; t- graphite tube; E_1- electrodes; E_2- electric insulation

Under our experimental conditions, it was possible to analyse only stable gaseous products. Oxygen atoms present in the plasma were recombined and were measured as O_2.

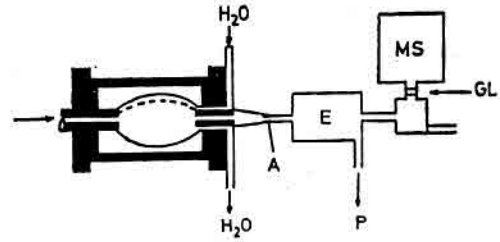


Fig. 3. Scheme of the sample extraction MS-Mass spectrometer; P- Rough pump; E- Expansion volume; GL- Gold leak; A- capillary

RESULTS AND DISCUSSION

The measured partial pressures of the products in the vertical and horizontal arcs are given in the Table.

On the basis of the measured partial pressures the ratio of atom carbon to oxygen in the analysed sample was calculated. In the case of a vertical d.c. arc, this ratio amounted to 0.51, and in the case of a horizontal electric arc it was 0.72.

TABLE

Measured partial pressures, P_i, of CO, CO_2 and O_2 in the arcs (10^{-5} Pa)

Type of arc	CO	CO_2	O_2
Vertical	42	4	20
Horizontal	79	5	14

These ratios correspond to the additional carbon contributions amounting 1% and 8% respectively. The results are in accordance with the previous investigations concerning the analysis of arc plasma compositions[1,3].

Equilibrium compositions of the system containing carbon and oxygen for the temperature region from 500 to 6000 K taking into account the following

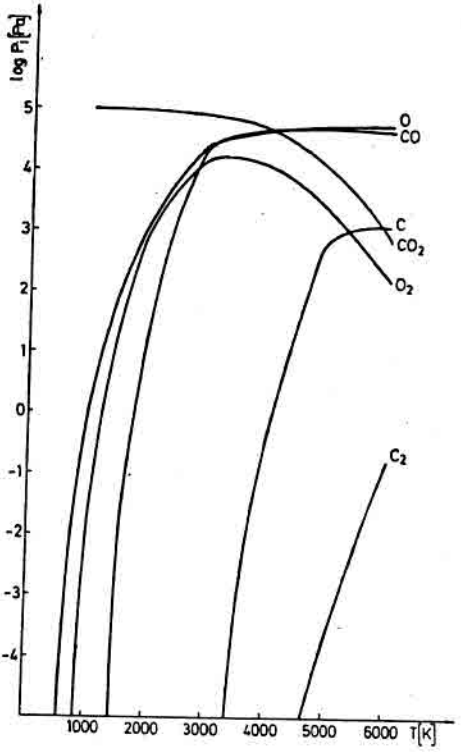


Fig. 4. The calculated equilibrium composition of C-O system for C/O=0.50

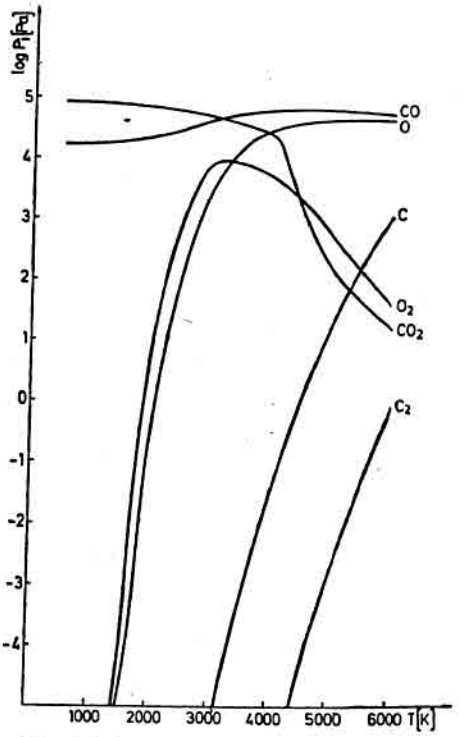


Fig. 5. The calculated equilibrium composition of C-O system for C/O=0.55

species: C, C_2, C_3, CO, CO_2, O and O_2 was calculated using the numerical mthod described by White *et al*[4,5]. These calculations were performed for C/O ratios:

1. C/O=0.50
2. C/O=0.55
3. C/O=0.78

It can be noticed that the ratio 1 corresponds to pure CO_2. The ratios 2 and 3 correspond approximately to the experimental results. The calculated values of the partial pressures are shown in Figs 4, 5 and 6. Partial pressures lower than 10^{-2} Pa were omitted from the figures.

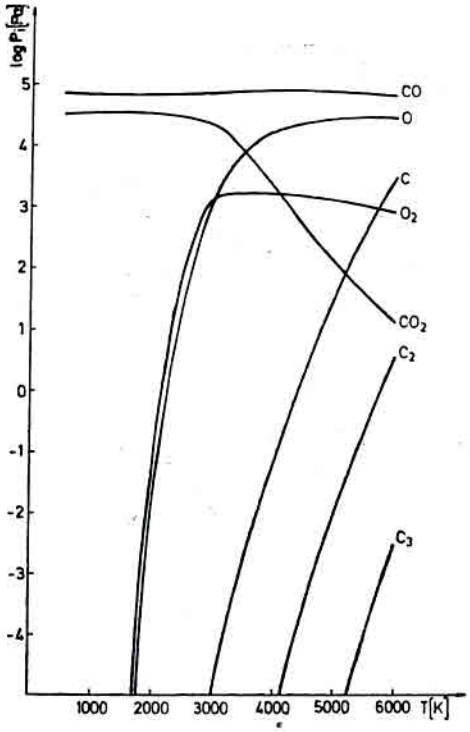


Fig. 6. The calculated equilibrium composition of C-O system for C/O=0.78

Comparing the calculated compositions it is evident that the increase of carbon content changes the mutual relation of partial pressures of CO and CO_2 in the temperature region from 500 to 3000 K. It may be concluded that the increase of carbon content in the system is followed by the increase of the partial pressure of CO in the temperature range below 2000 K.

The experimental results given in Tables I and II can be brought in relation with the different C/O ratios in the investigated systems. The increase of the partial pressure of CO in the plasma of a horizontal arc is in accordance with the greater carbon content of this plasma.

ИЗВОД

МАСЕНОСПЕКТРОМЕТРИЈСКА АНАЛИЗА САСТАВА ПЛАЗМЕ ЈЕДНОСМЕРНОГ ЕЛЕКТРИЧНОГ ЛУКА КОЈИ ГОРИ У АТМОСФЕРИ CO_2

НАТАЛИЈА Н. ИКОНОМОВ, НАДА Ђ. КОВАЧИЋ И МАРИЈА Р. ТОДОРОВИЋ

Одсек за хемијске и физичкохемијске науке Природно-математичког факултета, Београд и Института за хемију, технологију и металургију, Београд

Дата је масеноспектрометријска анализа продуката насталих у плазми лука који гори у атмосфери CO_2. Анализирана је плазма вертикалног и хоризонталног електричног лука који гори у графитном цилиндру у нехомогеном магнетном пољу. Према методи Wihite-a израчуната је у температурском интервалу од 500 до 6000 K расподела CO, CO_2, C, C_2, C_3, O и O_2 за следеће C/O односе: 0,50, 0,55 и 0,78. Експериментални резултати упоређени су са теоријски израчунатим саставом.

(Примљено 13. априла 1981)

REFERENCES

1. N. Ikonomov, M. Todorović, N. Kovačić, *Z. Anal. Chem.*, **299**, 19 (1979)
2. V. Vukanović, M. Simić, D. Vukanović, *Spectrochim. Acta*, **29B**, 33 (1974)
3. M. Todorović, N. Ikonomov, N. Kovačić, M. Rekalić, M. Perić, *Z. Anal. Chem.*, **302**, 382 (1980)
4. W. B. White, S. M. Jounson, G. B. Dantzig, *J. Chem. Phys.*, **28**, 751 (1958)
5. W. B. White, *Ibid.*, **46**, 4171 (1967).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (8) 432—428 (1981)

GHDB-753

533.9/.98

Original scientific paper

INFLUENCE OF THE EXTERNAL ROTATING MAGNETIC FIELD ON THE RADIAL DISTRIBUTION OF THE DC ARC PLASMA RADIATION DENSITIES

TATJANA A. MIHAILIDI and BOŠKO V. PAVLOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade

(Received 27 March 1981)

The influence of a 3 mT external rotating magnetic field on the radial distributions of the radiation densities of Tl, Sn, Pb, Sb and Zn, being present in traces in a dc arc spectrochemical source, was investigated. The investigation of the radial distribution was carried out in the middle of the gap, near the upper electrode, and near the lower one. The results were compared with those obtained from a free-burning arc plasma. A considerable influence of the external rotating magnetic field on the radial distributions of the radiation densities was found in all the investigated cases.

The positive effect of external magnetic fields o different configurations (unhomogeneous, homogeneous, rotating) on the arc excitation source spectral characteristics is discussed in many papers[1–10]. The study of the spectral line intensity spatial distributions and the arc plasma parameters contributes to the explanation of processes taking place in the arc plasma. It also helps interpreting the cause of the changes in the electric arc properties under the influence of external factors (in our case the external rotating magnetic field).

EXPERIMENTAL

The influence of a rotating magnetic field (RMF) on the radial distributions of the radiation density of the trace elements Tl, Sn, Pb, Sb and Zn, being present in a dc arc spectrochemical source, was investigated. For determining the radial radiation density, horizontal focusing of the vertical arc on a vertical slit is needed. Therefore, when illuminating the slit, the arc plasma image was turned optically for $\pi/2$ rad by the Dove prism. Exposure and pre-exposure times were 4 s and 1 s, respectively. To record the density radial distribution, investigations were carried out on three axial cross sections of the arc plasma; in the middle of the gap, near the supporting electrode and near the upper one. Carbon electrodes were used. The supporting (lower) electrode was SU 302 Electrocarbon, Topolčany. The upper (counter) electrode was a RWO rod, Ø 6 mm, Ringsdorf-Werke, at the top conically pointed. The investigations were carried out with cathode and anode excitation. All the investigations were carried out with the free-burning arc and with the arc burning under the influence of a 3 mT external RMF. This particular magnetic induction was chosen for it makes possible, in the case of a cathode excitation, to observe the maximum spectral line intensity enhancement of elements having the greatest enhancement of the integral intensities[6,7]. The numerical solving of Abel's integral equation for calculating the radial distributions of the radiation density was used.

We must point out that it is possible to calculate the radiation density radial distributions of the considered elements by Abel's integral equation, only under the assumption that there

Digitized by Google

exists a radial symmetry of the radiation source. Strictly considered, the radial symmetry does not exist in the case of an arc under the influence of an external RMF because the arc column rotates with a frequency equal to the rotation frequency of the RMF induction vector. In our case the frequency is 50 Hz. But, if we observe a time integrated picture in a long enough period of time, this picture of the electric arc has a radial symmetry. In our investigations we used a 4 s exposure time. During this period the arc column makes 200 full turns. Therefore we considered that in the first approximation it is reasonable to use the previously described method for determining the time integrated picture of the radiation density radial distribution of the investigated elements. At the end it must be mentioned that, strictly considering the chaotic walk of the free-burning arc, its radiation density radial distribution also represents a time integrated picture. To determine the radiation density radial distribution, photometric measurements of the spectral lines of the considered elements were carried out at equidistant points, being at a distance of 0.3 mm one from another. In determining the spectral line intensities from these measurements all the values are corrected to the background intensity. The radiation density values were calculated by an IBM-1130 computer (Fortran IV) from the measured spectral line intensities. The other experimental conditions were the same as in paper 7.

RESULTS AND DISCUSSION

The radial distribution of the radiation density of the considered trace elements in the electric arc plasma burning in the RMF and in the free-burning arc for different axial cross sections are shown in Figs. 1–4. At the bottom is the family of curves of the radial distributions of the radiation density near the lower electrode. The family of curves in the middle of the picture corresponds to the radiation density radial distributions of the central zones i.e. in the middle of the gap. The upper family of curves corresponds to the radial distributions of the radiation density in the vicinity of the upper electrode. This presentation gives an image of the spatial distribution of the radiation density of the considered elements and thus of their spatial particle distribution as well.

The radial distributions of the radiation density of the considered elements in the free-burning arc, in the case of an anode excitation, are presented in Fig. 1; the corresponding radial distribution for the same but under the influence of a 3 mT external magnetic field are shown in Fig. 2. Fig. 3 relates to the radial distributions of the radiation density of the considered elements in the case of a cathode excitation in the free-burning arc plasma. In Fig. 4 are the results of the distributions for the same case, but under the influence of a 3 mT RMF.

The radial distribution curves of the radiation density have a well known shape in the case of an anode excitation for the free-burning arc (Fig. 1) with the radiation density maximal value in the arc axis[11,12]. In this case the electric field forces the ions of the investigated elements towards the upper electrode, thus causing a relatively homogeneous spectral line intensity axial distribution of the considered elements [12]. The radiation density gradients in the radial direction are the greatest near the supporting electrode – anode, somewhat smaller in the middle of the electrode gap and the smallest in the vicinity upper electrode. Such radiation density distributions could be expected because the arc plasma expands from the lower to the upper electrode due to convection. In Fig. 2 it can be seen that the radial distribution curves of the radiation density change in shape significantly. This change is the most outstanding in the anode zone, i.e. in the vicinity of the supporting electrode. In this zone all the radial distribution curves of the radiation density reach maximal radiation density values at a distance of 1–2 mm from the arc axis. Such radial distributions of the radia-

Digitized by Google

tion density could be explained in the following way. The anode spot rotates under the influence of the RMF with a constant angular velocity along the edge of the supporting electrode. The external and internal radii of the electrode crater

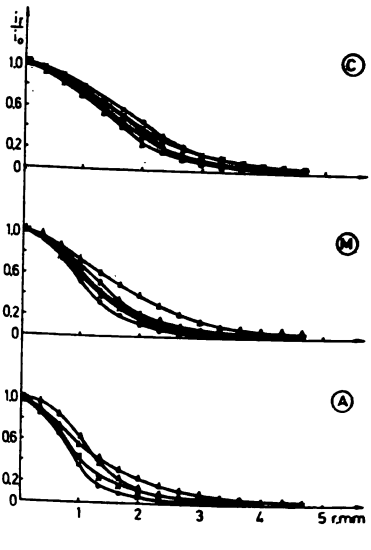


Fig. 1. The radial distributions of the radiation density of the considered elements in the free-burning arc. Anode excitation.

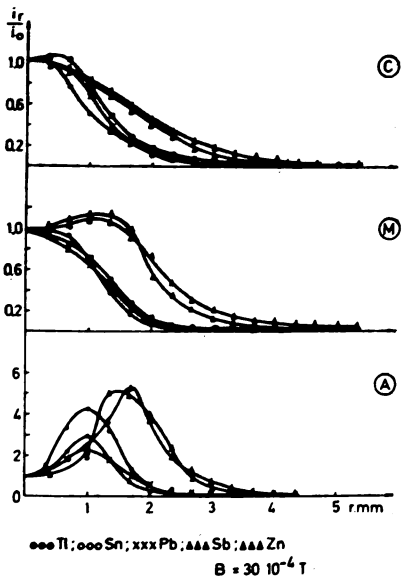


Fig. 2. The radial distributions of the radiation density of the considered elements in the arc burning under the influence of a 3 mT external rotating magnetic field

are 2 mm and 1 mm respectively. Taking into consideration that the position of the radiation density maximum and the magnitude of the radius of the supporting electrode coincide, a conclusion can be drawn that there is an influence of the electrode geometry of the radial distributions of the radiation density in the anode zone. One can see from Fig. 2 that in the middle of the electrode gap only the elements of higher ionization potentials (Zn and Sb) have their radiation density maxima off the arc axis. These radiation density maxima are far less distinctive than the ones in the cathode zone. In the middle of the gap the radiation densities of the other considered elements (Tl, Sn and Pb) decrease monotonously from the arc axis to the peripheral radial zones of the arc. This shape of the curves could be explained by the influence of the electric field; the electric field has a stronger influence on elements with lower ionization potential i.e. higher ionization degree. The radial distributions of the radiation density of the considered elements in the zone near the cathode are, according to our results, even under a greater influence of the electric field and of the position of the cathode spot which is fixed to the top of the upper electrode due to the effect of the RMF.

Digitized by Google

The radiation densities of the elements with lower ionization potential in this zone, compared to the zone in the middle of the electrode gap, decrease faster as the distance from the arc axis increases. The radial distribution curves of the

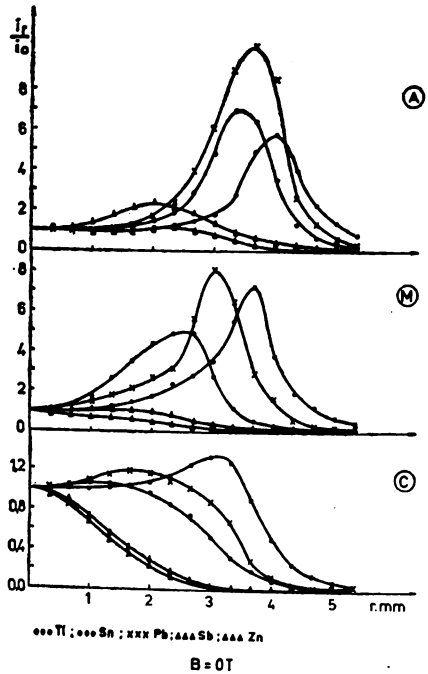


Fig. 3. The radial distribution of the radiation density of the considered elements in the free-burning arc. Cathode excitation.

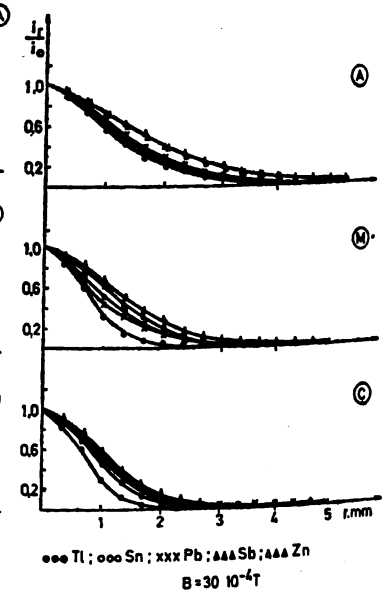


Fig. 4. The radial distributions of the radiation density of the considered elements in the arc burning under the influence of a 3 mT external rotating magnetic field.

radiation density of Zn and Sb have maximal radiation density values on the arc axis and their radiation density gradient in the radial direction is much smaller than of elements with lower ionization potentials (Tl, Sn, Pb). This interpretation leads to a conclusion that particles of elements with lower ionization potential accumulate in the cathode zone. This is in accordance with the results of our investigations of the axial distributions of the spectral line intensity and of the particle concentrations of the considered elements in the arc plasma in the case of an anode excitation and under the influence of an external RMF[8,12].

For the cathode excitation, the radiation density maxima are not located in the vertical axis of the gap in most of the investigated cases. Namely, as it can be seen from Fig. 3, the elements of lower and medium ionization potentials (Tl, Sn, Pb) have radiation density maxima off the arc axis in all of the three investigated zones; near the cathode, in the middle of the gap and near the anode.

Digitized by Google

For Sb the radiation density maxima are off the arc axis in the middle of the gap and in the vicinity of the upper electrode — anode, while the radiation density maximum in the vicinity of the lower electrode is at the arc axis. In the case of Zn, the radiation density is the highest at the vertical axis of the gap for the middle zone and the one near the cathode, while near the anode, the radiation density has a certain small maximum off the arc axis. In all of the three considered zones the distance of the position of the maximum of the radiation density in the radial direction depends on the position of the vertical axis of symmetry of the gap and on the ionization potential of the element whose line is being investigated. Namely, in a certain zone (near the anode, in the middle and near the cathode), the farthest from the arc axis are the positions of the radiation density maxima of elements with the lowest ionization potential and vice versa. It was also found that the position of the radiation density maximum of the investigated elements depends on the axial zone. Namely, near the lower electrode — cathode the position of the radiation density maximum is the closest to the arc axis while being the farthest near the upper electrode — anode. This shape of the radial distribution curves of the radiation density of the investigated elements may be explained by the influence of the cathode layer[13]. The particles accumulate in the cathode zone, drift out of the cathode zone due to the influence of the electric field and move by means of convection upwards, towards the peripheral arc zones where the electric field influence is negligible. Consequently, the radiation density maxima could not have been registered in the central radial zones of the arc plasma.

Looking at the radial distribution curves of the radiation density in the case of a cathode excitation and under the influence of a 3 mT RMF (Fig. 4) a conclusion may be drawn that there is a strong influence of the RMF on the time integrated picture of the radiation density radial distributions of the investigated elements. Namely, the radial distribution of the radiation density under the influence of a RMF reaches a maximal radiation density value on the vertical axis of symmetry of the gap. The RMF in this case decreases the influence of the cathode layer. In fact, due to the influence of the RMF the ions from the central cathode zone move towards the cooler radial zones where they cannot be excited. This may be explained by the curved shape of the arc plasma column in the presence of a RMF. If the arc column were vertical (i.e. without the influence of a RMF) many of the particles would have left the excitation zone. But when the plasma rotates the curved arc column collects the particles and consequentliy a great number of them move towards the upper electrode. The convective drift and the anode spot movement at the upper electrode cause the radial distributions of the radiation density with the radiation density gradients in the radial direction being the greatest near the lower electrode, somewhat smaller in the middle of the electrode gap and the smallest near the upper electrode for all the considered elements.

CONCLUSION

The investigation of the radial distributions of the radiation density of Tl, Sn, Pb, Sb and Zn have shown that the presence of a RMF significantly changes the behaviour of the time integrated radiation density radial distributions in all of the considered cases. For a better understanding of the radiation density spatial distributions, investigations are performed in the middle of the gap, near the

Digitized by Google

upper electrode and near the lower one. In the case of a cathode excitation the radiation density maximal values move towards the vertical axis of symmetry of the gap due to the presence of a RMF for all the considered elements. This effects favourably the increase of the integral spectral line intensities of the same elements. In the case of an anode excitation, in the vicinity of the anode and partially in the middle zone, the radiation density maxima of the investigated elements move from the vertical axis of symmetry of the gap due to the rotation of the anode spot under the influence of the RMF. This factor may partially explain why the RMF contributes more to the increase of the spectral line intensities in the case of a cathode excitation and not in the case of an anode excitation.

Acknowledgment. The authors acknowledge the financial support of the Research Fund of the SR Serbia, Belgrade.

ИЗВОД

УТИЦАЈ СПОЉАШЊЕГ ОБРТНОГ МАГНЕТСКОГ ПОЉА НА РАДИЈАЛНУ РАСПОДЕЛУ ГУСТИНЕ ЗРАЧЕЊА ИЗ ПЛАЗМЕ ЈЕДНОСМЕРНОГ ЛУКА

ТАТЈАНА А. МИХАИЛИДИ и БОШКО В. ПАВЛОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, п. пр. 494, 11001 *Београд*

Испитиван је утицај спољашњег радијалног обртног магнетског поља индукције 3 mT на радијалну расподелу густине зрачења трагова елемената Ti, Sn, Pb, Sb и Zn из вертикалног једносмерног електричног лука са графитним електродама који гори у ваздуху. Испитивања су вршена у средини међуелектродног растојања, у близини доње и горње електроде. Проучавања радијалне расподеле густине зрачења испитиваних елемената су показала да се услед дејства спољашњег обртног магнетског поља на лук, битно мења временски интегрисан ток радијалне расподеле густине зрачења у свим испитиваним случајевима.

(Примљено 27. марта 1981)

REFERENCES

1. V. M. Vukanović, V. M. Georgijević, D. D. Vukanović, M. S. Todorović, *Spectrochim. Acta*, **24B**, 555 (1969)
2. N. V. Buyanov, V. P. Zamaraev, A. K. Tumanov, „*Povyshenie tochnosti spektral'nogo analiza magnitnoi stabilizatsiei*", Moscow, 1971
3. N. Krasnobaeva, J. Charizanov, Z. Zadgorska, *Spectrochim. Acta*, **24B**, 473 (1969)
4. D. F. Leushacke, H. Nickel, *Ibid.*, **26B**, 391 (1971)
5. H. I. Zil'bershtein, G. N. Moshkovich, Z. G. Fratkin, *Zh. Prikl. Spektr.*, **22**, 794 (1975)
6. B. Pavlović, T. Mihailidi, *J. Eng. Phys.*, **12**, 5 (1975)
7. B. Pavlović, T. Mihailidi, *Appl. Spectry.*, **30**, 442 (1976)
8. B. Pavlović, T. Mihailidi, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **43**, 301 (1978)
9. B. Pavlović, T. Mihailidi, J. Georgijević, *J. Eng. Phys.* **20**, 41 (1979)
10. T. Mihailidi, Ph. D. Thesis, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade 1979
11. E. L. Grove, „*Analytical Emission Spectroscopy*", M. Dekker, Inc. New York, 1972
12. H. I. Zil'bershtein, „*Spectrochemical Analysis of Pure Substance*" Hilger, Bristol, 1977
13. R. J. Decker, *Specrochim, Acta*, **28B**, 339 (1973).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (8) 429—435 (1981)

GHDB-754

621.3.035.3:66.862.22

Original scientific paper

MEMBRANE SUPPORTED LIQUID-PHASE CATALYSTS. A PRELIMINARY ANALYSIS

MILAN MITROVIĆ and FILIP RADOVANOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 *Belgrade*

(Received 6 April 1981)

The feasibility of the use of certain high temperature and chemically resistant inorganic membranes as support for the liquid catalyst in SLP catalytic systems was analysed. The choice of suitable membranes was made on the basis of physico-chemical characteristics, average pore size and pore-size distribution. A description is given of the method of production and main features of aluminium oxide, porous silica glass and porous silica membranes are presented. The basic models of diffusion and reaction in SLP catalytic membranes are determined. The membrane system with SLP catalysts is treated theoretically, on the basis of asymmetric models with diffusional flow and forced flow.

In recent years there has been a rapid development of interest in membranes containing immobilized enzymes. Enzyme membranes were used in the study of reaction kinetics, since the membrane configuration favours one-dimensional analysis and facilitates determination of diffusion coefficients and Thiele moduli. Furthermore, enzyme membranes are extensively used in modelling of biological membranes. There are practical applications of enzyme membranes in biomedical systems, in analytical methods, and to some extent in enzyme reactors.

In the field of inorganic catalysis the use membrane systems is only marginal. A few systems with membrane supported liquid-phase catalysts have been investigated[1]. Supported liquid membranes, with mobile carriers which react selectively with a solute of interest and carry it across the membrane, are used both for concentrating cations and anions, by coupled membrane transport[2,3]. High reaction temperatures and the chemical instability of synthetic polymer membranes, which are the most common type of membranes used, exclude the use of membranes in heterogeneous catalytic systems and in supported liquid-phase catalytic systems when molten salts are used as catalysts[4].

The aim of this work was to analyse the feasibility of the use of certain high temperature and chemically resistant inorganic membranes in such catalytic systems.

TYPES OF MEMBRANES SUITABLE FOR SUPPORTING LIQUID-PHASE CATALYSTS

The basis physico-chemical characteristics, average pore size and pore-size distribution should be, for an ideal liquid-phase catalyst supporting membrane, approximately the same as those presented in the review[4], for supporting particles.

Digitized by Google

This narrows the choice of suitable membrane materials to silica and in some cases alumina[5], although some other oxide, carbide and carbon membranes appear interesting for further investigations[6]. As for average pore sizes the range 5 nm — 500 nm is interesiting for different processes[4, 7, 8]. It is clear that SLP catalytic membranes should be thin, elastic and mechanically strong so as to withstand substantial pressure differences.

As in the other membrane systems SLP catalytic membranes may be flat, tubular or of hollow-fibre form. In view of its superior surface/volume ratio and simple supportless construction, hollow fibres would be most suitable in the construction of efficient SLP catalytic membrane reactors.

It is possible to produce alumina and silica membranes by the following processes:

(a) *Production of modified electrolytic aluminium oxide membranes*

It was shown[9] that by anodic oxidation of thin aluminium foils, porous membranes with a special pore structure and reverse osmotic characteristics can be produced. All pores are perpendicular to the membrane surface, there is approximately one pore per μm^2 and the average pore diameter is 350 nm, with the exception of a very thin barrier layer with a pore dimeter of ~1.5 nm. This barrier can be chemically removed[10]. Partially hydrated γ-oxide can be converted into α-oxide form by heating membranes over 900°C. After heating the pore structure remains substantially the same and the mechanical properties improve. It is possible to produce membranes 1 μm — 200 μm thick, and so far only flat membranes have been produced. Properly supported membranes can withstand pressure differences of more than 100 bar. By adsorption of iodine from an organic solution[11] the specific surface of pores was found to be 210 m^2/m^2 (calculated to the membrane surface). The membrane material is an active adsorbent both in hydrated or modified form.

Aluminium oxide membranes can be impregnated by silica gel[12]. Combined alumina — silica membranes have pores in the aluminium oxide structure filled with a very finely porous silica gel. Only the adsorptive characteristics of impregnated membranes have been investigated.

An ureaze enzyme was immobilized on aluminium oxide membranes[13]. The enzyme membrane obtained shows distinctive activity.

(b) *Production of porous silica glass nembranes*

Hyper- or ultrafiltration membranes can be produced by means of the phase separation process from sodium borosilicate glass[14]. After the extraction of the soluble phase there remains a skeleton of substantially pure silica, which forms the matrix of the porous membrane. The average pore size of this matrix can be between 1 nm and 100 nm, with a very narrow pore-size distribution. The specific surface area for membranes with an average pore size of 13 μm was ~300 m^2/g.

Silica glass membranes have been produced in the form of capillary tubes, external diameter 0.052 cm, and hollow fibres, outer diameter 80 μm and inner diameter 60 μm. In both forms the membranes were mechanically resistant and elastic. Tested for water desalination or ultrafiltration the membranes were subjected to pressure differences up to 150 bar without any change in the structure.

The surface of the pores is very active with active silanol groups and boric acid sites. By chemical modification and by the introduction of the desired functional group the physical and chemical properties of the membrane can be changed. When silica glass membranes were used for water desalination, the surface was modified to obtain SO_3H hydrophilic groups at the surface, but other modifications can produce a hydrophobic surface as well.

(c) *Production of porous silica membrane from inorganic-organic polymers*

A viscose cellulose solution can be mixed with a sodium silicate solution. From this mixture inorganic-organic fibres, hollow fibres or flat membranes can be obtained[6]. By heating (in the presence of oxygen) the organic component is destroyed and a matrix of -O-Si-O- chains remains. The fibres obtained have a very high tensile strength of 1050 MPa. The matrix is highly porous with a porosity of 63%.

There is no available data about average pore size and pore-size distribution.

Digitized by Google

BASIC MODELS OF DIFFUSION AND REACTION IN SLP CATALYTIC MEMBRANES

There are four possible models of diffusion and reaction in catalytic membranes. The models are analogous to the diffusion and reaction models for enzyme membranes[15]. Figures 1a to 1d present these basic models.

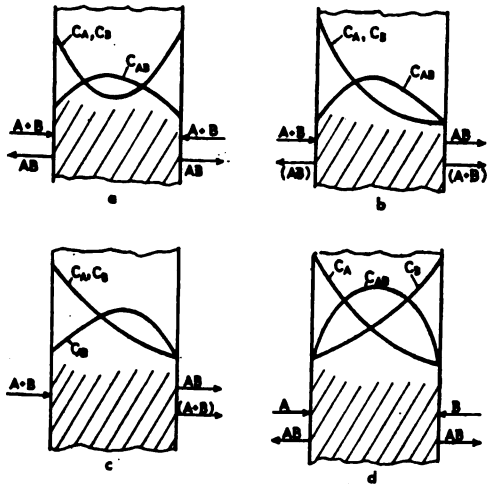


Fig. 1. a) Symmetric model, b) Asymmetric model, c) Asymmetric model with forced convection, d) Model with reactants separated by a membrane.

The symmetric model is essentially the same as the model developed for SLP catalytic particles[7]. Membrane systems may have an advantage only because the system is onedimensional. Concentration profiles C_A, C_B and C_{AB} depend upon the Thiele modulus. The asymmetric system (Fig. 2b) is theoretically analysed in part IV. Countercurrent diffusion of products is possible only to some extent. The asymmetric system with forced convection is also analysed in part IV. Here the countercurrent diffusion of the product is completely suppressed by the forced convection. The model in which the membrane separates reactants and reactants contact is possible only in the catalytic layer, is to some extent analogous to the cyclic operation of the reactor with catalytic particles[7].

Models 1a, 1b and 1d are possible both when pores are completely filled with a liquid phase catalyst and when pores are partially filled. Model 1c is possible only when pores are partially filled. In cases when a liquid-phase catalyst completely fills the pores, the theoretical analysis is essentially the same as for unsupported liquid layers, only with small possibilities for liquid catalyst convection.

THEORETICAL ASPECTS

Two membrane systems with SLP catalysts were treated theoretically:
(a) An asymmetric model with diffusional flow and
(b) An asymmetric model with forced flow.

Digitized by Google

In each case the membrane consists of cylindrical pores with a narrov pore-size distribution, as well as a uniform liquid distribution. This enabled us to establish a mathematical model for a single cylindrical pore.

The effectiveness of the membrane system can generally be expressed by the dimensionless rate η_0[7]:

$$\eta_0 = \frac{r_{obs}}{v_p r'_{kin,ex}}$$

where r_{obs} is the observed reaction rate per unit mass of membrane, $r'_{kin,ex}$ is the reaction rate per unit volume of liquid catalyst at the conditions of the inlet to the membrane system and with no liquid phase diffusion effects, and V_p is the total membrane pore volume per unit mass of membrane.

One can calculate η_0 if one knows the values of the parameters in

$$\eta_0 = \eta_a \alpha$$

where α is the liquid loading of the membrane, and η_a is the effectiveness factor which must be obtained for each model separately.

The chemical reaction is assumed to be a first-order irreversible reaction in the form:

$$A \rightarrow B$$

(a) *The asymmetric model with diffusional flow* (*Fig.* 2a)

The equation of the material balance takes the form:

$$\frac{d^2 C_{AG}}{dx^2} = \frac{\eta_L \alpha k_L K_l}{(1-\alpha) D_{AG}} C_{AG} = m^2 C_{AG}$$

with boundary conditions: $x=0$, $C_{AG} = C_{AG}^{\circ}$ and $x=L$, $dC_{AG}/dx = 0$.

Solving eq. (1) we obtain:

$$\frac{C_{AG}}{C_{AG}^{\circ}} = \frac{\cosh m(L-x)}{\cosh mL}.$$

We can express this result in terms of the effectiveness factor:

$$\eta_a = \frac{\frac{1}{L}\int_0^L \alpha k_L K_l C_{AG}\, dx}{\alpha k_L K_l C_{AG}^0} \qquad \eta_a = \frac{\tanh \Phi_G}{\Phi_G}$$

$$\Phi_G = L\left(\frac{\eta_L k_L K_l \alpha}{(1-\alpha) D_{AG}}\right)^{1/2}.$$

η_a is a liquid effectiveness factor and can be obtained from the equation for the material balance in the liquid phase:

$$\frac{d^2 C_{AL}^{\circ}}{dy^2} = \frac{k_L \tau_L}{D_{AL}} C_{AL} \qquad (2)$$

with boundary conditions: $y=0$, $C_{AL} = C_{AL}^{\circ}$ and $y=\delta$, $dC_{AL}/dy = 0$.

Digitized by Google

Equation (2) yields a result equivalent to that of eq. (1), which can be written in terms of the effectiveness factor η_L as: $\eta_L = \tanh \Phi_L / \Phi_L$, $\Phi_L = \delta(k_L \tau_L / D_{AL})^{1/2}$

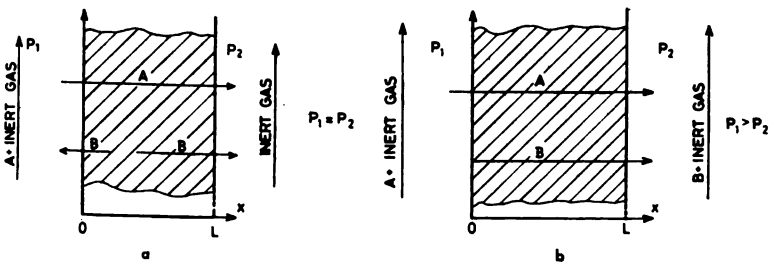


Fig. 2. a) Asymmetric model, diffusional flow, b) Asymmetric model, forced flow.

The results obtained are, as expected, nearly identical to those obtained for an SPL catalyst with the support in the form of an infinite slab[1].

(b) *The asymmetric membrane with forced flow* (Fig. 2b)

One can calculate the effectiveness factor η_a by solving the differential equation for the material balance assuming conditions of plug-flow in the membrane pores.

$$\frac{d^2 C_{AG}}{dx^2} - \frac{v}{D_{AG}} \frac{dC_{AG}}{dx} - \frac{\eta_L k_L K_1 \alpha}{(1-\alpha) D_{AG}} C_{AG} = 0$$

with boundary conditions: $x=0$, $C_{AG} = C_{AG}^{\circ}$ and $x=L$, $dC_{AG}/dx = 0$. We obtain:

$$\frac{C_{AG}}{C^0_{AG}} = \exp(\varphi_M x) \cdot \frac{\varphi_S \cosh[\varphi_S (L-x)] + \varphi_M \sinh[\varphi_S (L-x)]}{\varphi_S \cosh(\varphi_S L) + \varphi_M \sinh(\varphi_S L)}$$

where: $\varphi_S = (\varphi_M^2 + \varphi_G^2)^{1/2}$; $\varphi_M = \frac{v}{2D_{AG}}$; $\varphi_G = \left(\frac{\eta_L k_L K_1 \alpha}{(1-\alpha) D_{AG}}\right)^{1/2}$

The effectiveness factor η_a is a function of three dimensionless parameters; Φ_G is the Thiele modulus, Φ_M is actually a parameter which expresses the ratio of transported mass by a convective and diffusional mechanism, and Φ_{MG} is a coupled parameter which shows the combined effect of the two preceding parameters.

$$\eta_a = \frac{2\Phi_M}{\Phi_G^2} = \frac{\tanh \Phi_{MG}}{1 + \Phi_M \Phi_{MG}^{-1} \tanh \Phi_{MG}} \frac{1}{\Phi_{MG}} - \frac{2\Phi_M}{\Phi_G^2} \frac{\exp \Phi_M}{\cosh \Phi_{MG} + \frac{\Phi_M}{\Phi_{MG}} \sinh \Phi_{MG}}$$

$$\Phi_M = L \frac{v}{2 D_{AG}} \qquad \Phi_G = L \left(\frac{\eta_L k_L K_1 \alpha}{(1-\alpha) D_{AG}}\right)^{1/2} \qquad \Phi_{MG} = (\Phi_M^2 + \Phi_G^2)^{1/2}$$

Digitized by Google

SYMBOLS

D_{AG} — diffusion coefficient of component A in the gas phase
k_L — liquid phase first-order rate constant
K_I — gas-liquid partition coefficient
δ — effective thickness of the liquid layer
C_{AG} — concentration of component A in the gas phase
C_{AL} — concentration of component A in the liquid phase
v — velocity under the conditions of plug-flow through the pore

CONCLUSIONS

Membranes of high chemical resistance and temperature stability, based on alumina or silica, with controlled pore size, pore-size distribution and in some cases pore direction, can yield membrane SLP catalytic systems. Such systems may be applied much the same as the system with particles with SLP catalysts, but also in completely new ways and may be applicable both in theoretical and experimental investigations of diffusional, kinetic and dynamic parameters of SLP catalytic processes and in new constructions of membrane catalytic reactors. Asymmetric systems with diffusion or forced convection, as well as the systems with reactants separated by a membrane could improve efficiency and equilibria conditions of some existing processes and even lead to new processes.

The small membrane thicknesses and high surface/volume ratios, especially with hollow fibre membranes, could make possible to construct very compact reactors, with a very small amount of catalyst and rapid dynamic responses. Systems with flat or tubular membranes could be used in the construction of systems with combined reactor — heat exchanger functions, which could increase efficiency and facilitate control of the system.

Experiments with theoretically and technically important catalytic processes such as the Deacon-, SO_2 — oxidation and alkylation would be feasible with membrane SLP catalysts and would give final answers concerning the merits of the membrane reactors proposed.

Digitized by Google

ИЗВОД

КАТАЛИЗАТОРИ У ТЕЧНОЈ ФАЗИ НА МЕМБРАНИ-НОСАЧУ

— Прелиминарна анализа —

МИЛАН МИТРОВИЋ и ФИЛИП РАДОВАНОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, 11001 *Београд*

Анализирана је могућност примене неких термички и хемијски отпорних неорганских мембрана као носача у каталитичким системима са течним катализаторима на носачу. Избор погодних мембрана је на бази њихових физико-хемијских карактеристика, средњег пречника пора и расподеле пора по величини. Дат је приказ метода производње и основних карактеристика за мембране од алуминијум оксида, порозног стакла на бази SiO_2 и порозног силицијум диоксида. Основни модели за дифузију и реакцију у SLP каталитичким мембранама су одређени. На бази асиметричних модела са дифузионим и принудним током теоријски су обрађени системи са течним катализаторима на мембрани-носачу.

(Примљено 6. априла 1981)

REFERENCES

1. R. Lander, J. Quin, *J. Membr. Sci.*, **3**, 47 (1978)
2. R. Baker, M. Tuttle, D. Kelly, H. Lonsdale, *Ibid.*, **2**, 213 (1977)
3. W. Molnar, C. Wang, D. F. Evans, E. Cussler, *Ibid.*, **4**, 129 (1978)
4. J. Villadsen, H. Livbjerg, *Catal. Rev. — Sci. Eng.*, **17**, 203 (1978)
5. H. Komiyama, H. Inoue, *J. Chem. Eng. Japan*, **8**, 310 (1975)
6. A. Konkin, „*Uglerodnye i drugie zharostoikie voloknistye materialy*", Khimiya, Moscow 1947
7. J. Villadsen, H. Livbjerg, „*Supported Liquid Catalysts*", (in print)
8. H. Jensen-Holm, H. Livbjerg, J. Villadsen, „*Chem. Eng. with Per Soltoft*", Teknisk Forlag, Copenhagen 1977, p. 49
9. M. Mitrović, L. Knežić, *Desalination*, **28**, 147 (1979)
10. A. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1068 (1973)
11. V. Galogaža, M. Mitrović, *Hem. Ind.*, **33**, 364 (1979)
12. L. Knežić, *Ph. D. Thesis*, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade 1976
13. M. Mitrović, 2nd Yugoslav Symposium on Chemical Engineering, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **45**, C-6 (1980)
14. R. Schnabel, W. Vaulont, *Desalination*, **24**, 249 (1978)
15. P. Meares, „*Membrane Separation Processes*", Elsevier, Amsterdam 1976.

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (8) 437—440 (1981)

GHDB-755 543.257.1:546.431

Original scientific paper

ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКЕ ТИТРАЦИЈЕ УЗ КАПЉУЋУ ОЛОВО-АМАЛГАМСКУ ИНДИКАТОРСКУ ЕЛЕКТРОДУ. III. ОДРЕЂИВАЊЕ БАРИЈУМА*

ОЛГА С. ВИТОРОВИЋ и ДЕЈАН Д. ПОЛЕТИ

Катедра за аналитичку хемију, Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, п. пр. 494, 11001 Београд

(Примљено 7. априла 1981)

Испитана је могућност примене амалгамских електрода за одређивање завршне тачке титрације при квантитативном одређивању катјона који не кородирају амалгамску електроду. Ово се постиже избором титрационог средства чији анјон има оксидационе особине и који истовремено гради тешко-растворно једињење или комплекс са испитиваним катјоном. Описана је метода за одређивање Ba^{2+} јонова титрацијом са $Cr_2O_7^{2-}$ јоновима (и обрнуто). Добијени резултати су статистички обрађени. Средње релативне грешке крећу се у границама од $-0{,}07$ до $-1{,}03\%$ при одређивању Ba^{2+} јонова и $+0{,}09$ до $-0{,}37\%$ при одређивању $Cr_2O_7^{2-}$ јонова.

У нашим претходним радовима показали смо да се капљућа олово-амалгамска електрода може применити као индикаторска електрода при потенциометријском одређивању олова и анјона који са Pb^{2+} јоновима граде тешко-растворна једињења[1,2].

Елементе чији је стандардни потенцијал позитивнији од стандардног потенцијала олово-амалгама ($E^0_{Pb\,(Hg)} = -0{,}126$ V), као што су Cu и Ag, такође би било могуће одређивати уз Pb-амалгамску електроду. Она се у овом случају понаша као псеудо-реверсибилна електрода[3].

Елементи чији је стандардни потенцијал негативнији од потенцијала олово-амалгама не могу кородирати електроду и самим тим не утичу на њен потенцијал. Међутим, као што ће у овом раду бити показано, то не мора да буде сметња за одређивање оваквих елемената.

Чињеница да се Pb-амалгамска електрода понаша као псеудо-реверсибилна и према анјонима који имају оксидационе особине[1], на пример према $Cr_2O_7^{2-}$ јоновима, проширује могућност примене ове електроде у аналитичке сврхе. Избором погодног анјона као титрационог средства, могуће је одређивати и електронегативније метале од олова уз Pb-амалгамску електроду. При томе анјон мора да испуњава два услова: да са одређиваним катјоном гради тешко-растворно једињење или стабилан комплекс и да поседује оксидационе особине.

На основу овога испитали смо и разрадили брзу и једноставну методу за квантитативно одређивање Ba^{2+} јонова титрацијом са калијум-бихроматом.

* Рад II в. лит. 2.

Digitized by Google

Баријум до сада није било могуће одређивати потенциометријском титрацијом због недостатка погодне индикаторске електроде. Покушај коришћења стационарне Ba-амалгамске индикаторске електроде не даје добре резултате, јер потенцијал електроде опада у току рада[4].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД

Техника рада описана је у једној од претходних публикација[2].

Као основни раствори припремљени су 1 mol/dm³ раствор $BaCl_2$ и 0,2 mol/dm³ раствор $K_2Cr_2O_7$, који су стандардизовани уобичајеним методама.

Разблаживањем основних раствора прављени су раствори жељених концентрација и то: $1 \cdot 10^{-1}$, $5 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³

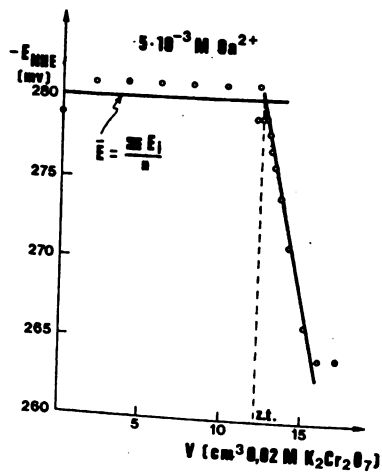
У току реакције

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2BaCrO_4(ч) + 2H^+ \qquad (1)$$

ослобађају се водонични јонови, што доводи до повећања растворљивости талога и утиче на стабилност потенцијала индикаторске електроде. Због тога је киселост раствора одржавана константном додатком ацетатног пуфера (pH = 4,75).

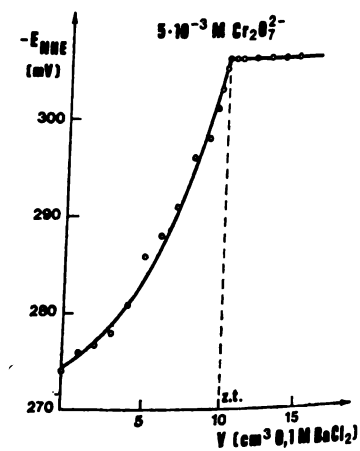
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Методу је могуће применити и за обрнуто одређивање ($Cr_2O_7^{2-}$ са Ba^{2+} јоновима). Обе могућности су испитане и биће разматране заједно.



Слика 1

Титрација раствора калијум-бихромата баријум-хлоридом
Titration of a potassium bichromate solution with barium chloride. Dropping Pb (Hg) indicator electrode.



Слика 2

Титрација раствора баријум-хлорида калијум-бихроматом
Titration of a barium chloride solution with potassium bichromate. Dropping Pb (Hg) indicator electrode.

Digitized by Google

Титрационе криве приказане су на сликама 1 и 2.

Стандардни потенцијал баријума ($E^0_{Ba^{2+}/Ba} = -2{,}90$) негативнији је од стандардног потенцијала Ba-амалгама ($E^0_{Pb\,(Hg)} = -0{,}126$ V). У току реакције (једначина 1) долази до смањења концентрације Ba^{2+} јонова у раствору, али потенцијал индикаторске електроде се не мења током титрације. После еквивалентне тачке пораст концентрације дихроматних јонова доводи до позитивирања потенцијала електроде.

Завршна тачка титрације одређује се из прелома титрационе криве. При одређивању баријума (сл. 1) експериментално одређене вредности потенцијала мало одступају од идеално праве линије, па је хоризонтални део криве повлачен као средња вредност потенцијала ($\bar{E}$), као што је приказано на слици.

Код обрнуте титрације потенцијал индикаторске електроде је константан после завршне тачке, тако да није потребно цртати титрациону криву да би се одредио крај титрације (сл. 2).

Резултати титрација приказани су у таблицама I и II.

ТАБЛИЦА I TABLE

Титрација Ba^{2+} *јонова са* K_2CrO_7 *уз капљућу* Pd(Hg) *индикаторску електроду*
Titration of Ba^{2+} *ions with* $K_2Cr_2O_7$ *using a dropping* Pb (Hg) *indicator electrode*

Концентрација Ba^{2+} јонова Concentration of Ba^{2+} ions (mol/dm³)	Број титрација No. of titrations	Узето Taken Ba^{2+} (mg)	Нађено Found Ba^{2+} (mg)	Средња грешка Mean error (%)
$1 \cdot 10^{-1}$	5	1360	1346±15	−1,03
$5 \cdot 10^{-2}$	5	680,2	674,1±4,6	−0,90
$1 \cdot 10^{-2}$	5	136,0	135,9±0,65	−0,07
$1 \cdot 10^{-3}$	5	68,00	67,36±0,46	−0,94

ТАБЛИЦА II TABLE

Титрација $Cr_2O_7^{2-}$ *јонова са* $BaCl_2$ *уз капљућу* Pd(Hg) *индикаторску електроду*
Titration of $Cr_2O_7^{2-}$ *ions with* $BaCl_2$ *using a dropping* Pb (Hg) *indicator electrode*

Концентрација $Cr_2O_7^{2-}$ јонова Concentration of $Cr_2O_7^{2-}$ ions (mol/dm³)	Број титрација No. of titrations	Узето Taken $Cr_2O_7^{2-}$ (mg)	Нађено Found $Cr_2O_7^{2-}$ (mg)	Средња грешка Mean error (%)
$1 \cdot 10^{-1}$	5	2160	2152±14	−0,37
$5 \cdot 10^{-2}$	5	1080	1081±14	0,09
$1 \cdot 10^{-2}$	5	216,0	215,4±1,3	−0,28
$5 \cdot 10^{-3}$	5	108,0	107,6±1,2	−0,37

Иако су промене потенцијала индикаторске електроде у току титрације релативно мале (15—40 mV) завршне тачке титрација могу лако да се одреде све до концентрација од $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. При нижим концентрацијама промене потенцијала су недовољне за одређивање завршне тачке.

Digitized by Google

Из таблица I и II се види да је тачност одређивања већа у случају титрације $Cr_2O_7^{2-}$ јонова, што је у складу са већом стабилношћу потенцијала индикаторске електроде при оваквом одређивању.

Обе методе су испитане применом регресионе анализе и установљено је да немају систематску грешку.

У овом раду указано је на значајно проширење могућности примене амалгамских електрода у аналитичке сврхе. Истовремено су разрађене две лаке, брзе и једноставне методе за одређивање Ba^{2+} односно $Cr_2O_7^{2-}$ јонова.

SUMMARY

POTENTIOMETRIC DETERMINATIONS WITH DROPPING LEAD-AMALGAM INDICATOR ELECTRODE. III. DETERMINATION OF BARIUM IONS

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 *Belgrade*

We have demonstrated in our previous work that the Pb (Hg)-electrode can be used as an indicator electrode for the determination of the Pb^{2+}, IO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$ and CO_3^{2-} ions. This work reports the investigation of the possibility of determining those cations that are incapable of corroding the Pb (Hg)-electrode. It was found that the titrating agent must be able to form a poorly suluble compound with the given cation and must have oxidative properties. A method for determination of Ba^{2+} ions by means of $Cr_2O_7^{2-}$ ions, as well as a method for determination of $Cr_2O_7^{2-}$ ions by means of Ba^{2+} ions, was developed. The end point should be evaluated from the break in the titration curve. The mean relative errors range from -0.07 to -1.03%, for the determination of barium and -0.37 to $+0.09\%$ for the determination of dichromate.

(Received 7 April 1981)

ЛИТЕРАТУРА

1. О. С. Виторовић, Д. Д. Полети, *Гласник Хем. друштва Београд*, **43**, 161 (1978)
2. О. С. Виторовић, М. Ј. Прњат – Хедрих, Д. Д. Полети, *Ibid.* **44**, 567 (1979)
3. О. С. Виторовић, *Ibid.* **42**, 357 (1977)
4. E. Hakoila, *Suomen Kemistilehti*, **B 39**, 96 (1966).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (8) (1981)

ИЗВЕШТАЈ О РАДУ СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА У 1980. ГОДИНИ

(Поднет редовној Годишњој скупштини Друштва одржаној 19. јануара 1981. године у Београду, од стране секретара Друштва Љубице Врховац)

Драге колегинице и колеге,

За нама је још једна година у којој је, у своме свеукупном раду, наше Друштво учинило даљи крупан корак напред у своме непрекидном успону и сталном повећању својих, већ бројних делатности. У минулој 83. години постојања и рада, СХД је постало бројније за 344 нова члана, претежно младих хемичара, као и за једну нову подружницу. Обим пословања је у односу на претходну годину повећан за 25%.

Резултати рада Друштва у протеклој години, сумирани у овом извештају, постигнути су залагањем и пожртвованим радом свих чланова Друштва. У томе раду било је проблема и тешкоћа на које ћемо такође указати.

НАУЧНЕ МАНИФЕСТАЦИЈЕ

XXIII саветовање хемичара СР Србије

Међу најважнијим научним манифестацијама нашег Друштва је Саветовање хемичара СР Србије, које је постало традиција и веома користан вид наше активности. За овогодишње Саветовање, које је XXIII по реду, пријављено је 90 радова који су саопштени кроз следеће секције:

I — Општа и неорганска хемија
II — Органска хемија и биохемија
III — Физичка хемија
IV — Аналитичка хемија
V — Металургија
VI — Хемијско инжењерство
VII — Наставна секција

Број пријављених радова је ове године мањи у односу на прошлогодишње Саветовање у току кога су била саопштена 104 рада. Не улазећи у оцену да ли нам је научна продукција смањена, може се претпоставити да је учествовање хемичара Србије у току године и на другим научним манифестацијама као што су II састанак хемичара АП Војводине, VII југословенски симпозијум о хемији и технологији макромолекула, II југословенски симпозијум о органској хемији итд., вероватно имало утицаја на број пријављених радова за овогодишње Саветовање. Радови наше Наставне секције су се и ове године односили на актуелну проблематику као што је реализација програма хемије у основним школама.

IX југословенски састанак студената чисте и примењене хемије са међународним учешћем

Од 18—20. децембра 1980. године, Нови Сад је по девети пут био домаћин најмлађим научним радницима, студентима чисте и примењене хемије. У оквиру овог састанка, своје радове изложила су 63 студента из Љубљане, Загреба, Бања Луке, Тузле, Скопја, Крагујевца, Београда и Новог Сада, као и иностранн гости из Чехословачке и Мађарске.

Уводно предавање је одржала проф. Паула Путанов, дописни члан Војвођанске академије наука и уметности са темом: „Катализа као феномен, област научног рада и значајан чинилац прогреса". По општој оцени, овогодишњи састанак по

Digitized by Google

броју и квалитету радова био је досада најуспешнији, а карактерисала га је жива размена мишљења. Одлучено је да се наредни састанак одржи од 17—19. децембра 1981. године у Новом Саду и да прерасте у конгрес.

I југословенски симпозијум о керамици

Српско хемијско друштво се у прошлости са успехом ангажовало и на организовању научних манифестација на југословенском нивоу, а под покровитељством Уније хемијских друштава Југославије. Ове године је у организацији нашег Друштва, а у име Уније хемијских друштава Југославије, одржан I југословенски симпозијум о керамици. За ову манифестацију, која је трајала од 19—21. јануара 1981. године у Београду, било је пријављено 98 саопштења, 5 пленарних и 1 секцијско предавање. Рад Симпозијума се одвијао кроз следећих 5 секција:

I — Сировине
II — Ватростални материјали
III — Грађевинска, фина керамика и стакло
IV — Цемент и остала везива и агрегати
V — Савремени керамички материјали

У оквиру Симпозијума, одржана су следећа пленарна предавања:

1. Академик проф. др М. М. Ристић, Институт техничких наука САНУ: „Наука о синтеровању и развој савремених материјала",
2. Prof. Dr. R. Pampuch, Институт за материјале Академије за рударство и металургију, Краков: „Керамички материјали, механичке особине и нови правци развоја",
3. Prof. Dr. G. Petzow, Institut Max Planck, Штутгарт: „Кристалохемија и односи фаза у нитридној керамици",
4. Проф. др Д. Колар, Институт „Јожеф Стефан", Љубљана: „Значај микроструктуре керамике за електронику",
5. Проф. др Л. Жагар, Рударски институт за неметале Техничке велике школе, Ахен: „Својства површине стакла и адсорпција водене паре при различитим температурама".

Секцијско предавање:

Др С. Маринковић, Институт „Борис Кидрич", Винча: „Истраживања на угљеничним материјалима — садашње стање и перспективе".

Радови који су презентирани на Симпозијуму, штампани су in extenso у посебном Зборнику за све учеснике Симпозијума.

Интересовање за Симпозијум је било велико и у његов рад су били укључени највећи производни и научно-истраживачки центри из ове области у Југославији.

Организациони одбор Симпозијума, у чијем су саставу били представници привредних, научно-истраживачких и других организација је уз велико ангажовање сваког појединог члана, успео да од већег броја радних организација прикупи средства у висини од 600.000 динара и око 100.000 девизних динара. Српско хемијско друштво користи и ову прилику да захвали свим радним организацијама које су својим суфинансирањем омогућиле одржавање овог Симпозијума.

Јавна трибина

Јавна трибина, коју смо по трећи пут организовали у оквиру наших јануарских научних и стручних манифестација, има изгледа да постане нови трајни вид делатности СХД. Подстакнути великим интересовањем наших чланова за рад претходних трибина, Друштво је и ове године организовало Јавну трибину са темом: „Потребе, профили и перспективе кадрова у областима хемијско-технолошких наука".

Избором ове теме постојала је намера да се кроз јавну дискусију за коју су, осим чланова СХД, позвани представници Привредне коморе Београда, удруженог рада из области хемијске индустрије, одговарајући факултети који школују кадрове за ову област привреде и друге друштвене институције, истакну проблеми и оцени стање и перспективе школовања кадрова хемијско-технолошке струке.

За дискусију су предложене следеће тезе:

Digitized by Google

- Продуктивност наших стручњака,
- Развој високо-школске мреже,
- Постдипломске студије и перманентно образовање,
- Усклађивање наставних планова и програма са потребама удруженог рада,
- Криза запошљавања — криза уписа на хемијско-технолошке факултете,
- Могући доприноси наших стручњака смањењу куповине страног знања и технологије,
- Место и улога наших стручњака у светској науци.

Уводна излагања је дао проф. др Душан Вучуровић, декан Технолошко-металуршког факултета у Београду и дипл. инж. Владимир Симић, секретар за хемију у Привредној комори Београда, а модератор дискусије је био дипл. инж. Љубиша Милосављевић, директор Центра за техноекономику ИХТМ.

ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА

Ни у протеклој 1980. години наше Друштво није било у могућности, због недостатка финансијских средстава, да позове истакнуте научнике из земље и иностранства да буду гости Друштва и да нашим члановима одрже предавања и пренесу своја знања и искуства. Повремене могућности за овакве позиве су углавном симпозијуми и летње школе за које се обезбеђује посебно финансирање. Међутим, ми већ више година користимо сваку погодну прилику, када се поједини научни радници налазе у Београду као гости других институција, да их позовемо да за чланове СХД одрже пленарна предавања. На тој основи, у протеклој години су организована следећа пленарна предавања:

1. John Beynon, академик из Велике Британије: „Савремени масени спектрометар — комплетна хемијска лабораторија",
2. Dr. Manfred Regitz, професор Универзитета у Кајзерлаутерну, СР Немачка: „Електрофилне супституције код диазоалкана",
3. Prof. Bodie E. Douglas са Универзитета у Питсбургу, Пенсилванија, САД: „^{13}C NMR проучавања амино-киселинских кобалт(III) — комплекса",
4. Др Кемал Капетановић, академик, професор Металуршког факултета у Зеници: „Прилог проблему оксидних укључака у тешким ковачким инготима",
5. Др Ерно Гегуш, виши научни сарадник Техничког универзитета у Веспрему, Мађарска: „Проблеми и развој спектрохемијске анализе металних узорака",
6. Dr. Brian E. Conway, професор Универзитета у Отави, Канада: „Индивидуалне јонске особине и специфична адсорпција на електродним површинама",
7. Dr. John Wotiz, професор Универзитета Јужног Илинојa, Карбондејл, САД: „Улога европских научних музеја у настави хемије",
8. Prof. Dr. Hermann J. Cantow, директор Института за хемију макромолекула у Фрајбургу, СР Немачка: „Конформација и механичко понашање полимера",
9. Dr. Salo Gronowitz, професор Универзитета у Лунду, Шведска: „Регијо — и стереоспецифична синтеза супституисаних винил ацетилена преко 3-тиенил-литијумових и 3-селенienил-литијумових деривата",
10. Dr. Ronald Archer, професор Универзитета Масачусетс, Амхерст, САД: „Координациони полимери — јединствене могућности са цирконијумом и волфрамом".

ПУБЛИКАЦИЈЕ ДРУШТВА

Гласник хемијског друштва, Београд

Гласник хемијског друштва је у 1980. години излазио редовно. Одштампане су свеске 9—11 за 1979. као и цело годиште од 1—11 за 1980. годину. Време излажења часописа је скраћено тако да за чланке који нису каснили због рецензије, просечно време од предаје до изласка из штампе износи свега 3 месеца. Број штампаних радова за последње три године је у сталном опадању и у 1980. години, у којој је штампано 64 рада, то смањење износи 30% у односу на 1979. годину. Међутим, у сталном је порасту број радова штампаних на светским језицима и у 1980. години је било око 80% таквих радова.

Digitized by Google

Пошто су услуге штампања знатно порасле у односу на претходну годину, биће неопходно да се повећају и претплате на овај часопис. Главни и одговорни уредник Гласника је проф. др *Слободан Рибникар* који је својим великим ангажовањем допринео редовном излажењу овог нашег часописа.

Хемијски йреїлед

Други часопис нашег Друштва је Хемијски преглед који излази 21 годину. Редакциони одбор, на чијем челу је главни и одговорни уредник проф. *Сйанимир Арсенијевић*, се веома много залагао да часопис уредно излази и да окупи што већи број сарадника из разних грана хемије, како из теоријске тако и из примењене и наставне хемије.

На предлог Редакционог одбора, у Савет редакције изабран је по један члан из Македоније, Словеније, Хрватске и Црне Горе. Тиме се желело да се још више прошири сарадња са хемичарима из других република како би се повећао број сарадника часописа и његових претплатника.

Од шест предвиђених бројева за 1980. годину, четири су изашла из штампе, а још два броја која се налазе у штампи треба да буду готова до 20. јануара 1981. године. У једном од бројева је објављена Комеморативна седница Српског хемијског друштва поводом смрти друга Тита.

Од осталих радова, 12 се односи на теоријску и примењену хемију, 5 радова на наставу хемије и 2 рада из историје хемије и физике.

Због повећања цене штампања часописа преко 30%, било је неминовно да се предложи и повећање износа за претплату и на овај часопис.

Вести из СХД

Наше ,,најмлађе'' гласило ,,Вести из СХД'' излази свега 3 године. У прошлој години штампана су три броја, тј. бројеви од 7—9. Највећу тешкоћу Редакционом одбору, на чијем челу је др *Радослав Адић*, представља постизање потпуне ажурности у информисању чланова Друштва о актуелним вестима због преоптерећености штампарије Завода за графичку технику Технолошко-металуршког факултета у Београду, у чијем се погону штампа овај лист.

САРАДЊА СХД СА ОРГАНИЗАЦИЈАМА УДРУЖЕНОГ РАДА

Наше Друштво је од пре две године започело један нови вид делатности — сарадњу са организацијама удруженог рада. Тиме нам је пружена још већа могућност ангажовања на стручним питањима од непосредног интереса за радну организацију. Овај вид сарадње и организовања регулише се самоуправним споразумима према којима СХД организацији омогућује следеће:

— да сваке године буде информисана о плану рада и финансијском пословању, с правом да даје предлоге и сугестије на годишњи план активности Друштва и његово пословање, на који начин непосредно утиче на политику Друштва и има могућност да је прилагоди и приближи својим потребама и интересовању,
— да бесплатно прима по два примерка научне публикације ,,Гласник хемијског друштва, Београд'', научно-стручне публикације ,,Хемијски преглед'' и информативног листа Друштва ,,Вести из СХД'',
— да је редовно обавештава о саветовањима, симпозијумима, пленарним и секцијским предавањима, као и другим научним и стручним манифестацијама које организује Друштво,
— учешће без котизације за два члана радне организације на свим манифестацијама Друштва,
— да у седишту радне организације, или у неком другом месту, Друштво организује семинаре и предавања из договорених области,
— повезивање са научним и стручним институцијама у земљи и иностранству, а у циљу организовања предавања истакнутих стручњака и обављању размене мишљења,
— бесплатно објављивање краћих стручних обавештења у публикацијама Друштва,

Digitized by Google

– бесплатно штампање једног огласа годишње у публикацији Друштва, а 25% попуста на сваки следећи објављени оглас.

Радна организација има право да предложи Друштву, да се у месту њеног седишта формира секција за разматрање и изучавање проблема појединих ужих специјалности из области хемије, технологије, металургије и хемијског инжењерства уколико за то постоји интересовање и повољни услови за организацију такве активности.

Радна организација, као свој допринос раду Друштва, уплаћује годишње договорени износ средстава. Висина доприноса утврђује се договорно за сваку годину посебним уговором.

Сви самоуправни споразуми закључени 1978., обновљени су 1979. и 1980. године.

ФИНАНСИЈЕ ДРУШТВА

Целокупна активност СХД се заснива искључиво на добровољном и бесплатном раду чланова Друштва. Међутим, за реализацију циљева и функција Друштва, неопходна су знатна материјална средства. Ово се првенствено односи на издавање наших публикација, организовање наших научних и стручних манифестација, ангажовање сталних и хонорарних службеника, трошкови канцеларије и комуницирање са преко 2000 чланова Друштва итд.

До пре две године, наши стални и једини извори прихода били су дотације РЗНСРС, чланарине, претплате на часописе као и повремена помоћ радних организација за одржавање и организовање научних скупова као што су симпозијуми и летње школе. Сталним повећањем обима рада и активности Друштва, повећане су и потребе за додатним финансирањем. Од 1978. године СХД је добило још једну могућност обезбеђивања средстава намењених за финансирање штампања Гласника Друштва, а то су доприноси од пројеката из области фундаменталних истраживања. На овај начин је, захваљујући великом разумевању носилаца и сарадника ових пројеката, у 1978. години Друштву обезбеђено 200.000 динара, а у 1980. години та цифра се повећала на 584.000 динара.

Други додатни извор прихода су самоуправни споразуми о сарадњи са организацијама удруженог рада. Уз заиста велико залагање наших чланова Друштва и колега из удруженог рада, у 1978. години са 20 оваквих самоуправних споразума Друштву је обезбеђено 215.000 динара. Овај вид сарадње је настављен и у 1980. години и уз све мере стабилизације и штедње, реализована је сума од 475.000 динара. Мислимо да за овај вид сарадње има још много могућности па се надамо да ћемо и даље, као и до сада, имати подршку и помоћ наших колега из удруженог рада на чему им и овом приликом захваљујемо.

СТАЊЕ ЧЛАНСТВА

Евиденција чланства Друштва и претплатника на наше часописе је стална брига канцеларије Друштва. Компјутеризацијом адреса чланова и претплатника, завршеном у 1979. години, знатно је олакшано комуницирање канцеларије и чланства и дистрибуција информација и часописа. Међутим, и поред осавремењавања администрације, још увек, услед неблаговременог обавештења канцеларије о промени адресе наших чланова, долази до враћања пошиљки па и прекида контакта са члановима. Осим тога, и даље је актуелан проблем наплате дуговања за чланарину и претплате за један број чланова. Извршено је више покушаја да анимирамо дужнике да измире своје обавезе, одзива је било, али још увек не можемо бити задовољни. Прегледом евиденције, установили смо да је на ужој територији СР Србије у СХД учлањено 1783 члана, што када се сабере са бројем чланова из САП Војводине, даје цифру од око 2200 чланова.

На Гласник Друштва је претплаћено око 750 чланова, а на Хемијски преглед преко 1000.

У протеклој години, као што смо навели, Друштву су приступила 344 нова члана што је око 3 пута више у односу на претходну годину.

Digitized by Google

РАД ПРЕДСЕДНИШТВА И УПРАВНОГ ОДБОРА

На прошлој Годишњој скупштини, за Управни одбор изабрано је на годину дана 122 члана. Пошто, према Статуту Друштва, у његов састав улазе почасни чланови Друштва и председници секција и подружница, то је укупан број чланова Управног одбора износио 160. У односу на број свих чланова СХД, то је око 7%. Овако бројно руководеће тело у коме је, у ствари, заступљен сваки 14. члан нашег Друштва, може да обезбеди доношење одлука и формулисање концепције развоја и рада Друштва на веома широкој демократској основи.

У току 1980. године све 4 планиране седнице Управног одбора су одржане и на њима је увек била присутна велика већина чланова УО, што указује на велику привржености наших чланова раду и циљевима Друштва.

Председништво СХД је у протеклом мандатном периоду сачињавао 21 члан. У току 1980. године Председништво је одржало 12 редовних седница и једну са Секретаријатом Хемијског друштва Војводине у Новом Саду. У његовом раду манифестовали су се хомогеност, добра воља и несебично залагање сваког појединог члана.

У рад Управног одбора и Председништва биле су укључене све основне делатности нашег Друштва као што су издавачка делатност, организовање наших научних и стручних манифестација, рад подружница и секција и финансирање Друштва. Свим овим питањима посвећени су посебни делови овог извештаја. Осим њих, у протеклом периоду, Управни одбор и Председништво бавили су се и другим акцијама и одлукама и неке од њих биће изнете и на овом месту.

Наше Друштво се од пре две године активно укључило у реализацију иницијативе друга Тита о увођењу колективног руковођења. Стога смо на прошлој Годишњој скупштини изнели и одређене предлоге у вези са избором председника и секретара. Пратећи реализацију те идеје у нашем друштву, у току протекле године, више пута смо контактирали са представницима координационих тела ССРН Србије и анализирали нашу досадашњу праксу и промене које би даље требало увести. Сматрамо да би избор председника на две године, о чему је поднет предлог Годишњој скупштини, био у духу интенција које по овом питању постоје у нашој средини.

У току 1980. године кроз пригодна предавања у подружницама Друштва укључили смо се у акцију ССРНЈ „Ништа нас не сме изненадити".

На основу предлога секција и подружница Друштва, Комисија за јавна признања припремила је предлоге да се истакнутим члановима нашег Друштва доделе јавна признања. Скупштини су поднети предлози за 2 почасна члана из иностранства, 2 почасна члана из наше земље и 3 заслужна члана.

Први пут 1980. године СХД је увело и награду за најбоље студенте хемијско-технолошких наука. Награда предвиђа двогодишњи комплет наших часописа, ослобађање плаћања чланарине за 2 године и 1000 динара.

Са Унијом хемијских друштава Југославије СХД остварује задовољавајућу сарадњу преко својих делегата у Председништву и Скупштини Уније, академика проф. *Александра Деспића* и проф. *Јована Величковића* као и преко других делегата у стручним комисијама и Комисији за међународне односе Уније.

Један од видова сарадње нашег Друштва и Уније је заједничко планирање предстојећих југословенских научних манифестација, међу којима је и II југословенски симпозијум о хемији и технологији текстила који ће се одржати, у организацији нашег Друштва, следеће 1982. године у Београду.

Сарадња са Друштвом пластичара и гумараца из Загреба, започета пре две године, успешно се развија и унапређује. На Међународној конференцији о образовању кадрова из области гуме и пластике, на позив Друштва пластичара и гумараца, у име нашег Друштва присуствовао је председник СХД проф. *Драгомир Витороваић*.

Реализовање одлука Управног одбора и Председништва и ажурном пословању и функционисању Друштва у протеклој години, допринели су у великој мери и наши службеници запослени у канцеларији Друштва.

РАД ПОДРУЖНИЦА СХД

До 1980. године СХД је на ужој територији Србије имало 7 подружница. Крајем 1980. године група наставника хемије из Титовог Ужица на челу са Драгојлом Нешовићем, просветним саветником, обратила се Председништву СХД са

Digitized by Google

жељом да се у њиховом граду организује подружница СХД, што је на седници Управног одбора одржаној 26. децембра 1980. год. са задовољством прихваћено. За првог председника ове новоформиране подружнице изабран је *Драгојле Нешовић*.

Подружница — Краљево

Подружница у Краљеву има 76 чланова. У протеклој години активност подружнице се одвијали по секцијама, односно међуопштинским активима и то: Актив наставника хемије у Краљеву (који обухвата општине Краљево, Рашку и Врњачку Бању), Актив наставника хемије у Новом Пазару (за Нови Пазар, Тутин, и Сјеницу) и Актив професора хемије у усмереном образовању (за Краљево, Рашку, Врњачку Бању, Нови Пазар, Тутин и Сјеницу).

У 1980. години по активима су одржана предавања и дискусије са следећим темама:

1. „Примена СИ јединица", предавач др Дарко Шепа, доцент Технолошко-металуршког факултета у Београду;
2. „Особине неких савремених бојних отрова и заштите од њих", предавач др Милинка Ћосић, научни сарадник Војно-техничког института у Београду;
3. „Методика физичко-хемијског експеримента",
„Планирање и припремање наставе физичке хемије на примеру теме — Оптичке особине материје", предавач Михаило Марковић, професор ХТРОЦ у Београду;
4. „Планирање и припремање наставе", предавач мр Станоје Петровић, саветник за математику у Међуопштинском заводу за унапређење васпитања и образовања у Краљеву;
5. „О праћењу и оцењивању рада ученика основне школе",
„Проблеми у реализацији програма хемије у VII разреду основне школе",
„Планирање и упутства за реализацију програма хемије у VIII разреду основне школе",
„Резултати испитивања остареног програма хемије у VII разреду основне школе помоћу тестова",
„Реализација програма из хемије и физичке хемије у усмереном образовању на подручју краљевачког региона", предавач Славољуб Ђукић, саветник у Међуопштинском заводу за унапређење васпитања и образовања у Краљеву;
6. „Техника и методика неких огледа у оквиру практичних вежби из хемије у VII разреду основне школе", предавач Камициорац Миодраг, наставник хемије у основној школи у Краљеву.

Састанцима и предавањима је присуствовало око 25—40 чланова.

Осим наведених тема, Подружница је у протеклој години била активна и на популаризацији и омасовљењу такмичења у оквиру Покрета „Науку младима". У ово такмичење биле су укључене скоро све основне школе и неколико образовних центара усмереног образовања.

Годишња скупштина Подружнице одржана је 22. XI 1980. године. Извештај о раду Подружнице у 1980. години поднео је председник Славољуб Ђукић. Извештај о раду је прихваћен у, целости и оцењено је да је рад у 1980. години био веома садржајан. Обухваћена је најважнија проблематика у вези са применом нових програма у основном и усмереном образовању и васпитању.

На Скупштини је изабран нови Управни одбор од 9 чланова и председник Подружнице *Славољуб Ђукић*.

У 1981. години садржаји рада Подружнице ће такође бити претежно из области наставе у основном и усмереном образовању. Међутим, осећа се потреба да се поред досадашњег информисања чланова о одређеној проблематици уводе активнији облици и методе рада на усавршавању наставног кадра. Потребно је осмислити и припремити услове за активан рад у мањим групама, што захтева знатно већу материјалну основу и одговарајући профил стручњака. Међуопштински завод за унапређење васпитања и образовања у Краљеву планира у 1981. години да, преко СИЗ-ова који финансирају васпитно-образовни рад, обезбеди средства за такав вид усавршавања наставника и професора. За реализацију планираних садржаја рада на стручно-методичком усавршавању, Завод ће преко ове Подружнице ангажовати истакнутије практичаре са свог подручја и научне раднике са одговарајућих факултета.

Digitized by Google

Подружница — Ниш

Основна делатност Подружнице у протеклој години састојала се у организовању стручних предавања, екскурзија и популаризацији хемијско-технолошких наука међу средњошколском и студентском омладином.

Одржана су следећа предавања:

1. ,,Земља — планета на којој живимо'', предавач др Стеван Карамата, професор Природно-математичког факултета у Београду (присуствовало 110 чланова);
2. ,,Комплекси прелазних метала'' и ,,Кинетика органских реакција'', предавачи су били др Миленко Ћелап и др Мирјана Хранисављевић, професори Природно-математичког факултета у Београду (присуствовало 76 чланова);
3. ,,Хроматографија у танком слоју'', предавач др Миодраг Петковић, професор Медицинског факултета у Нишу (присуствовало 35 чланова);
4. ,,Битуминозни шкриљци као потенцијали Србије'', предавач др Драгомир Виторовић, професор Природно-математичког факултета у Београду (присуствовало 153 члана);
5. ,,Историјски развој фотографије и материјала'', предавач дипл. хем. Живојин Миљковић из СОУР ЕИ Ниш. Ово предавање је било намењено средњошколској омладини.

Захваљујући раду Подружнице и популаризацији хемијско-технолошких наука међу средњошколском омладином у чему се нарочито ангажовао секретар Драгић Вукомановић. У СХД се преко Подружнице учланио рекордан број 230 младих хемичара.

Изабрано је 11 нових чланова Управног одбора Подружнице и 3 члана Надзорног одбора, а за председника је поново изабран др *Павле Премовић*.

За 1981. годину планиран је већи број предавања из хемијских и сродних наука као и неколико екскурзија.

У 1981. години Подружница ће прославити 30 година рада.

Подружница — Крушевац

Подружница је обновила рад јуна 1980. године после дужег мировања када је одржана седница на којој је изабран председник мр *Градимир Милошевић* и секретар мр инж. *Радивој Пойовић*. Истовремено су одржана и следећа предавања:

1. ,,Примена Система СИ јединица у хемији и технологији'', предавач др Бојан Ђорђевић, професор Технолошко-металуршког факултета у Београду;
2. ,,Тенденција развоја бојних отрова'', предавач мр инж. Милош Вујадиновић, потпуковник ЈНА, ШЦ АБХО, Крушевац.

Обнављањем рада Подружнице, у току је окупљање и активирање чланова Друштва, а у кратком времену Подружници се пријавило 14 нових чланова.

Подружница — Врање

У протеклој 1980. години, Подружница се у своме раду суочавала са проблемима од којих су углавном: велика удаљеност и распршеност чланова, немогућност бржих комуникација са њима, недостатак материјалних средстава и др. Подружница је имала 2 састанка на којима су одржана следећа предавања:

1. На првом састанку са темом: ,,Однос структуре и реактивности молекула'', предавач др Љубинка Лоренц, професор Природно-математичког факултета у Београду и ,,Извори загађења воде и принципи утврђивања загађености'', предавач др Владимир Рекалић, професор Технолошко-металуршког факултета у Београду;
2. На другом састанку са темом: ,,Методе и облици реализације програма хемије у основним школама и на I ступњу усмереног образовања'', предавач Момчило Јоветић, професор.

Предавањима су, осим чланова Подружнице, присуствовали и ученици Педагошке академије из Врања.

На годишњој скупштини која је одржана 25. октобра 1980. године, поднет је извештај о раду, изабран Управни одбор и Надзорни одбор од 6 чланова и председник подружнице проф. *Живадин Аврамовић*.

Подружница — Лесковац

Подружница је у току 1980. године одржала два састанка и годишњу скупштину.

Digitized by Google

Теме за дискусију на првом састанку биле су: ,,Такмичење из хемије'', ,,Програми хемије и тешкоће при реализовању''. На другом састанку расправљано је о ,,Анализи успеха из хемије у протеклој школској години'' и ,,Опремању кабинета и лабораторија у школама''.

На годишњој скупштини одржаној 15. децембра 1980. године, прихваћен је извештај о раду и изабрано руководство Подружнице. За председника Подружнице је поново изабран *Светолик Костић*, професор.

Подружница — Бор

Подружница је у 1980. години у сарадњи са Техничким факултетом у Бору, организовала серију предавања које је одржао prof. dr Ferron A. Olson са Универзитета Јута, Солт Лејк Сити, САД, са темама:

1. Кинетички модели лужења у којима не учествују електрохемијске реакције,
2. PH-дијаграми на повишеним температурама са прегледом других важних термодинамичких аспеката лужења,
3. Електрохемијски модели лужења,
4. Редукција $CuFeS_2$ коришћењем SO_2 гаса,
5. Редукција бакра из концентрата Electro-Slurry процесом,
6. Оксидација бронита коришћењем кисеоника или ферихлорида као оксидационог средства,
7. Потрошња енергије у металургији бакра.

Осим наведених, одржана је и друга серија предавања са темама:

1. ,,Борирање угљеничних челика'', предавач мр Божидар Станојевић, Технички факултет, Бор;
2. ,,Пренос масе у дисперзним системима'', предавач мр Велизар Станковић, Технички факултет, Бор;
3. Прерада флотационе јаловине рудника бакра Бор у циљу добијања глинице и цемента'', предавач др Живан Живковић, Технички факултет, Бор;
4. ,,Утицај режима деформације на ојачање AlMgSi легура'', предавач др Слободан Стојадиновић, Технички факултет, Бор.

Наведеним предавањима присуствовало је просечно око 15—20 слушалаца.

На годишњој скупштини изабрано је 12 чланова управног одбора и председник Подружнице др *Звонимир Станковић*. За следећу годину се предвиђа веома обиман програм рада.

Подружница — Крагујевац

Подружница је свој рад у 1980. години одржала кроз предавања, за која су били ангажовани гости који су посетили Институт за хемију Природно-математичког факултета Универзитета ,,Светозар Марковић'' у Крагујевцу, као и један предавач са ПМФ у Крагујевцу.

Одржана су следећа предавања:

1. ,,Неки аспекти био-неорганске хемије'', предавач prof. dr Bodie E. Douglas, Универзитет у Питсбургу;
2. ,,Граф-теоријски модели у хемији'', предавач prof. dr Frank Harary, Универзитет у Мичигену;
3. ,,Примена графова у хемији'', предавач др Иван Гутман, доцент Природно-математичког факултета у Крагујевцу.

Преко Подружнице се у СХД учланило 12 нових чланова.

Председник Подружнице је др *Иван Гутман*.

РАД СЕКЦИЈА СХД

Српско хемијско друштво је у своме саставу до прошле године имало 16 секција. На последњој годишњој скупштини, јануара 1980. године, основана је још једна, 17-та Секција за теоријску хемију. У току протекле 1980. године, поново је оживела рад и Секција за угаљ, нафту и петрохемију под новим називом Секција за угаљ и угљоводонике. Већи број секција ради веома активно и даје запажене резултате.

Digitized by Google

Секција за теоријску хемију

У току 1980. године активност Секције одвијала се углавном у оквиру семинара и предавања. У поменутом периоду одржана су следећа предавања:

1. Joseph Delhale, Намир, Белгија: ,,Квантно механичко испитивање стереорегуларних полимера'',
2. Љиљана Колар-Анић, ПМФ, Београд: ,,Термодинамички и кинетички приступ проблему нуклеације'',
3. Иван Јуранић, ПМФ, Београд: ,,Могућа улога ефекта изненадне поларизације у процесу вида'',
4. Иван Гутман, ПМФ, Крагујевац: ,,Тополошка резонанциона енергија'',
5. Бојан Мохар, ФНТ, Љубљана: ,,Израчунавање тополошке резонанционе енергије''
6. Frank Harrary, Ен Арбор, САД: ,,Граф-теоријски модели у хемији'',
7. Иван Гал, ПМФ, Београд: ,,Израчунавање бинарних фазних дијаграма стопљених соли'',
8. Иван Гутман, ПМФ, Крагујевац: ,,Примена графова у хемији''.

Предавањима је присуствовало просечно око 20 слушалаца.

Председник Секције је академик проф. др *Михаило Љ. Михаиловић*, а секретар др *Иван Јуранић*.

Наставна секција

У току 1980. године, у оквиру Наставне секције је одржано 9 састанака. Један састанак био је посвећен дискусији о реализацији новог плана и програма васпитно-образовног рада и постигнутом успеху из хемије у VII разреду основне школе у школској 1979/80. години. Уводно излагање дала је проф. Ђурђица Вајганд.

Одржана су и следећа предавања:

1. ,,Механистичка тумачења органских реакција у средњешколској настави'' — др Мирјсна Хранисављевић-Јаковљевић;
2. ,,Примена стрипа у настави хемије'' — (два предавања) — др Вилим Вајганд,
3. Обрада наставне јединице ,,Оксидоредукције'' — Љиљана Ристовић, наставник основне школе ,,Јосиф Панчић'';
4. ,,Израда корисних предмета на часовима хемијске секције'' — Златибор Косић, наставник основне школе ,,Бранислав Нушић'';
5. ,,Израда наставних средстава потребних за реализацију програма хемије у основној школи'' — Бранко Поповић, наставник основне школе ,,Лазар Саватић''.

Председник ове Секције је проф. *Ђурђица Вајганд*.

Металуршка секција

У току 1980. године, Металуршка секција је организовала следећа предавања:

1. M. Wnuk, Универзитет у Дакоти, САД, ,,Утицај микроструктуре легура на стварање и стабилан развој прслине'';
2. Академик Кемал Капетановић, Металуршки факултет, Зеница: ,,Прилог проблему оксидних укључака у тешким ковачким пећима'';
3. Р. Врачар, Д. Синадиновић, Б. Кнежевић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: ,,Отпадни раствори и чврсти међупродукти у галваници бакра и могућност њихове прераде''.

На годишњој скупштини Секције изабран је председник Секције, проф. *Драгиња Михајловић*.

Електрохемијска секција

У току 1980. године, Електрохемијска секција је организовала следећа предавања:

1. Др Илија Илијев, Централна лабораторија за хемијске изворе струје Бугарске академије наука, Софија: ,,Полуурођене ваздушне електроде'';
2. Проф. др Драган Веселиновић, Природно-математички факултет, Београд: ,,Јон-селективне електроде'';
3. Prof. dr B. E. Conway, Универзитет у Отави, Канада: ,,Електрокатализа издвајања хлора — улога оксидног филма и адсорпције хлорних јона'';
4. Dr. J. McBreen, Брукхевенска национална лабораторија, Аптон, Њујорк, САД: ,,Цинкова електрода у алкалним растворима'',

Digitized by Google

5. Dr. W. Schneider, Технички универзитет, Дрезден, НДР: „Електрокаталитичка водонична реакција на волфрам-карбиду у киселим растворима";
6. Dr. J. Garche, Технички универзитет, Дрезден, НДР: „Термопасивација олово-диоксидних електрода".

Предавањима је присуствовало око 15—30 чланова секције, а била су праћена дискусијама.

У протеклом периоду активност Секције је дошла до изражаја и на 31. састанку Интернационалног друштва за електрохемију, одржаном у Венецији од 22—26. септембра 1980. године. На овом скупу учествовао је већи број чланова Секције са једним пленарним предавањем и 16 научних саопштења.

У току 1980. године радом Секције руководили су *Иван Дорословачки*, дипл. инж. саветник Института за хемијске изворе струје у Београду, као председник и др *Вера Дражић*, доцент Технолошко-металуршког факултета у Београду, као секретар.

Спектрохемијска секција

Спектрохемијска секција је у току 1980. г. наставила своју активност. Организовано је више састанака на којима су врсни стручњаци из ове научне области држали следећа предавања:

1. Проф. Глеб Денисов, који предаје молекулску спектроскопију на Физичком факултету Љењинградског универзитета, одржао је предавање под насловом: „Неки аспекти спектроскопског испитивања термодинамичких параметара равнотеже";
2. Др Владимир Колесников, научни сарадник Физичког института П. Н. Лебедев у Москви: „Спектроскопска дијагностика неравнотежне плазме";
3. Др Нина Краснобајева, виши научни сарадник Института за општу и неорганску хемију Бугарске академије наука у Софији: „Нека методолошка питања развитка спектралне анализе";
4. Др Ерне Гегуш, доцент при Катедри за аналитичку хемију Техничког универзитета у Веспрему: „Емисиона спектрометријска анализа металних узорака, развој и проблеми";
5. Prof. Dr. Ruth Rautschke са Хемијског факултета Универзитета „Мартин Лутер", Халe, НДР: „Термохемијске реакције у атомској емисионој спектроскопији";
6. Dr Zoltan Szabo, доцент Хемијског факултета Универзитета „Етвеш Лоранд" у Будимпешти: „Термохемијске реакције о електродама код спектрохемијске анализе".

У току 1980. године Секција је остварила један нови и веома значајан вид активности.

У сарадњи са Центром за перманентно образовање и Лабораторијом за хемију Института за нуклеарне науке „Борис Кидрич" по први пут одржан је курс СПЕКТРОХЕМИЈА.

Програм Курса изводили су познати стручњаци Института „Јожеф Стефан" у Љубљани, са Природно-математичког и Технолошко-металуршког факултета у Београду као и из Института за нуклеарне науке „Борис Кидрич" у Винчи. Курс је одржан од 15—21. IX 1980. године са целодневном наставом, а похађало га је 9 кандидата, од којих 8 са факултетском спремом. Кандидати су били сарадници привредних предузећа из Светозарева и Новог Сада, института, предузећа и факултета из Београда. Стручно руководство Курса сачињавали су: др Димитрије Пешић, др Јелена Добросављевић и Олга Младеновић.

Програм Курса и списак предавача:

— Спектрални апарати у емисионој спектроскопији — др Д. Пешић, ИБК, Винча;
— Ексцитациони извори у спектрохемијској анализи — проф. др Б. Павловић, Технолошко-металуршки факултет, Београд и др Б. Вујисић, ИБК, Винча;
— Фотографска детекција емисионих спектара — проф. др С. Ристић, Природно-математички факултет, Београд;
— Фотоелектрична детекција спектара — др Б. Вујисић, ИБК, Винча;
— Квалитативна и квантитативна спектрографска анализа — др Д. Пешић, и др М. Маринковић, ИБК, Винча;
— Пламена фотометрија и спектрометрија плазме — др М. Маринковић, ИБК, Винча;
— Атомска апсорпција — др Ј. Штупар, Институт „Јожеф Стефан", Љубљана.

Експериментални део обухвата:

Digitized by Google

- Квантитативна спектрографска анализа оксидних прахова,
- Квантитативна анализа металних узорака,
- Анализа раствора помоћу плазменог извора,
- Одређивање калијума и натријума методом фотометрије пламена,
- Одређивање метала у биолошким и биљним материјалима пламеном атомском апсорпцијом,
- Одређивање токсичних метала у вину и воћним соковима безпламеном атомском апсорпцијом.

Шестог јуна 1980. године организован је у Институту за неорганску хемију Универзитета ,,Етвеш Лоранд'' у Будимпешти свечани скуп на коме је проф. др Бошко Павловић у име Српског хемијског друштва предао проф. др Tibor-y Török-y повељу и плакету којом је проглашен за почасног члана СХД за своје заслуге на унапређењу југословенско-мађарске сарадње на пољу спектрохемије.

На годишњој скупштини Секције, која је одржана 4. XII 1980. г., за председника Секције изабрана је др *Дамјана Вукановић*, доцент Технолошко-металуршког факултета у Београду.

Аналитичка секција

Управа Секције у протеклом периоду је радила у саставу: председник др *Тибор Пастор*, доцент ПМФ у Београду и секретар мр *Емил Милосављевић*, асистент ПМФ у Београду.

У току 1980. године одржана су следећа предавања:

1. Мр Милан Сак-Боснар, Хемијска индустрија ,,Сапонија'': ,,Одређивање анјонских тензида у детергентима електрокапиларном потенциометријском титрацијом'';
2. Dr Antonin Berka, доцент Природно-научног факултета, Карловог универзитета, Праг: ,,Коришћење тровалентног мангана у квантитативној анализи'';
3. Мр Емил Милосављевић, асистент ПМФ у Београду: ,,Двофазни пуферски системи (други део)''.

На 47. по реду састанку Секције, за заслужног члана Српског хемијског друштва предложен је проф. др Томислав Јањић. На истом састанку стара управа Секције је разрешена дужности. За новог председника је изабрана проф. др *Оља Виторовић*, а за секретара мр *Мила Рабреновић* са ТМФ у Београду.

Секција за хемију и технологију текстила

У току 1980. године одржана су 3 састанка Председништва Секције на којима је разрађен програм активности и основан Иницијативни одбор за припрему II југословенског симпозијума о хемији и технологији текстила, који ће се одржати јануара 1982. године у Београду. Председник Секције је инж. *Василије Мијовић*, доцент ТМФ у Београду

Секција за хемијско инжењерство

Рад Секције се у 1980. години односио на следеће активности:

1. припреме за II југословенски симпозијум о хемијском инжењерству који је одржан истовремено са XXII саветовањем хемичара СР Србије;
2. прикупљање и припрема радова са Симпозијума за штампу;
3. одржавање редовних састанака Секције;
4. припреме за XXIII саветовање хемичара СР Србије.

1. 1980. године одржан је II југословенски симпозијум о хемијском инжењерству од 16—19. јануара, на коме је изложено једно пленарно, 3 секцијска предавања и 49 краћих саопштења.
   Дискусије су биле бројне, а сам Симпозијум је успео.
2. Део радова изнетих на Симпозијуму прикупљен је и предат у штампу за Зборник радова са Симпозијума који садржи 13 радова.

На састанцима Секције одржана су следећа предавања:

1. Др Горан Јовановић: ,,Хемијско инжењерство у медицини'';
2. Др В. Валент, др А. Тасић, др Б. Ђорђевић, др М. Спасић и др Д. Гроздanић: ,,Вишестепене отпадне станице — математички модел и пројектовање''.

За председника Секције изабран је *Драгољуб Вуковић*, доцент ТМФ у Београду.

Digitized by Google

Секција за органску хемију

Рад Секције у току 1980. године одвијао се кроз учешће у научним манифестацијама које је организовало Српско хемијско друштво, публикације у часописима СХД и кроз предавања секцијског и пленарног карактера.

У току 1980. године одржано је укупно 15 предавања од тога:
- 3 пленарна предавања са темама из органске хемије и са предавачима из иностранства (prof. J. Votiz, S. Gronoviz и M. Regitz),
- једно секцијско предавање (A. Porter),
- 11 секцијских предавања са предавачима: Р. Марковић, Љ. Костић, др Слободан Милосављевић, др Љ. Дошен-Мићовић, Никола Договић, др В. Вајс, мр Б. Шолаја, др Ж. Чековић, др Б. Димитријевић, др И. Јуранић и Б. Мушицки.

Пленарним и секцијским предавањима присуствовало је око 25—35 чланова.

Председник Секције је проф. др *Живорад Чековић*.

Секција за хемију и технологију макромолекула

У току 1980. године Секција је за своје чланове организовала следећа предавања:
1. Dr Rudolf Casper, Bayer AG, СР Немачка: „Кинетика емулзионе полимеризације мономера различито растворених у води";
2. Др Златан Баталовић, Фабрика боја и лакова „Дуга", Београд: „Кинетика полимеризације метилметакрилата у маси";
3. Prof. dr H. J. Cantow, Институт за хемију макромолекула Универзитета у Фрајбургу, СР Немачка: „Конформација и механичко понашање полимера".

Од 5—7. XI 1980. године у Опатији је одржан VII југословенски симпозијум о хемији и технологији макромолекула. Чланови ове Секције су учествовали у раду Симпозијума и то са 3 секцијска предавања и 19 саопштења.

Председник Секције је проф. др *Слободан Јовановић*.

Секција за угаљ и угљоводонике

Секција за угаљ и угљоводонике обновила је рад после дужег мировања 28. маја 1980. године. На првом састанку прихваћена је измена назива Секције за угаљ, нафту и петрохемију у Секцију за угаљ и угљоводонике. Разлог за ову промену је проширење подручја рада, које сада поред хемије и технологије угља нафте и петрохемикалија, обухвата и природне и синтетске гасове, уљни шкриљац, те сагоревање и онај део заштите животне средине који је у вези са сагоревањем и угљоводоницима.

Први редован састанак био је посвећен уљном шкриљцу, а предавач је био Иван Мијатовић, дипл. инж. Предавању је присуствовало 27 чланова Секције.

На другом редовном стручном састанку Секције група аутора: Мира Митровић, дипл. инж., мр Драган Петковић и мр Слободан Капор, саопштила је резултате својих истраживања емисија из постројења за производњу гаса из лигнита према поступку „Лурги", која су обновљена на Косову. Излагање је пропраћено пројекцијама и изазвало је врло живу стручну дискусију свих 14 присутних чланова.

Трећи редован састанак је био посвећен савременој технологији производње и примене битумена високог индекса пенетрације. Предавач, проф. Јован Јовановић изложио је резултате испитивања обављених у Београду и Лашком у току 1978, 1979 и 1980. Присутно је било 16 чланова Секције и 29 гостију из Друштва грађевинских инжењера и техничара.

Секција за угаљ и угљоводонике има у децембру 1980. године 40 регистрованих чланова, а одржала је свој годишњи састанак 10. децембра 1980. године. Председник Секције је дипл. инж. *Александар Мошић*, а секретар дипл. инж. *Цвешко Марковић*.

Секција за хемију и технологију коже

Секција за хемију и технологију коже основана је пре две године и спада међу наше најмлађе секције.

Одржана су два радна састанка који су били посвећени организационим питањима и планирању даљег рада Секције.

Током 1980. године председник Секције је био *Михаило Михаиловић*, а секретар *Миливоје Буїарски*.

Digitized by Google

За 1981. годину за председника Секције је изабран *Александар Борђевић*, дипл. инж., Фабрика ,,Филип Кљајић", Београд, а за секретара је изабран *Милисоје Буїарски*, професор Више технолошке школе у Београду.

Секција за историју хемије

У току 1980. г. одржано је једно пленарно предавање 19. септембра са темом: ,,Улога европских научних музеја у настави хемије", предавач је био др Џон Вотиц, професор Универзитета Јужни Илиној, САД. За председника Секције је изабран проф. *Владимир Рекалић*.

Секција за керамику

Рад Секције за керамику у прошлој години се одвијао кроз рад Научног, Организационог и Извршног одбора I југословенског симпозијума о керамици у чијем су раду, осим чланова и Управе Секције, били укључени и представници Комисије за керамику Уније хемијских друштава Југославије, представници привредних и других радних организација.

Председник и секретар Научног одбора су били: др *Марија Тешилашић-Стевановић*, професор ТМФ-а у Београду и др *Снежана Бошковић*, сарадник Института ,,Борис Кидрич", Винча. Председник и секретар Организационог одбора Симпозијума су били: дипл. инж. *Стаиоје Барлов*, директор ,,Магнохрома" у Краљеву дипл. инж. *Љиљана Вулићевић*, професор Више технолошке школе за неметале у Аранђеловцу. Председник и секретар Извршног одбора Симпозијума су били: др *Тома Јанаћковић*, професор ТМФ-а у Београду и дипл. инж. *Љиљана Вулићевић*.

Основна делатност Научног одбора састојала се у:
- формирању секција и одређивању научне области секција Симпозијума,
- прегледању приспелих пријава радова за Симпозијум и разврставање по секцијама,
- изради прегледа пријављених радова,
- избору пленарних и секцијских предавача и успостављању контакта са изабраним предавачима,
- избору председника и секретара који воде радне састанке секција,
- формирању комисија за рецензије радова и рад на рецензији,
- изради дефинитивног програма рада Симпозијума и штампању,
- припреми и редакцији Зборника радова итд.

Све обавезе чланови Научног одбора су обављали како на састанцима тако и свакодневно између њих, сходно потребној динамици послова.

Основна делатност Организационог одбора састојала се у:
- изради организоване акције у циљу ширења поља активног учествовања у предстојећој манифестацији,
- изради финансијског плана и разради путева за обезбеђење потребних финансијских средстава,
- изради I, II и III обавештења са упутством за ауторе, као и осталих потребних информација члановима Секције и осталим члановима Друштва,
- изради и дистрибуцији потребних информација радним организацијама, институтима, факултетима и осталим асоцијацијама о предстојећем Симпозијуму,
- организовању пратећих манифестација Симпозијума,
- прибављању најповољнијих аранжмана за штампање Зборника,
- сакупљању реклама за Зборник радова, као и организацији излагања стручно-рекламних реферата, публикација и др. у циљу прибављања допунских финансијских средстава,
- сарадњи са Научним одбором по свим напред наведеним пословима и
- осталим уобичајеним пословима везаним за организацију овакве манифестације.

Чланови Организационог одбора су се заиста максимално заложили на пословима прибављања средстава без којих се не би могла замислити реализација нашег Симпозијума.

Усаглашавање ставова и координирање Научног и Организационог одбора и доношење одлука између седница оба одбора, био је задатак Извршног одбора Симпозијума.

На посебним заједничким састанцима ових одбора, расправљани су и постављани су задаци за сваког члана, редослед и динамика њиховог извршавања.

У раду свих одбора постојала је потпуна хармоничност и координација.

Осим великог ангажовања на припреми Симпозијума у протеклој години, чланови Секције за керамику одржали су и један састанак на коме је одржано пре-

Digitized by Google

давање — Љ. Драгићевић, Б. Живановић и С. Милетић: „Математичко моделовање процеса хидротермалне обраде цемента са додатком електрофилтерског пепела, применом пуног факторијалног експеримента типа p^k".

Председник Секције за керамику у 1980. години је био проф. *Тома Јанаћковић*, Секција је на годишњој скупштини за новог председника изабрала др *Љиљану Костић-Гвозденовић*, доцента ТМФ-а у Београду, а за секретара дипл. инж. *Љиљану Вулићевић*.

Извештаје нису доставиле Секција за биохемију и Секција за целулозу и хартију. Неки чланови Секције за целулозу и хартију су се практично припојили Секцији за хемију и технологију макромолекула.

ИЗВЕШТАЈ БИБЛИОТЕКЕ СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА ЗА 1980. ГОДИНУ

Библиотека СХД има 17.213 свезака часописа. Од тога је приновљено у 1980. години 497 свезака, примљено је 15 наслова домаћих и 65 наслова страних часописа:

из Аргентине	1 наслов	из Немачке ДР	1 наслов
из Белгије	1 наслов	из Пакистана	2 наслова
из Бугарске	3 наслова	из Пољске	9 наслова
из Грчке	1 наслов	из Румуније	1 наслов
из Енглеске	3 наслова	из САД	9 наслова
из Индије	2 наслова	из СССР	6 наслова
из Јапана	11 наслова	из Финске	1 наслов
из Кине	1 наслов	из Француске	1 наслов
из Мађарске	5 наслова	из Чехословачке	5 наслова
из Мексика	1 наслов	из Швајцарске	1 наслов
		Свега	65 наслова

Библиотека има 674 књиге од тога је у 1980. години приновљено 9 књига: из СССР 6 књига и из Бугарске 3 књиге. Послато је 27 копија чланака разним научним институцијама: Технолошком факултету у Новом Саду, Онколошком институту у Љубљани, Товарни „Крка" у Новом Месту, Медицинском факултету у Нишу, Биолошком факултету у Скопју. Послати су извештаји о приновљеним страним часописима у току 1979. године Народној библиотеци СР Србије и Југословенском библиографском институту.

Digitized by Google

Digitized by Google

УПУТСТВА АУТОРИМА

Гласник Хемијског друштва Београд

објављује *оригиналне научне радове, белешке, прелиминарна саопштења, литературске прегледе* и *рецензије књига*.

Оригинални научни радови садрже резултате оригиналних истраживања који нису објављени. Радови се шаљу на рецензију а прихватање рада обавезује ауторе да исте резултате неће објавити на другом месту. Обим рада не би требало да пређе 3000 речи (у просеку 10 страница куцаних двоструким проредом).

Белешке садрже резултате краћих, али довршених истраживања или приказују сопствена оригинална искуства из лабораторијске праксе (методике, апаратуре и сл.). Обим белешке не треба да пређе 500 речи.

Прелиминарна саопштења треба да садрже оригиналне научне информације чији карактер захтева брзо објављивање и не треба да буду дужа од 1000 речи.

Литературски прегледи се штампају на нашем језику и треба да обавесте *шири круг читалаца* о најновијим достигнућима хемије и технологије. Обим чланака је ограничен на 16 штампаних страница, одн. око 30 страница куцаног текста, укључивши слике и таблице.

Рецензије књига од ширег интереса не би требало да пређу обим од 300 речи.

Опште напомене

Рад може бити писан на српскохрватском (хрватском) или неком од следећих страних језика: енглеском, немачком, руском или француском. *Ауторима се препоручује да подносе радове на страном језику* јер тако постају приступачни далеко већем броју заинтересованих колега.

Рад треба да је написан у *најкраћем могућном облику* а да при томе остане јасан. У уводном делу треба дати само најнужнији преглед ранијих истраживања и објаснити сврху рада. Нарочиту пажњу треба посветити прецизном и јасном изношењу експерименталних података, тако да се описани експерименти могу без тешкоћа репродуковати. Познате методике и технике треба означити именом и литературским цитатом.

Сваки рад треба да има два извода: *први* на језику на којем је чланак писан, а *други* на српскохрватском (хрватском) 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 приказивати на оба начина. Не прихвата се репродуковање слика и таблица из других радова (сем у прегледним чланцима).

Digitized by Google

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 (хрватском) језику препоручује се употреба *југословенске неорганске номенклатуре*, која је штампана у допунској свесци Гласника 1965. године.

Наслов рада, ако је икако могућно, не треба да садржи симболе и формуле и треба да је што концизнији. Следе имена аутора са средњим словом, па назив институције. Уз назив града треба дати и поштански број. Први *извод* долази пре текста, док други, који такође треба да има преведен текст наслова, долази на крају испред литературе.

Математичке ознаке у тексту треба да су што једноставније. Треба на сваки начин избегавати комбинације са индексима индекса или експонентима експонената. Такође треба

тежити да се разломци не пишу у два реда, већ у једном, нпр. не $\frac{a}{b}$ већ a/b. Такође треба

избегавати ознаке типа e^x већи писати exp x. Децимални *зарез* употребљавати у текстовима на нашем, француском, руском и немачком језику, док децималну *тачку* користити само у енглеским текстовима.

Цртежи треба да буду пажљиво израђени тушем на белој хартији или паусу и треба да буду око *два пута већи* од клишеа који ће се израдити за штампу. Величину слова и цифара одабрати тако да остану читљиви и после умањења. (Препоручују се шаблони 4 до 6 mm). *Фотографије треба избегавати*, а уколико су неопходне, морају бити на задовољавајућем техничком нивоу за израду клишеа. Не прихвата се, по правилу, више од 6 цртежа или слика.

Литературски цитати треба да буду приложени посебно и нумерисани редом којим се појављују у тексту. (У литературским прегледима могу се поређати и по абецеди ако то аутор сматра практичнијим). Нумерисање у тексту треба дати арапским цифрама *дигнутим један пород изнад реда*. Скраћенице за часописе треба узимати према *Chemical Abstracts*, 55, 1j—397j (1961). Радови се цитирају на следећи начин: D. C. McKean, J. L. Duncan, L. Batt, Spectrochim. Acta, 29A, 1037 (1973). Књиге се цитирају на следећи начин: J. S. Rowlinson, „Liquids and Liquid Mixtures", Butterworth Publ. Co., Ltd., London 1969, p. 53. Цитирање радова који нису доступни широј јавности, као нпр. интерних извештаја, по правилу се не прихвата.

За радове писане на нашем језику, руску литературу треба наводити у изворном облику, док за текстове на неком од западних језика наводе треба транскрибовати (ж—zh; х—kh; ц—ts; ч—ch; ш—sh; щ—shch; ы—y; ю—yu; я—ya; э—e; й—i; ъ—').

Пошто се у часопису Уније хемијских друштава Југославије, *Yugoslav Chemical Papers*, редовно штампају проширени изводи свих радова који се појављују у југословенским хемијским часописима, умољавају се аутори да припреме посебно *проширени извод* свог рада на енглеском језику. Обим овог текста је 1—2 куцане странице. Овај извод може садржати и краћу таблицу, 1—2 слике, као и неопходне литературске цитате. Таблице и слике не треба понављати (ако су идентичне онима у главном тексту) већ само означити које су одабране. Овде треба прикључити и списак важнијих појмова који карактеришу допринос рада, нпр. катализа, ензимске реакције, хемин, индол, хемоглобин, оксидација и сл.

Ради убрзања слања отисака на коректуру, потребно је назначити којем од аутора (ако их је више) и на коју адресу коректурне отиске треба упутити.

Digitized by Google

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

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

L'abonnement annuel à la revue est 70,00 $ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga", B. p. 36, YU-11001 Belgrade, Yougoslavie.

The **Bulletin de la Société chimique Beograd** publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian, and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US $ 70.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga". P. O. Box 36, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемијског друштва Београд" публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направять по следующему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 70 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Југословенска књига", почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

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

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

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

Comité de Rédaction

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

Digitized by Google

YU-ISSN 0017—0941
Гласник Хем. друштва Београд
Bull. Soc. chim. Beograd, **46**, No. 8 (1981)

САДРЖАЈ

* *М. Стефановић, С. Ј. Хусинец, Р. М. Јанков* и *М. Браловић*: D-Хомо стероиди. Синтеза 17aβ-хидрокси-17aα-метил-D-хомо-андростан-5α-3,17-диона 391
* *М. Љ. Михаиловић, Д. Маринковић* и *С. Константиновић*: Стварање цикличних етара из олефинских алкохола. VII. Оксидативна циклизација 4-метил-4-пентен-1-ола помоћу олово-тетраацетата 397
* *Д. Јеремић, В. Вајс, З. Јовичић, П. Рајковић* и *С. Милосављевић*: Масени спектри цикличних ацетала. III. Фрагментација стереоизомерних 2-фенил-5-хидрокси-1,3-диоксана и одговарајућих ацетата изазвана сударом са електроном . . . 403
* *И. Гутман*: Тополошке особине бензеноидних система. VI. О броју Кекулеових структура 411
* *Н. Н. Икономов, Н. Ђ. Ковачић* и *М. Р. Тодоровић*: Масеноспектрометријска анализа састава плазме једносмерног електричног лука који гори у атмосфери CO_2 417
* *Т. А. Михаилиди* и *Б. В. Павловић*: Утицај спољашњег обртног магнетског поља на радијалну расподелу густине зрачења из плазме једносмерног лука 423
* *М. Митровић* и *Ф. Радовановић*: Катализатори у течној фази на мембрани — носачу. Прелиминарна анализа 429
О. С. Виторовић и *Д. Д. Полети*: Потенциометријске титрације уз капљућу олово-амалгамску индикаторску електроду. III. Одређивање баријума 437
Српско хемијско друштво: Годишњи извештај за 1980. годину 441

* На страном језику

CONTENTS

M. Stefanović, S. J. Husinec, R. M. Jankov and *M. Bralović*: D-Homo steroids. Synthesis of 17aβ-hydroxy-17aα-methyl-D-homo-androstane-5α-3,17-dione 391
M. Lj. Mihailović, D. Marinković and *S. Konstantinović*: The formation of cyclic ethers from olefinic alcohols. VII. The oxidative cyclization of 4-methyl-4-penten-1-ol by means of lead tetraacetate 397
D. Jeremić, V. Vajs, Z. Jovičić, P. Rajković and *S. Milosavljević*: Mass spectra of cyclic acetals. III. Fragmentation of diastereomeric 2-phenyl-5-hydroxy-1,3-dioxans and the corresponding acetates under electron impact 403
I. Gutman: Topological properties of benzenoid systems. VI. On Kekulé structure count 411
N. N. Ikonomov, N. Dj. Kovačić and *M. R. Todorović*: Mass spectrometric analysis of a d.c. arc burning in an atmosphere of CO_2 417
T. A. Mihailidi and *B. V. Pavlović*: Influence of the external magnetic field on the radial distribution of the d.c. arc plasma densities 423
M. Mitrović and *F. Radovanović*: Membrane supported liquid-phase catalysts. A preliminary analysis 429
**O. S. Vitorović* and *D. D. Poleti*: Potentiometric determinations with dropping lead-amalgam indicator electrode. III. Determination of barium ions 437
* *The Serbian Chemical Society*: Annual Report for the year 1980 441

* In Serbo-Croatian

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4. Београд
Штампа: ШИПРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

Digitized by Google

5,SC4.

GHDBAX 46 (9) 459—529 (1981)
YU-ISSN 0017—0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

КЊИГА 46 VOLUME СВЕСКА 9 NO

БЕОГРАД
1981

PHYSICAL SCIENCE
JAN 05 1983
LIBRARY

Digitized by Google

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

Гласник Хемијског друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 150 а за студенте 100 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 800,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

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

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЊАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЈИЋ, 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. ЋЕЛАП и В. ШЋЕПАНОВИЋ

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

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (9) 459—464 (1981)

GHDB-756

547.52:539.194

Original scientific paper

TOPOLOGICAL PROPERTIES OF BENZENOID SYSTEMS. VII. APPROXIMATE FORMULAS FOR RESONANCE ENERGY

IVAN GUTMAN nad S. PETROVIĆ

Faculty of Science, University of Kragujevac, P. O. Box 60, YU-34001 Kragujevac

(Received 13 May 1981)

Simple topological formulas (4) and (5) are obtained which enable the evaluation of the resonance energy of benzenoid hydrocarbons with an accuracy of 2—3%. These formulas depend on only two topological parameters — number of six-membered rings and number of Kekulé structures.

It is long known[1] that cyclic unsaturated conjugated molecules have significantly different physico-chemical properties chan their acyclic analogues. In particular, thermodynamic stabilization (resp. destabilization) due to cyclic conjugation is closely related with the aromatic (resp. antiaromatic) behaviour of the pertinent compounds. A rather sensitive theoretical measure of the effect of cycles on the thermodynamic stability of conjugated systems is the recently proposed „topological" resonance energy[2,3], which is defined as

$$\mathrm{TRE} = E - E^{\mathrm{R}}.$$

Here E is the total π-electron energy as calculated in the Hückel molecular orbital approximation, whereas E^{R} is the reference energy obtained by neglecting all cyclic contributions to E. Although the idea of such a resonance energy is not new[1,4], the precise mathematical formaltion of E^{R} could be given only after a detailed graph theoretical analysis of the dependence of total π-electron energy on molecular structure[5].

The greater TRE, the greater is the stabilization effect arising from cyclic conjugation. Conjugated species having positive, near-zero and negative values of TRE are classified as aromatic, non-aromatic and antiaromatic, respectively[2,3]. Benzenoid hydrocarbons have necessarily positive TRE's.

The topological resonance energy can be thus used as a theoretical criterion for predicting the degree of aromaticity/antiaromaticy of conjugated systems. This method proved to be rather successful in many cases (see, for example refs. 2, 3, 6, 7), but has also several serious shortcomings[8].

The computation of TRE is a difficult task (especially in the case of large polycyclic molecules). The aim of the present work is therefore to design a simple (approximate) formula by which TRE could be readily calculated (with a satisfactory accuracy) as a function of certain structural parameters of the molecule.

In the present paper we shall examine benzenoid hydrocarbons, i.e. conjugated hydrocarbons which are composed entirely of condensed six-membered

Digitized by Google

rings[9]. In addition, we shall restrict our considerations to molecules having at least one Kekulé valence structure. The topological resonance energy index excellently reproduces the aromatic character of such systems[3,6]. Moreover, it seems that the TRE method gives its most reliable results just in the case of benzenoid hydrocarbons.

For a limited number of benzenoid hydrocarbons the TRE indices are tabulated by Aihara[6].

APPROXIMATE TOPOLOGICAL FORMULAS FOR TRE

Let $\Phi(G, x)$ and $\alpha(G, x)$ denote the characteristic[10] and the matching[11] polynomials, respectively, of the molecular graph G. Then it can be shown[3,5] that TRE conforms to the integral formula

$$\mathrm{TRE} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln F(x)\, \mathrm{d}x \tag{1}$$

where

$$F(x) = |\Phi(G, \mathrm{i}x)/\alpha(G, \mathrm{i}x)|.$$

If G is the molecular graph of a benzenoid hydrocarbon with n carbon atoms, m carbon-carbon bonds, n_6 six-membered rings and K Kekulé structures (note that $n_6 = m - n + 1$), then the function $F(x)$ is of the form

$$F(x) = [x^n + m\,x^{n-2} + p_2\,x^{n-4} + (p_3 + 2\,n_6)\,x^{n-6} + \ldots + K^2]/$$
$$/[x^n + m\,x^{n-2} + p_2\,x^{n-4} + p_3\,x^{n-6} + \ldots + K],$$

where p_2 and p_3 are the number of selections of two and three independent edges in G. As mentioned above, in this paper we shall assume that $K > 0$, which implies that n is even.

It is now easy to prove that (a) $F(-x) = F(x)$, (b) $F(0) = K$ and (c) $F(x) \approx \approx 1 + 2\,n_6$; $\ln F(x) \approx 2\,n_6\,x^{-6}$ for large values of x. It can be also shown that (d) $\ln F(x)$ is a bell-shaped function, that is $\ln F(x)$ has a unique maximum for $x = 0$ and monotonically tends to zero as $x \to \infty$.

If $H(x)$ is another function of the variable x, such that (a) $H(-x) = H(x)$, (b) $H(0) = K$, (c) $H(x) \approx 1 + 2\,n_6\,x^{-6}$; $\ln H(x) \approx 2\,n_6\,x^{-6}$ for large values of x, and (d) $\ln H(x)$ is bell-shaped, then the integral

$$I = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln H(x)\, \mathrm{d}x \tag{2}$$

is expected to be an acceptable approximation for the right-hand side of eq. (1). This method of approximate evaluation of integrals of the type (1) has been developed in ref. 12 and already used with considerable success for designing topological formulas for total π-electron energy[12,13], Dewar resonance energy[14] and some other reactivity indices[15]. Recently Torgašev[16] analysed the mathematical background of our method and determined some of its basic characteristics.

Digitized by Google

It can be easily verified that the functions

$$H_1(x) = \frac{(K-1)\,x^6 + 2\,n_6\,K}{(K-1)\,x^6 + 2\,n_6}$$

and

$$H_2(x) = \exp \frac{2\,n_6 \ln K}{2\,n_6 + x^6 \ln K}$$

fulfil the conditions (a)–(d). The expressions I_1 and I_2 of the form (2) can be calculated by straightforward integration and read

$$I_1 = 4\,(2\,n_6)^{1/6}\,(K^{1/6}-1)\,(K-1)^{-1/6},$$
$$I_2 = (3/8)\,(2\,n_6)^{1/6}\,(\ln K)^{5/6}. \tag{3}$$

In addition it should be noted that topological formulas of the type (3) are obtained not only from the function $H_2(x)$, but from the whole class of functions

$$H(x, k) = \exp \frac{2\,n_6}{x^k + (2\,n_6/\ln K)^{k/6}]^{6/k}}.$$

Namely by substituting $H(x, k)$ into eq. (2) we get

$$I(k) = A(k)\,(2\,n_6)^{1/6}\,(\ln K)^{5/6}$$

with the factor $A(k)$ being independent of the topological parameters n_6 and K and depending only on k. In fact,

$$A(k) = (2/\pi) \int_0^{+\infty} (x^k + 1)^{-6/k}\,dx.$$

For $k = 0, 1, 2, 3, 6$, and ∞, $A(k)$ has the values 0, $2/5\pi$, $3/8$, $8/9\sqrt{3}$, $2/3$ and $12/5\pi$, respectively. Hence I_2 is a special case of $I(k)$ for $k = 6$.

RESULTS AND DISCUSSION

Topological resonance energies of 51 benzenoid hydrocarbons are reported in Figs. 1a, 1b and 1c. These are our own computation results, except for the compounds XI, XXII, XXV, XXVI, XXX, XXXVI—XL, XLII, XLIV—XLVI, XLVIII and L, whose TRE values are taken from ref. 6. Our results are in full agreement with the work 6, except for VII, for which Aihara gave TRE = 0.626.

There exists an excellent linear correlation between TRE and the integrals I_1 and I_2 (Fig. 2). Consequently, the resonance energy of a benzenoid hydrocarbon with n_6 six-membered rings and K Kekulé structural formulas can be calculated by means of the following topological formulas

$$\mathrm{TRE} = A_1\,(n_6)^{1/6}\,(K^{1/6}-1)\,(K-1)^{-1/6} + B_1 \tag{4}$$

$$\mathrm{TRE} = A_2\,(n_6)^{1/6}\,(\ln K)^{5/6} + B_2 \tag{5}$$

Digitized by Google

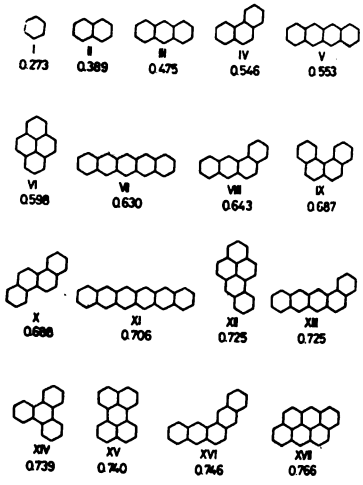


Fig. 1a. Topological resonance energies of benzenoid hydrocarbons

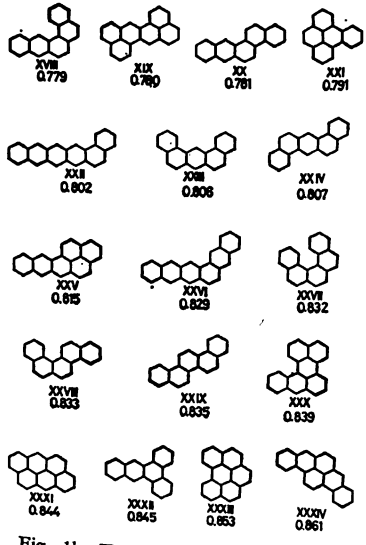


Fig. 1b. Topological resonance energies of benzenoid hydrocarbons

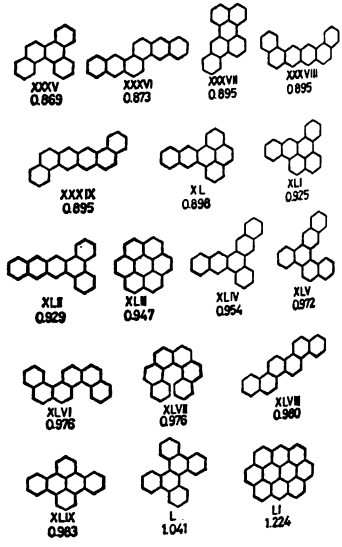


Fig. 1c. Topological resonance energies of benzenoid hydrocarbons

Digitized by Google

where by least squares fitting, $A_1 = 1.7101$, $B_1 = 0.040$, $A_2 = 0.2614$ and $B_2 = 0.077$. For both eqs. (4) and (5) a correlation coefficient of 0.9955 was obtained. In the class of the 51 benzenoid hydrocarbons considered, eq. (4) reproduces

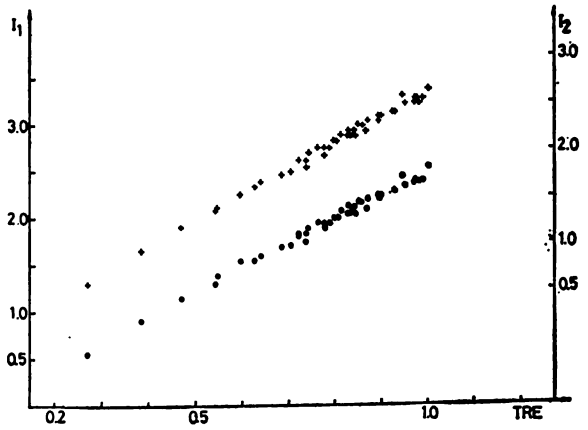


Fig. 2. Correlation between TRE and the integrals I_1 (●) and I_2 (+) for the benzenoid hydrocarbons presented on Figs. 1. The correlations coefficients are in both cases 0.9955

TRE with a mean error of 1.6%, whereas the mean error of eq. (5) is 1.5%. The maximal observed error of eq. (4) was −8.4% for benzene (I) and 3.4% for triphenylene (XIV). The maximal observed error of eq. (5) was 4.0% for ovalene (LI).

Hence both eqs. (4) and (5) are capable to reproduce the topological resonance energy of a benzenoid hydrocarbon with an accuracy of 2—3%, which is sufficient for all usual chemical applications of the TRE method.

ИЗВОД

ТОПОЛОШКЕ ОСОБИНЕ БЕНЗЕНОИДНИХ СИСТЕМА.
VII. АПРОКСИМАТИВНЕ ФОРМУЛЕ ЗА ЕНЕРГИЈУ РЕЗОНАНЦИЈЕ

ИВАН ГУТМАН и С. ПЕТРОВИЋ

Природно-математички факултет Универзитета у Крагујевцу

Изведене су једноставне тополошке формуле (4) и (5) помоћу којих се енергија резонанције бензеноидних угљоводоника може израчунати с тачношћу од 2—3%. Ове формуле зависе само од два тополошка параметра — броја шесточланих прстенова и броја Kekulé-ових структура.

(Примљено 13. маја 1981)

Digitized by Google

REFERENCES

1. See for example: R. Breslow, E. Mohácsi, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 431 (1963)
2. J. Aihara, *Ibid.*, **98**, 2750 (1976)
3. I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *Ibid.*, **99**, 1692 (1977)
4. M. J. S. Dewar, *Chem. Eng. News*, **43**, 86 (1965)
5. I. Gutman, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **43**, 761 (1978)
6. J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2048 (1977)
7. J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 3540 (1978); B. A. Hess, L. J. Schaad, I. Agranat, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5268 (1978); W. C. Herndon, C. Párkány, *Tetrahedron*, **34**, 3419 (1978); P. Ilić, N. Trinajstić, *J. Org. Chem.*, **45**, 1738 (1980)
8. I. Gutman, *Theoret. Chim. Acta*, **58**, 89 (1980); I. Gutman, B. Mohar, *Chem. Phys. Letters*, **77**, 567 (1981) and references therein
9. For further details on benzenoid hydrocarbons see Part VI of this series: I. Gutman, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **46**, 411 (1981) and the references cited therein
10. For review of the characteristic polynomial see: D. Cvetković, M. Doob, H. Sachs, „*Spectra of Graphs — Theory and Application*", Academic Press, New York 1980
11. For review of the matching polynomial see: C. D. Godsil, I. Gutman, *J. Graph Theory*, in press
12. I. Gutman, *J. Chem. Phys.*, **66**, 1652 (1977)
13. I. Gutman, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **41**, 159 (1976); I. Gutman, S. Bosanac, *Chem. Phys. Letters*, **43**, 371 (1976)
14. I. Gutman, N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta*, **48**, 297 (1976)
15. I. Gutman, *Croat. Chem. Acta*, **49**, 635 (1977); *J. Chem. Phys.*, **68**, 765 (1977); *Bull. Chem Soc. Japan*, **51**, 2729 (1978)
16. A. Torgašev, *Mat. Vesnik (Beograd)*, **16**, 99 (1979).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (4) 465—470 (1981)

GHDB-757

541.572:547.233

Original scientific paper

DIPOLE MOMENTS OF SOME TRI-N-ALKYL AMINES

BOŠKO A. KEZELE and DJORDJE M. PETKOVIĆ

Chemical Dynamics Laboratory, The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, YU-11011 Belgrade

(Received 4 May 1981)

Dipole moments of tertiary aliphatic amines, determined in the solutions of nonpolar solvents, decrease, with the increase of the chain length of amine alkyl radicals. The increase of the dipole moment values as an influence of the solvent occurs in he following order: *n*-hexane < cyclohexane < benzene < carbon tetrachloride.

High molecular weight tertiary alkyl amines play an important role in solvent extraction chemistry[1]. They have been used successfully in the recovery of cobalt and nickel[2], copper, cobalt and iron[3], vanadium[4,5], and uranium[6].

The electric dipole moments of tri-*n*-alkyl amines (TAA), determined in different solvents and published by a number of authors[7], show some differences which do not allow a systematic study of solute-solvent interactions and influence of length of alkyl radicals on the value of dipole moments. The present investigations were carried out to study the influence of solvent and alkyl radical lengths on the values of TAA dipole moments.

EXPERIMENTAL

Materials. All compounds were commercial samples. Tri-*n*-propyl amine (TPrA), Fluka (puriss); tri-*n*-butyl amine (TBA), Fluka (puriss); tri-*n*-pentyl amine (TPeA), Eastman Kodak (practical); tri-*n*-hexyl amine (THxA), Eastman Kodak (practical); tri-*n*-heptyl amine (THpA), Eastman Kodak (practical); tri-*n*-octyl amine (TOA), Eastman Kodak (practical); tri-*n*-decyl amine (TDA), Eastman Kodak (practical); tri-*n*-dodecyl amine (tri-*n*-lauryl amine) (TLA), Rhone Poulenc; benzene, Merck (spectroscopic grade); cyclohexane, Fluka (purum); carbon disulphide, Merck (p. a.).

Purification of Materials. TPrA, TBA, TPeA, were treated with potassium hydroxide and then distilled in a molecular distillation apparatus (laboratory type), Jenaer Glasswerk Schott & Gen., Mainz, F. R. Germany. THxA, THpA, TOA and TDA were purified by fractional distillation in the same apparatus. These TOA and TDA were distilled under vacuum of less than 0.1 Pa, two times, and the middle fraction was collected.

TLA was distilled three times. The first distillation was at 180 °C when the bulk of secondary amines and substituted amides were distilled. The second distillation was at 195—205° when TLA was distilled and the traces of secondary amines and substituted amides were crystallized and retained on the condenser surface. The last distillation (at 205—208°), when the middle fraction was used for experiments, was the final purification of TLA. All distillations were performed in the molecular distillation apparatus (mentioned earlier) at less than 0.1 Pa.

All amines were dried over 4 A molecular sieve for several days prior to distillation and after it.

Digitized by Google

The purity of amines used (except TLA) was checked by gas chromatography using a 2 m long column of S.E. 30 (10%) and it was better than 99.9%. The purity of TLA was checked by titrating TLA with standard solution of perchloric acid in glacial acetic acid. The estimated purity was better than 99%. The water content of the amines dried over molecular sieve was determined by the Karl Fischer titration and it was found that the purified compounds contained less than 0.01% of water.

All solvents used, that is *n*-hexane, cyclohexane, benzene, and carbon tetrachloride, were purified by fractional distillation and the middle fractions were used for the experiments. The solvents were dried over 4 A molecular sieve for several days prior to the use.

Measurements. The static dielectric constants, ε, were measured by using a Dipolmeter DM 01, Wissenschalftlich-Technische Werkstätten (WTW), Weilheim Oberbayern, F. R. Germany, with the measuring frequency of 2.0 MHz. The solution densities were determined by a Digital Precision Density Meter DMA 02 C, Anton Paar KG, Graz, Austria, with an accuracy of $2 \cdot 5 \times 10^{-4}$ kg/dm^3. The refractive indices were determined by means of an Abbe refractometer, Carl Zeiss, Jena, German D. R., with a sodium light source, with an accuracy of 5×10^{-4}.

At least eight solutions, varying in weight fraction between 0.0005 and 0.0050 for dielectric constant and density measurements and between 0.005 and 0.050 for refractive index measurements, were used in each dipole moment determination. Solute-solute interactions have been assumed to be negligible in these concentration ranges. In all cases the plots of dielectric constants, ε, specific volumes (reciprocal value of densities), v, and squares of the refractive indices, n^2, of the solutions against the weight fractions, w, of the amines showed no deviation from linearity. The slopes of so obtained straight lines, that is a_w, a_w^v, and $a_w^{n^2}$, respectively, as well as the intercept of the straight lines, ε_1, v, and n^2_1, respectively, were calculated by the least squares method (Table I). The standard errors the slopes and intercepts are introduced and the small differences in the intercept values for the same solvent, used for different amines, represent a statistical scattering.

RESULTS

The electric dipole moment, μ, was calculated by the Debye equation[8],

$$\mu = 0.01281 \times 10^{-18} \, [(P_\infty - R_\infty) T]^{1/2}, \qquad (1)$$

originally derived for gaseous systems, but employed during the years for computing dipole moments of solute molecules from the measurements on dilute solutions. Halverstadt and Kumler's method[8] for evaluation of the molar polarization of amines at infinite dilution, P_∞,

$$P_\infty = M \, [3 a_w v_1/(\varepsilon_1 + 2)^2 + (v_1 + a_w^v) \, (\varepsilon_1 - 1)/(\varepsilon_1 + 2)], \qquad (2)$$

was employed. Here, M denotes the molecular weight of an amine. The molar refraction of the amines at infinite dilution, R_∞, was also calculated by eq. (2) but taking that $\varepsilon_1 = n_1^2$, $a_w = a_w^{n^2}$ and $P_\infty = R_\infty$. The molar refraction of the sodium D line has been taken to approximate the distortion polarization assuming that atomic polarization is negligible and partially compensated by the use of the sodium light source. In this case the measured refractive index values are somewhat higher than the extrapolated „zero-frequency" values.

The calculation of dipole moments, using eq. (1), was performed for maximal and minimal values of data given in Table I. Due to the close values of TPrA and benzene refractive indices the value of $a_w^{n^2}$ was calculated as a difference between the squares of refractive indices of pure components. In the case of TLA--hexane system very close values of molar polarization and TLA molar refraction at infinite dilution in hexane did not alow the calculation of a real TLA dipole

Digitized by Google

TABLE I. *Measured physical properties of amine solutions at* 20 °C

Diluent	ε_1	a_w	v_1	a_w^v	n_1^2	$a_w^{n^2}$	$\mu \times 10^{30}$ (Cm)
	tri-*n*-propyl amine						
Benzene	2.2789±0.0001	0.052±0.013	1.1386±0.0001	−0.204±0.004	2.253	−0.243	2.47±0.07
	tri-*n*-butyl amine						
Hexane	1.8806±0.0003	0.386±0.039	1.5153±0.0001	0.235±0.007	1.893±0.001	0.160±0.010	2.54±0.17
Cyclohexane	2.0167±0.0004	0.371±0.060	1.2852±0.0001	0.016±0.003	2.036±0.001	−0.026±0.008	3.00±0.20
Carbon tetrachloride	2.2302±0.0002	0.701±0.093	0.6276±0.0001	0.661±0.009	2.133±0.001	−0.160±0.043	3.37±0.13
Benzene	2.2746±0.0003	0.203±0.056	1.1392±0.0001	0.164±0.003	2.253±0.001	−0.272±0.008	3.07±0.17
	tri-*n*-pentyl amine						
Benzene	2.2810±0.0003	0.012±0.013	1.1385±0.0001	0.157±0.001	2.253±0.001	−0.283±0.024	2.74±0.07
	tri-*n*-hexyl amine						
Benzene	2.2764±0.0005	0.030±0.036	1.1391±0.0001	0.1381±0.003	2.254±0.001	−0.224±0.025	2.77±0.07
	tri-*n*-heptyl amine						
Benzene	2.2756±0.0002	−0.351±0.012	1.1390±0.0001	0.127±0.002	2.252±0.001	−0.240±0.028	2.70
	tri-*n*-octyl amine						
Hexane	1.8795±0.0003	0.288±0.012	1.5176±0.0003	−0.322±0.014	1.893±0.014	0.222±0.041	1.77±0.50
Cyclohexane	2.0185±0.1074	0.107±0.086	1.2856±0.0003	−0.057±0.013	2.036±0.001	0.053±0.019	2.20
Carbon tetrachloride	2.2304±0.0002	0.176±0.026	0.6276±0.0001	0.616±0.005	2.133±0.001	−0.082±0.051	3.04±0.10
Benzene	2.2751±0.0004	−0.072±0.023	1.1390±0.0001	0.122±0.002	2.254±0.001	−0.251±0.039	2.71±0.14
	tri-*n*-dodecylamine						
Hexane	1.8796±0.0004	0.261±0.017	1.5174±0.0001	−0.338±0.003	1.893±0.001	0.253±0.036	—
Cyclohexane	2.0173±0.0001	0.147±0.005	1.2852±0.0001	−0.057±0.002	2.022±0.001	0.075±0.032	2.21±0.47
Carbon tetrachloride	2.2307±0.0001	0.014±0.008	0.6276±0.0001	0.600±0.006	2.134±0.001	−0.091±0.015	3.01±0.04
Benzene	2.2767±0.0005	−0.121±0.023	1.1386±0.0001	0.104±0.001	2.253±0.001	−0.219±0.022	2.57±0.03

Digitized by Google

moment value in *n*-hexane. Similar reason made impossible the calculation of the error in determining the TOA dipole moment in cyclohexane.

Since the Debye equation is not expected to be applicable to pure polar liquids, we used the Onsanger equation[8],

$$\mu = \frac{9kT}{4\pi N}\,\frac{M}{d}\,\frac{(2\varepsilon+n^2)(\varepsilon+2)}{3\varepsilon\,(n^2+2)}\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}-\frac{n^2-1}{n^2+2}\right), \tag{3}$$

to calculate the electric dipole moments from dielectric constant measurements on pure amines. Here, ε, n, d, and M are the dielectric constant, refractive index, de-sity and molecular weight of an amine, respectively. As usual, k, N and T are the Boltzmann constant, Avogadro number and absolute temperature, respectively. The measured physical properties of the pure amines are given in Table II.

TABLE II. *Measured physical properties of the pure amines at* 20 °C.

	ε	n	d	$\mu \times 10^{30}$ (C m)
TPrA	2.2775	1.4178	0.7567	2.20
TBA	2.4500	1.4296	0.7782	3.00
TPeA	2.2960	1.4368	0.7888	2.50
THxA	—	—	—	—
THpA	2.2511	1.4470	0.8050	2.41
TOA	2.2422	1.4515	0.8119	2.33
TLA	2.2116	1.4585	0.8807	2.17

All calculations performed according to eqs (1) and (3) were recalculated to SI units using the relation $1\,\mathrm{D} = 3.33564 \times 10^{-30}$ C m.

DISCUSSION

The Hammett equation, as it was suggested by Beek[9], could not be used for testing the influence of alkyl radicals on amine dipole moments, owing to the lack of knowledge of σ^*-values for all amines investigated. One way to correlate our results is the presentation of dipole moment values of the amines as a function of the chain length of the alkyl groups (Fig. 1). Decreasing of the dipole moment values with the increase of the chain length of the amine alkyl radicals was already noticed by Weaver and Parry[10] in the case of the replacement of hydrogen atoms on ammonia with methyl groups. The authors explanation has been that the lone-pair moment decreases with increase of the nitrogen atom polarizability.

Dipole moment values of TBA, TOA and TLA, determined in *n*-hexane, cyclohexane, carbon tetrachloride and benzene show a positive solvent effect (cf. Table I). The dipole moments obtained from carbon tetrachloride solutions are slightly greater than those determined in benzene probably due to the greater interaction of amines with carbon tetrachloride than with benzene. It seems that the energy of the interaction between the lone-pair electrons of the nitrogen atom and the π-electron of benzene is partly compensated by the energy needed for breaking the ring-ring bonds in benzene solutions[11]. The mixture of amines with *n*-hexane is rather ideal giving somewhat lower values of the dipole moments which are close to the vapour moment values.

Digitized by Google

The increase of the dipole moment values going from the pure amines to their solutions in benzene can be the consequence of the amine solvation. The

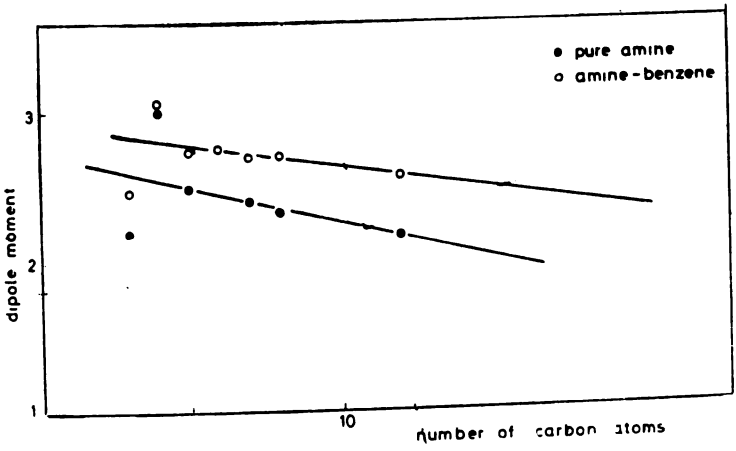


Fig. 1. Dipole moments (C · m) of the amines in pure and dissolved states a function of the chain lengths of the alkyl groups

scattering of TPrA and TBA dipole moments is due to the experimental uncertainties.

ИЗВОД

ДИПОЛНИ МОМЕНТИ НЕКИХ ТРИ-N-АЛКИЛ АМИНА

БОШКО А. КЕЗЕЛЕ и ЂОРЂЕ М. ПЕТКОВИЋ

Лабораторија за хемијску динамику и процесну технику,
Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", п. пр. 522, 11001 Београд

Диполни моменти терцијарних алифатичних амина, који су одређени у растворима неполарних растварача, смањују се са повећањем дужине алифатичног ланца у овим аминима. Повећање вредности диполних момената амина под утицајем растварача дешава се по следећем реду: *n*-хексан < циклохексан < бензол < угљен-тетрахлорид.

(Примљено 4. маја 1981)

Digitized by Google

REFERENCES

1. „*Spravochnik po ekstraktsii*", vol. 2, E. A. Mezhov, „*Ekstraktsiya aminami, solyami aminov i chetvertichnyh osnovanii*", Atomizdat, Moscow 1977
2. A. Aue, L. Skjutare, G. Bjorlinge, H. Reinhardt, and J. Rydberg, in *Proc. Intern. Solv. Extr Conf.*, The Hague, 1971, p. 447, published by Soc. Chem. Industry, London 1971
3. P. G. Thornhill, E. Wigstol, G. Van Weert, *Metals, N. Y.*, **23** (7), 13 (1971)
4. D. S. Flett, *Rep. Progr. Appl. Chem.*, **53**, 696 (1968)
5. J. E. House, in „*Solvent Extraction Chemistry*", edited by D. Dyrssen, J. O. Liljenzin and J. Ridberg, Proc. Intern. Solv. Extr. Conf., Gothenberg, 1966, North-Holland, Amsterdam, 1967, p. 641
6. M. A. Aurval, D. J. Carswell, *Chem. Rev.*, **66**, 279 (1966)
7. A. L. McClellan, „*The Tables of Experimental Dipole Moments*", Freeman, San Francisco 1953, vol. 1; Rahara Enterprises, El Cerrito, Cal., 1974, vol. 2
8. C. P. Smyth, „*Dielectric Behaviour and Structure*", McGraw-Hill, New York 1955
9. L. K. H. van Beek, *Rec. Trav. Chim.*, **76**, 729 (1957)
10. J. R. Weaver, R. W. Parry, *Inorg. Chem.*, **5**, 718 (1966)
11. F. Grauer, A. S. Kertes, *J. Chem. Engn. Data*, **18**, 405 (1973).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (9) 471—477 (1981)

GHDB-758

543.544:546.722

Original scientific paper

METAL SULPHIDES AS ADSORBENTS IN GAS-SOLID CHROMATOGRAPHY. II. IRON(II) SULPHIDE

NEBOJŠA M. ĐORĐEVIĆ+, MIROSLAV M. KOPEČNI and SLOBODAN K. MILONJIĆ*

Chemical Dynamics Laboratory, The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, YU-11001 Belgrade, and +Petrochemical Industry „Petrohemija LTCP", YU-26000 Pančevo

(Received 7 May 1981)

Gas-solid chromatography was used to determine adsorptive properties of iron(II) sulphide. As adsorbates, alkanes, chloroalkanes and benzene were employed. Thermodynamic data obtained, suggest that the iron sulphide surface is inmogeneous, mostly due to the presence of iron oxide impurities. Inhomogeneity as well as low adsorption capacity of the solid material studied make iron sulphide unapplicable for analytical purposes. Adsorptive proprties of iron sulphide were compared with adsorptive properties of mercury and molybdenum sulphides.

Although the role of gas solid chromatography (GSC) in everyday analytical practice is of great importance, physico-chemical background of the adsorbate--adsorbent interactions is still not known in details. Therefore, it is not surprising that many efforts are directed towards accumulation of ew knowledge, which should give a new picture and better understanding of the processes which undergo at the gas-solid interface.

Apart from silica and alumina, two very common adsorbents widely used[1–3], other inorganic materials have been rarely examined in GSC. Among uncommon inorganics, metal oxides have been mostly used for these purposes[4–9]. Main problems connected to those materials are inhomogeneity of their surfaces as well as relatively low specific surface areas of several square meters per gram or even less.

Till now, the only fully homogeneous surface known is the graphitized carbon black surface. Interactions that may take place on this material are well examined and defined[1,10]. The boron nitride surface, BN, exhibits a very close ideal homogeneity[1,10]. Kiselev *et al.*[11–13] have suggested that molybdenum sulphide, MoS_2, can have, due to its crystal structure, a very homogeneous and uniform surface.

Several reasons turn our attention to the metal sulphides and their possible utilization in GSC. They can be easily prepared, are relatively rigid, thermally stable and, most important, appear in various crystal modifications. An extensive study of these materials as adsorbents, can offer a very useful information on the role of both crystallinity and composition of the material on adsorptive properties. Therefore, a detailed study in this direction was undertaken by us. As a first in a series, β-HgS, cinnabarite, was studied[14]. It was shown that, according to GSC

* To whom all the correspondence should be addressed

Digitized by Google

results, the surface of this material is of relative homogeneity. Thermodynamic data on adsorption indicate a possible complex formation of chlorinated hydrocarbon with the surface of mercury sulphide. It is worth-while to emphasize its possible analytical application for the separation of hydrocarbons and chlorinated alkanes.

In this paper we are reporting the adsorptive properties of iron(II) monosulphide for alkanes, aromatics and chlorinated organic compounds in the temperature region between 333.2 and 433.2 K.

EXPERIMENTAL

Iron(II) monosulphide used was „Kemika", Zagreb, Yugoslavia, commercial product of *puriss.* grade. Material was ground, washed with deionized water, and dried in an oven at 378 K to constant weight. A fraction between 0.125 and 0.250 mm was used in GSC experiments. Prior to starting, the material was conditioned overnight, *in situ*, in a stream of nitrogen at 470 K. Other experimental details and the way of calculation of distribution coefficients are described elsewhere[8,9,15].

The specific surface area of iron sulphide used was 0.5 m^2g^{-1}, as it was measured by the nitrogen adsorption 'single point' method. This value is very close to the molybdeunm(IV) sulphide specific surface area measured by Kiselev *et al.*[12,13]. At this point, we can conclude that iron sulphide represents a nonporous adsorbent.

To determine the crystallinity, an X-ray diffractogram of iron monosulphide was recorded with a Siemens Cristalloflex 4 equipped with a diffracted beam monochromator, using CuKα radiation. X-ray diffractogram patterns of the material used is shown in Fig. 1. Beside peaks repre-

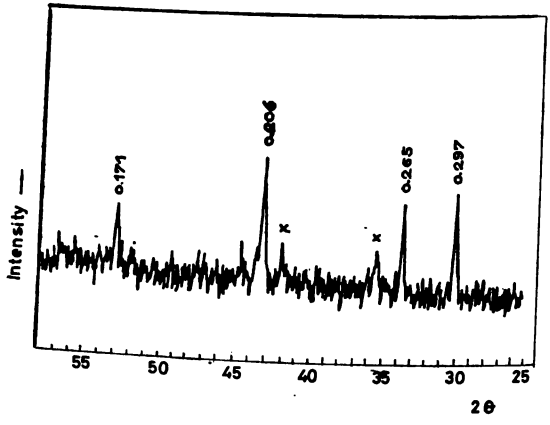


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of iron monosulphide (numbers above peaks indicate distance, nm, between the planes in crystals, × denotes iron oxides peaks).

senting hexagonal iron monosulphide, peaks corresponding to iron oxides, FeO and Fe_3O_4, are also identified. According to relative intensities iron oxides are present as impurities in the iron sulphide matrix. Metal sulphides spontaneously undergo oxidation, even under normal conditions, and therefore, the presence of iron oxides in the bulk material is not unexpected.

Digitized by Google

RESULTS AND DISCUSSION

Due to the low specific surface area of iron sulphide, all the adsorbates used show short retention times, even at the lowest temperature employed. However, absorbates with higher boiling points were sample size affected, accompanied with bad tailing. Consequently, we were restricted in the number of adsorbates used in the GSC experiments, and forced to omit the benzene derivatives. Similary, retentions of *n*-heptane and *n*-octane were measured only at the higher experimental temperatures and with all experimental precautions. Only three chlorinated adsorbates were used in this work. Both peak tailing and the sample size effect prevented us to extend the number of chlorinated organic adsorbates. These two effects are directly connected to the surface inhomogeneity, multilayer adsorption or nonlinearity of adsorption isotherms. The surface inhomogeneity is believed to be caused, at least partly, by the presence of the iron oxide impurities on the iron sulphide surface. Since iron sulphide has a low specific surface area, it is very easy to overload the column, causing both multilayer adsorption and nonlinearity of the adsorption isotherm.

Solutes were injected into the chromatographic column as the smallest detectable sample size free amount. Distribution coefficients, K_D, of the adsorbates used, calculated from the measured retention times are presented in Table I for every experimental temperature.

TABLE I. *Distribution coefficients,* K_D (cm^3m^{-2}), *of named organic compounds on iron sulphide.*

Adsorbate	T_b, K	333.2 K	353.2 K	373.2 K	393 K	413.2 K	433.2 K
n-Pentane	309.4	1.12	0.68	0.45	0.22	—	—
n-Hexane	342.2	4.41	2.29	1.23	0.69	0.36	0.26
n-Heptane	371.6	—	—	4.06	—	—	0.71
n-Octane	399.0	—	—	5.46	—	—	1.92
2-Methylbutane	301.0	0.75	0.56	0.37	0.22	—	—
2-Methylpentane	359.4	2.17	1.17	0.94	0.52	0.32	0.21
2,4-Dimethylpentane	373.4	6.81	2.98	1.78	1.05	0.65	0.42
3-Methylheptane	387.4	—	15.53	6.78	4.59	2.33	1.23
2,2,4-Trimethylpentane	389.2	19.59	7.93	4.68	3.28	1.41	0.90
Cyclohexane	354.6	2.98	1.85	0.82	0.52	0.32	0.21
Methylcyclohexane	373.5	9.06	4.21	2.37	1.52	0.80	0.47
Benzene	353.3	17.51	14.60	8.17	3.88	3.10	1.78
Methylene chloride	313.3	2.12	1.33	0.61	0.46	—	—
Chloroform	334.5	4.32	—	0.93	—	—	—
Carbon tetrachloride	350.2	2.88	—	0.81	—	—	—

Inspection of Table I shows that the distribution coefficients within *n*-alkane homologue series increase with increasing molecular weight, boiling points and number of carbon atoms in a molecule. Unlike other solid adsorbents[14,15], a linear dependence for the above relationships does not exist. In discussion which follows, we will return to this point.

Longer retention of benzene, in comparison to *n*-hexane, is ascribed to the contribution of three π bonds in the benzene ring which are capable to interact specifically with the iron sulphide surface.

Retentions of chlorinated alkanes on iron sulphide show a maximum for chloroform. This behaviour is similar to that observed on metal oxides[8,9,15,16]

Digitized by Google

and opposite to the adsorptive properties of mercury sulphide, for which the retention monotonously increases with increasing number of chlorine atoms in the molecule[14]. Such a metal-oxide like behaviour could be regarded as a result of additional adsorption on the iron oxide impurities. If it is so, the role of impurities on the adsorptive properties deserves much more attention. Two adsorption mechanisms, one on iron monosulphide and the other on iron oxides can be accepted as an explanation that linear dependence of K_D on molecular weight, boiling point, molecular polarization of adsorbates, could not be achieved.

Lower K_D values for branched and cyclic saturated hydrocarbons in relation to *n*-alkanes with the same carbon atom number have been explained in literature by geometric factors[9,14], and we do not intend to discuss this matter in detail here.

Thermodynamic data on adsorption of organic compounds on iron sulphide were calculated from usual relations. Using K_D data from Table I, free energies of adsorption, ΔG, were calculated from

$$\Delta G = -RT \ln K_D,$$

where R and T have their usual meanings. Isosteric heats of adsorption, ΔH, were calculated from the slopes of van't Hoff plots, given by

$$\frac{\mathrm{d} \ln (K_D/T)}{\mathrm{d}(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R}$$

Representative plots of the above relationships are shown in Fig. 2. Obtained thermodynamic data were further used in calculation of entropy of adsorption, ΔS, by the relation

$$\Delta S = (\Delta G - \Delta H)/T.$$

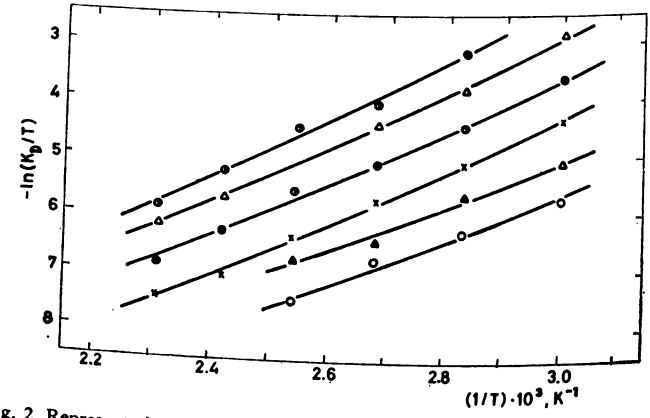


Fig. 2. Representative plots of $\ln(K_D/T)$ vs. $10^3/T$ for several adsorbates. o *n*-Pentane, × *n*-Hexane, Δ 2,2,4-Trimethylpentane, ● Methylcyclohexane, ▲ Methylene chloride and ◑ 3-Methylheptane.

Digitized by Google

The thermodynamic parameters of adsorption are assembled in Table II. The most negative free energy of adsorption and the isosteric heat of adsorption were found for benzene, and can be ascribed to specific interaction with the surface.

TABLE II. *Thermodynamic data on adsorption of named adsorbates on iron monosulphide.*

Adsorbate	ΔH, kJ mol^{-1}	ΔS, J mol^{-1} K^{-1}
n-Pentane	33.26	97
n-Hexane	37.92	102
2-Ethylbutane	26.94	81
2-Methylpentane	29.94	82
2,4-Dimethylpentane	36.26	92
3-Methylheptane	42.41	97
2,2,4-Trimethylpentane	38.59	91
Cyclohexane	35.76	96
Methylcyclohexane	38.25	96
Benzene	40.75	92
Methylene chloride	31.60	89

Isosteric heats of adsorption increase with increasing carbon number in the *n*-alkane molecule, and are more endothermic for the branched saturated hydrocarbons in comparison to the linear ones with the same carbon number. Contribution of the three π bonds from the benzene ring is evaluated from the relation[10]

$$\Delta(\Delta G) = -RT \ln \frac{K_{D,\text{benzene}}}{K_{D,n\text{-hexane}}}.$$

The $\Delta(\Delta G)$ values increase with the experimental temperature, and vary, from -3.8 to -7.4 kJ mol^{-1}, implying that the iron monosulphide surface is more active at elevated temperatures.

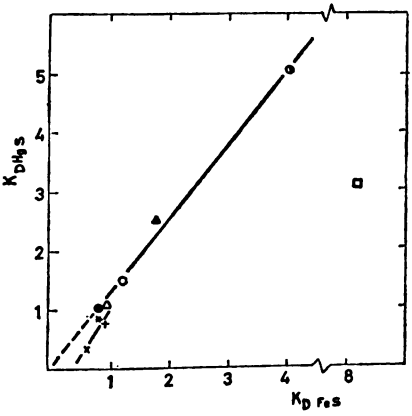


Fig. 3. Dependence of K_D of named adsorbates on HgS and FeS at 373.2 K. ○ *n*-Hexane, ◑ *n*-Heptane, Δ 2-Methylpentane, ▲ 2,4-Dimethylpentane, ● Cyclohexane, □ Benzene, × Methylene chloride, + Chloroform, ✳ Carbon tetrachloride.

Comparison of the adsorptive properties of two metal sulphides, iron monosulphide and recently reported mercury(II) sulphide[14], was done by plotting K_D values for these two adsorbents. The simple mode of presentation of distribution data, shown in Fig. 3, does not seem to us to be previously reported in literature,

Digitized by Google

yet could give a number of useful informations on adsorptive properties of the materials studied. The suggested way of plotting is especially effective if one of the adsorbents is thermodynamically well examined, and the properties of others are under investigation. Supposing that such two adsorbents are identical in adsorptive properties, the K_D values for all studied adsorbates will fall on the same straight line with unity slope. In the case of two adsorbents with different surface activities, adsorbates exhibiting the same type of intercation mechanism should give a line with a slope departing from unity. The departure will depend on the degree of interaction on the surfaces under consideration, and consequently can take values both greater or smaller than unity. Since for different interacting mechanisms separate lines can be drawn, a type of interaction can be also deduced. The limited number of adsorbates used, does not permit a verification of the above conclusions, and this must await further experimentation. Nevertheless, this is observed to well within any reasonable estimated error, for the series of alkanes and chlorinated compounds studied here. For these two classes of components separate straight lines could be constructed, as it is illustrated in Fig. 3. The position of the benzene point on the graph clearly indicates that a separate line can be constructed for aromatics too.

Examination of Fig. 3 indicates a weaker nonspecific adsorption and at the same time stronger adsorption for benzene and chlorinated compounds on iron sulphide. This is rather unusual, since we have supposed a complexing reaction for the chlorinated adsorbates with mercury sulphide[14]. The existing experimental data seem to demand an exact explanation. Similar findings to these have been recently published by Aue and Wickramanayake[17] who have studied adsorptive properties of chromia and alumina. Despite the fact that chromium readily forms complexes with the organic molecules studied, compexing adsorbates are retained less on it in comparison to silica[17]. A similar non-complexing behaviour of chloroalkanes with the surface of zirconia, has been reported[18].

Contrary to mercury(II) sulphide, which is attractive from the analytical standpoint, iron monosulphide could not find its place in this field, primarily due to its surface inhomogeneity.

Acknowledgement. The authors (M. M. K. and S. K. M.) acknowledge the financial support of the Research Fund of the S. R. of Serbia, Belgrade.

ИЗВОД

СУЛФИДИ МЕТАЛА КАО АДСОРБЕНТИ У ГАС-ЧВРСТОЈ ХРОМАТОГРАФИЈИ. II. ГВОЖЂЕ(II) СУЛФИД

НЕБОЈША М. ЂОРЂЕВИЋ*, МИРОСЛАВ М. КОПЕЧНИ и СЛОБОДАН К. МИЛОЊИЋ

*Лабораторија за хемијску динамику и процесну технику, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", п. пр. 522, 11001 Београд, и *Петрохемијска индустрија „Петрохемија" ЛТЦП, 26000 Панчево*

Адсорпционе особине гвожђе(II) сулфида изучаване су методом гас-чврсте хроматографије, при чему су као адсорбати коришћени парафини, хлор-алкани и бензол. Термодинамички подаци указују да је површина гвожђе-сулфида нехомогена, а као могући узрок намеће се присуство оксида гвожђа у виду нечистоћа. Нехомогеност и низак адсорпциони капацитет искључују могућност коришћења овог материјала у аналитичке сврхе. Адсорпционе особине гвожђе(II) сулфида, упоређене су са одговарајућим особинама добијеним на сулфидима живе и молибдена.

(Примљено 7. маја 1981)

Digitized by Google

REFERENCES

1. A. V. Kiselev, Ya. I. Yashin, „*Gazo-adsorptsionnaya khromatografiya*", Nauka, Moscow 1967
2. C. S. G. Phillips, C. G. Scott in J. H. Purnell (Editor) „*Progress in Gas Chromatography*", Willey-Interscience, New York, 1968, pp. 121—152
3. K. K. Unger „*Porous Silica*", Elsevier, Amsterdam, 1979
4. I. V. Kolosnitsnya, R. S. Petrova, *Kolloidn. Zh.*, **29**, 815 (1967)
5. A. Betti, B. Lodi, C. Bighi, F. Dondi, *J. Chromatog.*, **106**, 291 (1975)
6. M. J. O'Brien, R. L. Grob, *Ibid.*, **155**, 129 (1978)
7. T. N. Lapteva, V. V. Moskovskikh, G. D. Kharlampovich, V. P. Timakov, A. A. Pospelov, *Zh. Fiz. Khim.*, **53**, 980 (1979)
8. S. K. Milonjić, M. M. Kopečni, *J. Chromatog.*, **172**, 357 (1979)
9. S. K. Milonjić, M. M. Kopečni, Z. E. Ilić, *Bull. Soc. Chim., Beograd*, **44**, 541 (1979)
10. A. V. Kiselev, *J. Chromatog.*, **49**, 84 (1970)
11. T. M. Storozhenko, *Vest. Mos. Un-ta*, **16**, 624 (1975)
12. T. B. Gavrilova, A. V. Kiselev, T. M. Storozhenko, *Kolloidn. Zh.*, **38**, 1070 (1976)
13. T. B. Gavrilova, A. V. Kiselev, T. M. Roshcina, *J. Chromatog.*, **192**, 323 (1980)
14. N. M. Đorđević, M. M. Kopečni, S. K. Milonjić, *Chromatographia*, **13**, 226 (1980)
15. M. M. Kopečni, R. J. Laub, S. K. Milonjić, *Anal. Chem.*, **52**, 1032 (1980)
16. A. G. Datar, P. S. Ramanathan, M. S. Das, *J. Chromatog.*, **93**, 217 (1974)
17. W. A. Aue, P. P. Wickramanayake, *Ibid.*, **197**, 21 (1980)
18. N. M. Đorđević, S. K. Milonjić, M. M. Kopečni, *Bull. Soc. Chim. Japan*, accepted for publication.

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (9) 479—484 (1981)

GHDB-759

543.422:546.824

Original scientific paper

SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF TITANIUM(IV) - HYDROXYBENZENE COMPLEXES IN ACID MEDIUM

DRAGAN S. VESELINOVIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade

and

DUŠAN L. MALEŠEV

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, P. O. Box 146, YU-11001 Belgrade

(Received 30 April 1981)

By use of spectrophotometry and applying the methods of Job, Bent-French and Nach, it was found that Ti(IV) and hydroxybenzene, C_6H_5OH, form in acid media complexes $[(TiO(C_2O_4)(C_6H_5O)]^-$ and $[TiO(C_2O_4)(C_6H_5O)_2]^{2-}$, depending on the hydroxybenzene concentration and pH of the solution. The equilibrium constant, K_r, of the complex (2.17×10^{-2} at pH = 3.5 and 2.73×10^{-3} at pH = 4.1) was determined by Nach's method.

The data on the formation of Ti(IV) complexes with pyrocatechol and pyrogallol in alcohols and water-alcohol mixtures are given in the literature[1,2]. No data on the existence of Ti(IV)-hydroxybenzene complexes have been found so far.

EXPERIMENTAL

All the measurement were performed on a Beckman DU-2 spectrophotometer using 1 cm quartz cells. A Radiometer pH-meter 28 was used for pH-metric measurements. The reagents used were: $K_2TiO(C_2O_4)_2$ (AnalaR), hydroxybenzene and $HClO_4$ (Merck) and $Na_2C_2O_4$ (Kemika, Zagreb).

RESULTS AND DISCUSSION

Absorption spectra of the complex

$K_2TiO(C_2O_4)_2$ and hydroxybenzene form a complex of yellow-orange colour, which disappears at pH < 1.0. At pH > 6.0 hydrolysis of the complex takes place and titanium hydroxide is formed[3].

The titanium(IV)-hydrohybenzene-oxalato complex has an absorbance maximum at 345 nm, in a pH interval from 2.0 to 4.0. Spectrophotograms of the

Digitized by Google

mixture 4×10^{-3} mol/dm³ $K_2TiO(C_2O_4)_2$ and 0.4 mol/dm³ hydroxybenzene are given in Fig. 1. Measurements were performed with respect to $K_2TiO(C_2O_4)_2$

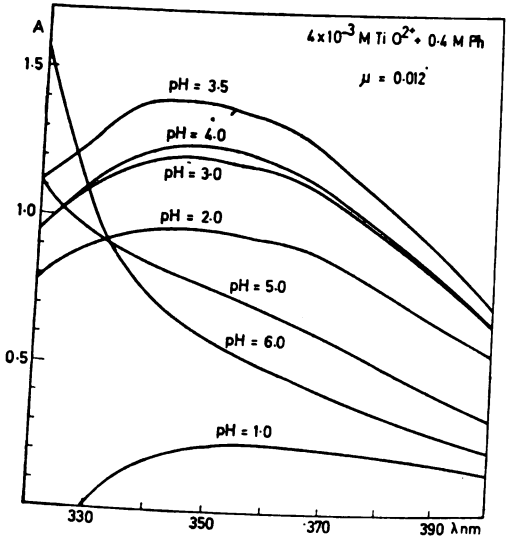


Fig. 1. Spectrophotograms of the titanyl-oxalato-hydroxybenzene complex on different pH values: 0.004 mol/dm³ $K_2TiO(C_2O_4)_2$ and 0.4 mol/dm³ hydroxybenzene.

of the same concentration as that of the mixture. In the pH region from 1.0 to 3.5 the absorbance increases with increasing pH and then decreases to 6.0, while the maximum at 345 nm disappears. Such a dependence points to the possibility of existence of two complexes. In the spectral region above 320 nm hydroxybenzene does not absorb, whereas the absorbance of $TiO(C_2O_4)_2^{2-}$ ions monotonously increases towards shorter wavelengths, without a maximum. Increasing absorbance of the solution with increasing pH to 3.8 shows participation of hydroxybenzene ions[9], not the molecules, in the formation of these complexes.

Determination of the composition of the complex

The stoichiometric ratio of Ti(IV) and hydroxybenzene is determined by Job's method[4–6]. The solutions were prepared by mixing x cm³ 0.1 mol/dm³ of hydroxybenzene and $(10-x)$ cm³ 0.1 mol/dm³ of potassium titanyl oxalate solutions. The oxalate concentration was kept constant (0.2 mol/dm³). Absorbances of these solutions were measured at the wavelengths of 360, 370 and 380 nm, at pH = 4.1 and at the ionic strength of 0.6. The curves showing ΔA as a function of the molar fraction of hydroxybenzene, n, are given in Fig. 2. The quantity ΔA represents the difference between the absorbance of the solution, consisting of the Ti(IV) mixture, hydroxybenzene and $Na_2C_2O_4$, and the absorbance of Ti(IV) and $Na_2C_2O_4$ solutions of the same concentration. All the absorption maxima correspond to the hydroxybenzene molar fraction of $n_{max} = 0.66$, pointing

Digitized by Google

out the formation of Ti(IV):hydroxybenzene = 1 : 2. However, the inflexion in the region $n = 0.5$ indicates a possibility of the formation of a 1 : 1 complex, too.

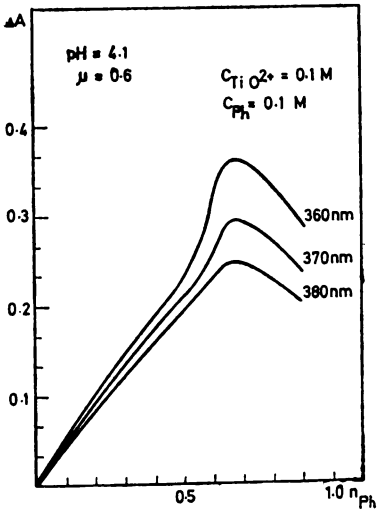


Fig. 2. Job's curves: 0,1 mol/dm³ $K_2TiO(C_2O_4)_2$, 0.1 mol/dm³ hydroxybenzene and 0.2 mol/dm³ $Na_2C_2O_4$.

The stoichiometric ratio of Ti(IV) and hydroxybenzene at lower pH was investigated by using Bent-French's method[7]. In order to obtain conditions for the formation of complexes with a smaller number of ligands, solutions were prepared with different hydroxybenzene concentrations ($0.5 - 1.0 \times 10^{-2}$ mol/dm³) and with constant concentration of Ti(IV) excess (5×10^{-2} mol/dm³). Measurements were performed at 370, 380 and 390 nm, at pH = 2.5 and at the ionic strength of 0.15 using 5×10^{-2} mol/dm³ Ti(IV) solution as a blank solution. The obtained straight lines (Fig. 3.) with the slope $q = 1$, also prove the existence of a 1:1 complex.

The obtained results show that Ti(IV) forms with hydroxybenzene two types of complexes with the ratio Ti : $C_6H_5O^-$ = 1 : 1 at pH ≈ 2 and Ti : $C_6H_5O^-$ = = 1 : 2 at pH ≈ 4. The decrease of absorbance at pH > 4, along with the changed character of the spectrum, probably indicates the beginning of hydrolysis or the formation of new complexes.

Formation of 1 : 1 and 1 : 2 complexes is followed by substitution of one $C_2O_4^{2-}$ ion, and by the formation of mixed complexes of the type $[TiO(C_2O_4)(C_6H_5O)]^-$ and $[TiO(C_2O_4)(C_6H_5)O)_2]^{2-}$. It is, however, less probable from both energetic fnd stercochemical standpoints that the formation of mixed complexes may result from hydroxybenzene ions binding reaction which is not followed by substitution of any $C_2O_4^{2-}$ ions.

The possibility of formation of a binary electroneutral complex, $[TiO(C_6H_5O)_2]$, was excluded after investigation by electrophoresis. Whatman M-3 paper was used under the conditions of the formation of this complex, i.e., in 0.064 mol/dm³ solution of $Na_2C_2O_4$, at pH = 3.5. By passing the current for 2 h at a 250 V the complex shifted towards the positive pole, indicating a negative charge of the complex particle.

Digitized by Google

On the other side, when $K_2TiO(C_2O_4)_2$ is substituted by $TiO(ClO_4)_2$, complex compounds are not formed even in a solution saturated with respect to hydroxybenzene. In the observed range of pH values, as well as in the presence of 2 mol/dm³ perchloric acid, only hydrolysis of titanium salts and formation of $Ti(OH)_2$ was observed in all cases.

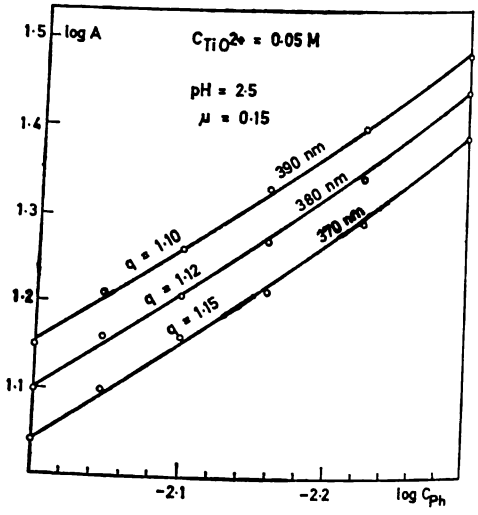


Fig. 3. Bent-French's method.

The obtained results have proven the formation of titanyloxalato-hydroxybenzene complexes only. The 1 : 1 complex was formed at pH = 2.5, in the medim with a very low concentration of $C_6H_5O^-$ ions. The concentration of these ions increased with increasing pH leading to the formation of a 1 : 2 complex.

In this case the equilibrium reaction of the formation of the mixed 1 : 2 complex would be:

$$[TiO(C_2O_4)_2]^{2-} + 2C_6H_5OH \rightleftharpoons [TiO(C_2O_4)\ (C_6H_5O)_2]^{2-} + H^+ + HC_2O_4^-$$

with the equilibrium constant:

$$K_r = \frac{[TiO(C_2O_4)\,(C_6H_5O)_2^{2-}]\,[H^+]\,[HC_2O_4^-]}{[TiO(C_2O_4)_2^{2-}]\,[C_6H_5OH]^2} \qquad (1)$$

or the relative equilibrium constant:

$$K' = \frac{K_r}{[H^+]\,[HC_2O_4^-]} = \frac{[TiO(C_2O_4)\,(C_6H_5O)_2^{2-}]}{[TiO(C_2O_4)_2^{2-}]\,[C_6H_5OH]^2} \qquad (2)$$

At a constant pH of the solution and constant, or very slightly changed $C_2O_4^{2-}$ concentration, the number of hydroxybenzene ions bound in the complex, and

Digitized by Google

the relative equilibrium constant, K', can be determined by using Nach's method[8] usually applied when the complex and one of its components absorb in the same wavelength region. It is most suitable to apply this method for invertigation in the spectral region from 340—360 nm due to absorption of both the $[TiO(C_2O_4)_2]^{2-}$ ion and the complex, and the negligible absorbance of hydroxybenzene. The following equation has been used:

$$y = x(K' - \alpha) - K' \tag{3}$$

where $y = 1/(C_6H_5OH)^n$, $x = 1/(1 - A/A_0)$ (A is the absorbance of the solution with corresponding hydroxybenzene concentration, A_0 is the absorbance of the solution without hydroxybenzene), $\alpha = K' \cdot a_c/a$ (a_c-being the absorption coefficient of the Ti(IV)-hydroxybenzene complex and a absorption coefficient of the titanyl oxalate ion). The hydroxybenzene equilibrium concentration from expression (1) can be considered as the analytical concentration at a sufficient excess of hydroxybenzene. A straight line is obtained for y expressed as function of x for n corresponding to the number of hydroxybenzene ions[9] in the complex with Ti(IV). The segment on the y-axis represents the value of the relative constant K'.

Solutions were prepared with constant concentrations of titanium- (8×10^{-3} mol/dm^3) and potassium oxalate (6.4×10^{-2} mol/dm^3) and with a variable concentration of hydroxybenzene ($2—5 \times 10^{-2}$ mol/dm^3). Measurements were performed at pH = 3.5 and 4.1 at the wavelengths of 340, 350 and 360 nm with respect to hydroxybenzene and potassium oxalate mixtures of the same concentration as in the solutions of the complex. A straight line (Figs 4 and 5) is obtained for

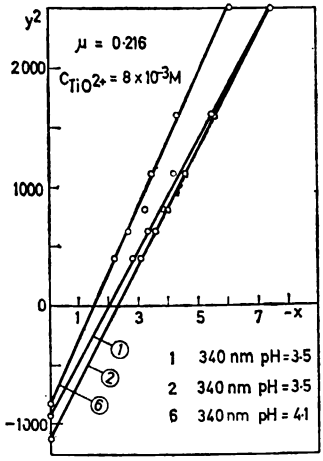


Fig. 4. Nach's method.

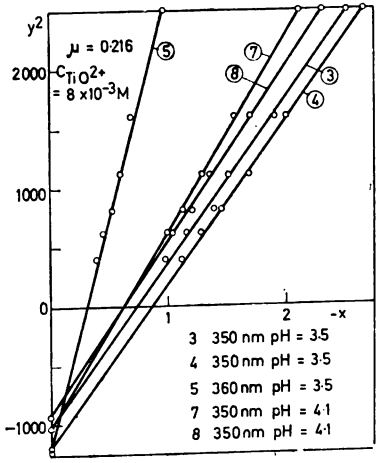


Fig. 5. Nach's method.

$n = 2$, which is in agreement with the data from Job's curves on the formation of a 1 : 2 complex in this pH region. The values of thus obtained relative constants, K', are given in Table I.

In order to calculate K_r it is necessary to calculate first the equilibrium concentration of $HC_2O_4^-$ ions. The concentration of these ions in the mixture

Digitized by Google

of $Na_2C_2O_4$ and $K_2TiO(C_2O_4)_2$ will depend only on the concentration of $Na_2C_2O_4$ and pH of the solution, due to the high dissociation constant of $HC_2O_4^-$ ions (1.4×10^{-4}) as compared to the low dissociation constant of the $[TiO(C_2O_4)_2]^{2-}$ complex ion (2×10^{-11}), the first H^+ ion of the oxalic acid being completely dissociated at these pH values. Equilibrium concentration of $HC_2O_4^-$ ions (4.80×10^{-2} at pH = 3.5 and 2.76×10^{-3} at pH = 4.1) has been calculated by neglecting the concentration of $C_2O_4^{2-}$ ions from titanyl oxalate.

TABLE I

pH	K'		K'	K
	340 nm	350 nm		
3.5	1.925	3.103	1069	2.17×10^{-2}
	2.112	4.120		
4.1	6.820	7.104	930	2.73×10^{-3}
		8.930		

The equilibrium constants shown in Table I are calculated by applying eq. (3).

ИЗВОД

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ ТИТАН(IV)-ХИДРОКСИБЕНЗЕН КОМПЛЕКСА У КИСЕЛОЈ СРЕДИНИ

ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ и ДУШАН Л. МАЛЕШЕВ

Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, 11001 *Београд* и *Институт за физичку хемију, Фармацеутски факултет*, 11001 *Београд*

На основу спектрофотометријских мерења, применом Job-ове, Bent-French-ове и Nach-ове методе нађено је да Ti(IV) и хидроксибензен, C_6H_5OH, образују у киселој средини комплексе $[TiO(C_2O_4H_5)]^-$ и $[TiO(C_2O_4)(C_6H_5O)_2]^{2-}$ зависно од концентрације хидроксибензена и pH раствора. Nach-овом методом је одређена константа равнотеже, K_r, комплекса $[TiO(C_2O_4)(C_6H_5)_2]^{2-}$ ($2{,}17\cdot10^{-2}$ на pH = 3,5 и $2{,}73\cdot10^{-3}$ на pH = 4,1).

(Примљено 30. априла 1981)

REFERENCES

1. S. Ya. Shnaiderman, N. V. Chernaya, *Zh. Neorgan. Khim.*, **11**, 1297 (1966)
2. S. Ya. Shnaiderman, N. V. Chernaya, O. K. Kudra, *Ibid.*, **12**, 2720 (1967)
3. E. Wiberg, „*Anorganska kemija*", Školska knjiga, Zagreb 1967
4. M. T. Beck, „*Chemistry of Complex Equilibria*", Van Nostrand—Reinhold Comp., London 1970
5. P. Job, *Compt. Rend.*, **180**, 928 (1925)
6. P. Job, *Ann. Chim. Paris*, **9**, 113 (1928)
7. H. Bent, C. French, *J. Am, Chem. Soc.*, **63**, 568 (1941)
8. C. P. Nach, *J. Phys. Chem.*, **64**, 950 (1960)
9. D. Veselinović, D. Malešev, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **43**, 545 (1978).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (9) 485—491 (1981)

GHDB-760

541.133:54—384

Original scientific paper

PROTONIC CONDUCTIVITY OF SOME SOLID ACID SALTS AND CRYSTALLOHYDRATES

MILENKO V. ŠUŠIĆ and DRAGICA M. MINIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade

(Received 7 May 1981)

The electrical and thermal properties of acid salts and crystallohydrates LiH_2PO_4, $UO_2HPO_4 \cdot 2.8H_2O$, $CdBr_2 \cdot 2.3\ H_2O$, $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$, and $Na_2WO_4 \cdot 2\ H_2O$ in the range from room temperature to 673 K were investigated. The protonic conductivity mechanism was supposed.

Protonic conductors are solid ionic conductors with a proton as a charge carrier. The mechanism of charge transfer via protons depends on the conductor nature. In electrolytes in which a proton appears as a cation, instead of some other cation, such as, for instance, hydrogen form of a zeolite or hydrogen form of β-Al_2O_3 or β'-Al_2O_3, the conductivity via the proton mechanism should be, basically, the same as it is in the conductivity mechanism via a cation replaced by a proton. However, in certain systems with a hydrogen bond and some intramolecular bond, such as acid salts, crystallohydrates and ice[1,2], a proton, being a small particle, can move, by means of the tunnelling mechanism, through a favourable anion structure, often followed by crystal lattice components rotation.

EXPERIMENTAL PART

Acid phosphates LiH_2PO_4 and $UO_2PHO_4 \cdot 2.8\ H_2O$* in the form of a polycrystalline powder were synthesized by a method given in literature[3,4] in our laboratory, while $CdBr_2 \cdot 2.3\ H_2O$** (Carlo Erba), $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$ and $Na_2WO_4 \cdot 2\ H_2O$ (Merck) were used as final products. The samples were made by pressing the polycrystalline powder, under a pressure of 5.1×10^8Pa, into pellets 8 mm of dia and 1 to 3 mm thick. The pellets were placed between two Ag sheet electrodes, and by means of a suitable screw clamp good contact between the electrodes and the sample was maintained. The sample with the electrodes was placed into a suitable tube which could be evacuated and heated in a suitable furnace under control. The conductivity was measured by a. c. of 1 kHz frequency, using a conductometer Iskra MA 5961.

DT, TG and DTG analyses were carried out by means of a thermochemical system MOM Budapest Derivatograph 1300, at a heating rate 5°/min.

* Depending on the synthesis method and the crystallization conditions as well as the storage of the final sample, the literature mentions the existence of several crystallohydrates of acid uranyl phosphate with varying water contents.

** The crystallohydrate with the stoichiometric formula $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ loses the first two water molecules very easily when stored in atmosphere not saturated with water vapour.

Digitized by Google

RESULTS AND DISCUSSION

Dihydrogen lithium phosphate

Electrical conductivity of solid LiH_2PO_4, with the pellet previously being dried at 373 K in vacuum (0.13 Pa), was measured during cyclic heating and cooling of the sample.

Fig. 1 shows the dependence of log conductivity against reciprocal temperature for six consecutive heatings. With each repeated heating the conductivity and activation energy change. The conductivity becomes higher and the activation energy lower and after the fifth cycle it is of constant value of 17.23 kJ/mol (0.18 eV). The presence of free acid (H_3PO_4) in the sample makes the conductivity higher, although the activation energy remains unchanged. The curves obtained by DT, TG and DTG analyses within the range from room temperature to 573 K are shown in Fig. 2. The first wide peak on the DT curve within the temperature range from 303 K to 383 K with the minimum at 333 K is followed by the loss

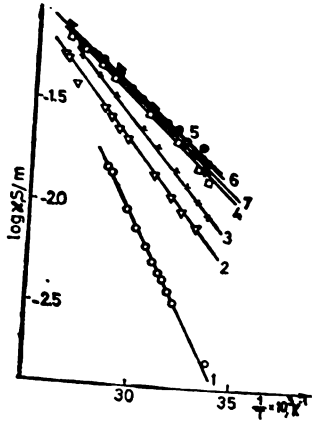


Fig. 1. log $\varkappa = f(1/T)$ for six consecutive heatings of LiH_2PO_4

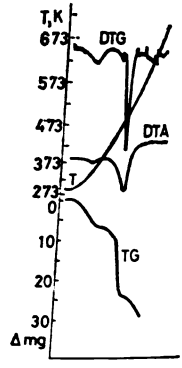


Fig. 2. DT, TG, DTG and T curves of undried LiH_2PO_4; 5°/min

in weight (TG curve) and corresponds to the endothermic process of the water escape at which the sample loses 3.5% of its weight. The other endothermic peak within 423 K and 533 K, with the minimum at 483 K, corresponds to the change in the sample nature caused by the escape of 0.5 water molecules forming thus $Li_2H_2P_2O_7$. IR spectra in Fig. 3 show that the present water is bonded to the phosphate group oxygens by hydrogen bonds. As the strong bands of the OH stretching vibration are shifted towards smaller wave numbers, 3100—2800 cm^{-1} (with water these bands are within 3500—3400 cm^{-1}), one can conclude that the hydrogen bond between the water molecule and the phosphate group is stronger than the one between the water molecules themselves. This strong hydrogen bond between water molecules and the phosphate group makes the escape of water difficult (so that only after being treated thermally at 373 K for several hours the

Digitized by Google

sample is completely free from water) and prevents the phosphate group rotation, observed by means of NMR[6], which explains the considerably lower conductivity in a wet sample that gets higher gradually, with the escape of water. The

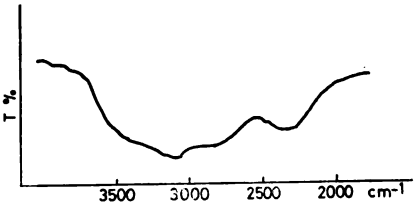


Fig. 3. IR spectrum of LiH_2PO_4 taken by the KBr technique

band within 2300—2400 cm^{-1} is attributed to the tunnel effect of a proton. Good electric conductivity of this acid salt, approx. 0.1 S/m, at room temperature, can be explained by the high mobility of protons as the one with ice and electrolyte solutions.[1] Protonic conductivity, often abnormally high in water solutions, is well explained by proton tunnelling and the corresponding rotation of water molecules, bringing them into the position to accept the approaching proton. The slowest step in the complete process of proton transport in the preparation of the water molecule to accept the approaching proton. In this way also the protonic conductivity of ice was explained. From NMR and X-ray investigations[5,6] of acid alkaline phosphates it is found that the molecules are interconnected through the phosphate group oxygen. It is also found that there is a slow rotation of the phosphate groups at which hydrogen bonds are broken and formed again, so that protons can change their positions, jumping from one phosphate group onto another.

Under the effect of the electric field the protons move by tunnelling along H — O ··· H hydrogen bonds, and the slow rotation of phosphate groups by which these are placed in the position suitable for accepting the approaching proton is, at the same time, the slowest step in the process of protonic conductivity of this good solid electrolyte, with the activation energy of conductivity almost as the one in superconductors.

Hydrogen uranyl phosphate

From pH-metric, DT and TG analyses it was found that the synthetized sample composition is $UO_2HPO_4 \cdot 2.8\ H_2O$. Being heated, the sample loses crystal water gradually, Fig. 4. As one can see in the figure, the dehydration is gradual; the first step starts at about 323 K and completes at 388 K, while the second step starts at approx. 378 K, and completes at approx. 408 K. In the first step the sample loses 2.2 and in the second one it loses 0.6 water molecules. Within the temperature range from 623 K to 713 K the process of exothermic transformation of acid phosphate into pyrophosphate $(UO_2)_2P_2O_7$ occurs. The crystal water liberation process results in a change in the sample nature, and hence also in a change in the electric conductivity mechanism. With a rise in temperature the conductivity changes, in the pattern of a broken line with two rectilinear sections, Fig. 5, curve a. The rectilinear section I, within the temperature from room temperature up to approx. 323 K (the beginning of dehydration) represents the change in the acid crystallohydrate conductivity with temperature, originating from the

Digitized by Google

tunnelling of protons across the crystal water lattice. The conductivity is 0.01 S/m at room temperature, and the activation energy is 23 kJ/mol. Above 323 K two effects influencing the conductivity appear. At the beginning of dehydration the loosening and slow escape of crystal water starts, at which the number of free

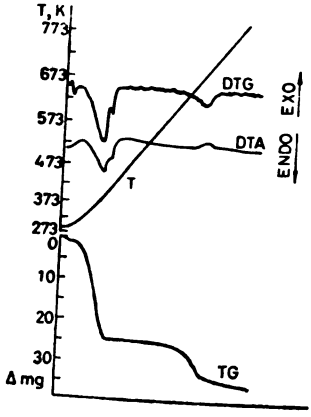


Fig. 4. DT, TG, DTG and T curves of solid $UO_2PHO_4 \cdot 2.8H_2O$; 5°/min

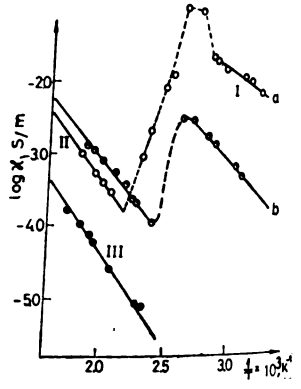


Fig. 5. $\log \varkappa = f(1/T)$ for $UO_2HPO_4 \cdot 2.8H_2O$

protons now originating also from crystal water, due to dissociation, increases, and also the rotation of water molecules becomes faster, which favours the proton tunnelling effect. The increase in the number of protons and the ease of tunnelling in the first part of dehydration is predominant as compared to the negative water escape effect, so that the conductivity increases along with the temperature rise until the negative effect of water escape becomes predominant. Then the maximum at approx. 388 K is obtained, and then the conductivity decreases and the sample transforms into dehydrated acid phosphate of poor conductivity and activation energy of 44 kJ/mol, line III in Fig. 5.* After the decrease, the conductivity increases again with temperature, and originates from the movement of protons most likely in the tunnelling mechnism pattern, but now across the structure of phosphate groups which by their rotation enable the protons to flow in the direction of the electric field effect alongside hydrogen bonds. If acid uranyl phosphate is treated thermally or if it is heated above 628 K, at conductivity measurement, the transformation into pyrophosphate that is a poor conductor starts, and the conductivity of the acid phosphate containing pyrophosphate is considerably lower, line III. The broken line b, in Fig. 5, represents the change in the conductivity of the sample which was previously dehydrated partially by being kept under vacuum (0.13 Pa) at room temperature.

* Separate cyclovoltammetric investigations showed that at water liberation in the dehydration process a saturated solution of uranyl phosphate is formed and that uranyl and phosphate ions contribute to conductivity to a considerable extent. The cyclovoltammetry shows an irreversible reduction of uranyl ions.[8]

Digitized by Google

Cadmium bromide

Crystallohydrates, contrary to acid salts, usually contain a small number of free H^+ ions which would carry current by their movement. However, with a rise in temperature, due to dehydration, structural changes occur and these lead to the changes in the conductor nature, and hence to a change in the conductivity mechanism. The thermal analysis curves, Fig. 6, show the behaviour of the sample during heating. On the DT curve one can see three endothermic peaks which, in the correlation with TG and DTG curves, can be explained as follows. The first endothermic peak at about 313 K corresponding to the loss of weight,

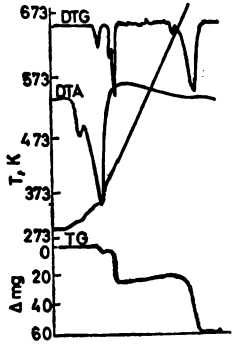


Fig. 6. DT, TG, DTG and T curves for $CdBr_2 \cdot 2.3\,H_2O$

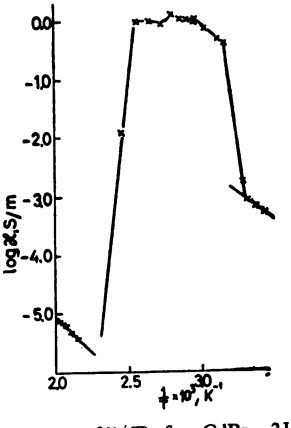


Fig 7. $\log x = f(1/T)$ for $CdBr_2 \cdot 2H_2O$

should mean a partial breaking of the crystal structure of ions of crystal watef still remaining in the sample in which the newly formed $CdBr_2 \cdot 3\,H_2O$ is dissolved. and solvated, respectively. This results in a sudden increase in conductivityr The second endothermic peak at 348 K corresponds to the further process o, breaking of the crystal structure of water, at which the liberated water leaves the sample. In the meantime $CdBr_2$ and $CdBr_2 \cdot xH_2O$ dissolve in it, since the conductivity increases further, Fig. 7, until, due to the water escape, the concentration of charge carriers, the Cd^{2+}, Br^-, H^+ and OH^- ions, starts to decrease, when it decreases too, abruptly.* The third endothermic peak at 773 K corresponds to a further degradation of the dehydrated salt the conductivity of which is of low level. The log conductivity changes in a broken line with two linear sections. A comparatively good electric conductivity of 10^{-3} S/m within the range from room temperature to the one at which liberation of water out of the crystal lattice starts, is determined by the movement of a small number of free H^+ ions with an activation energy of 38.2 kJ/mol. The nonlinear dependence of $\log x = f(1/T)$ within the range 317 K to 319 K is the consequence of rapid changes in the sample composition due to dehydration.

* The presence of Cd^{2+} ions is shown cyclovoltammetrically in the process of cathodic reduction of Cd^{2+} ions and anodic oxidation of deposited Cd.[9]

Digitized by Google

Sodium tungstate and sodium molybdate

Figure 8 shows the dependence of conductivity and temperature, for $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ and $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$. One can see a considerable electric conductivity of tested samples only within a narrow temperature range in which the

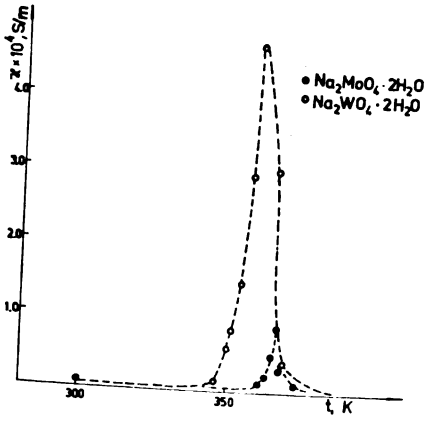


Fig. 8. $\varkappa = f(T)$; ● for $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ and ○ for $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$

conductivity increases and decreases abruptly forming a very sharp peak. Within the peak temperature range crystallohydrates dehydrate and dissolve in the liberated crystal water. Hence, the sudden increase in conductivity could be attributed to the presence of dissolved sample ions in dehydrated water, in addition to the present H^+ and OH^- ions from water.

Acknowledgements. The authors are grateful to Dr. Ubavka Mioč for the recording of nfrared spectra and to Dr. Živan Živković for the thermal analysis.

ИЗВОД

ПРОТОНСКА ПРОВОДЉИВОСТ НЕКИХ ЧВРСТИХ КИСЕЛИХ СОЛИ И КРИСТАЛОХИДРАТА

МИЛЕНКО В. ШУШИЋ и ДРАГИЦА М. МИНИЋ

Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Београду, п. пр. 550, 11001 *Београд*

Испитиване су електричне и термичке особине киселих соли и кристалохидрата LiH_2PO_4, $UO_2HPO_4 \cdot 2{,}8H_2O$, $CdBr_2 \cdot 2{,}3H_2O$, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ у температурском интервалу од собне температуре до 673 K. Постављен је и механизам протонске проводљивости.

(Примљено 7. маја 1981)

Digitized by Google

REFERENCES

1. J. O'Bockris and A. K. N. Reddy, „*Modern Electrochemistry*", Plenum Press, New York 1977
2. L. Glasser, *Chem. Rev.*, **75**, 21 (1975)
3. M. Travers, Mlle Perron, *Ann. Chem.*, **1**, 135 (1924)
4. J. W. Mellor, „*Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*" vol. XII, Longmans, Green & Co. London 1932
5. M. Catti, G. Ivaldi, *Z. Krist.*, **146**, 215 (1977)
6. R. Blinc, J. Pirš, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1535 (1971)
7. W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta*, **1**, 11 (1970)
8. M. Šušić, D. Minić, *31st I. S. E. Meeting*, Venice, 1980, Abstract p. 512.
9. M. Šušić, D. Minić, *32nd I. S. E. Meeting*, Cavtat, 1981.

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (9) 493—498 (1981)

GHDB-761

547.822:543.53

Original scientific paper

PULSE RADIOLYSIS STUDIES OF 2-PYRIDINEALDOXIME METHOCHLORIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS

NADA M. DIMITRIJEVIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade

and

OLGA I. MIĆIĆ

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, YU-11001 Belgrade

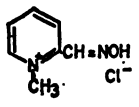
(Received 7 May 1981)

The transients produced by the reaction of 2-pyridinealdoxime methochloride (2PAM Cl) with hydrated electrons and OH radicals were studied using the technique of pulse radiolysis. Rate constants for the following reactions are obtained: $k(e^-_{aq} + \text{2PAM Cl}) = (8 \pm 1) \times 10^9$ mol^{-2} dm^3 s^{-1}, $k(\text{OH} + \text{2PAM Cl}) = (2.3 \pm \pm 0.5) \times 10^{10}$ mol^{-1} dm^3 s^{-1} and $k(\text{H} + \text{2PAM Cl}) = (2.0 \pm 0.2) \times 10^9$ mol^{-1} dm^3 s^{-1}. It was found that hydrated electrons are added to the pyridine ring and the intermediate formed decomposes by a first-order reaction, $k = (6 \pm 1) \times 10^3$ s^{-1}. However OH radicals can be added to both sites, the oxime group and to the pyridine ring. Two intermediates are identified in the reaction with OH radicals and their decays are first-order prosesses with $(2.4 \pm 0.5) \times 10^4$ s^{-1} and (0.35 ± 0.07) s^{-1}.

The reactivity of various nitrogen-containing heterocyclic compounds towards H, OH radicals and hydrated electrons is being actively studied[1–6]. In this work we have selected 2-pyridinealdoxime methochloride* (2PAM Cl), a drug used in the therapy of nerve agent casualities, to get direct evidence about intermediates resulting from the reactions with reactive species formed in the radiolysis of water:

$$H_2O \xrightarrow{w} e^-_{aq},\ OH,\ H,\ H_2O_2,\ H_2,\ H_3O^+,\ OH^- \qquad (1)$$

According to the structure of 2PAM chloride



different types of intermediates can be formed. 2PAM chloride has two functional groups, $-CH=NOH$ and $\equiv N^+-CH_3$ capable to be the site of radical attack.

* Pyridinium-2-[(hydroxyimino)methyl]-1-methyl-chloride

Digitized by Google

Chemical and thermal decompositions of 2PAM chloride have been studied in detail[7,8]. In this work, pulse radiolysis was applied to obtain information about intermediates formed in the reduction process of PAM chloride by e^-_{aq} and the oxidation by OH radicals. In some cases, for complementary information steady state irradiations with a γ-source were also performed.

EXPERIMENTAL

Solutions were prepared from analytical grade chemicals (BDH or Merck products) and 2-pyridinealdoxime methochloride from Bosnalijek, Sarajevo. The oxime was mostly 98—99% pure and was used without further purification.

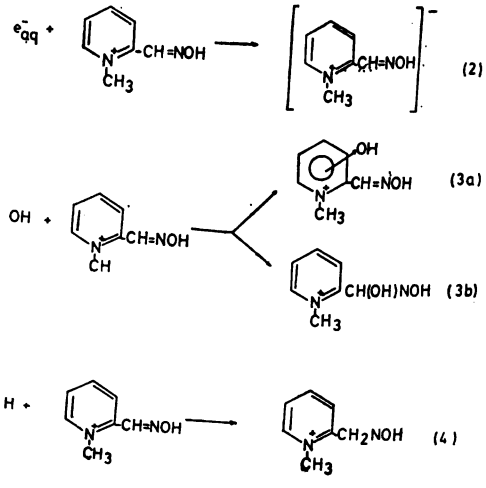
Triply distilled water was used throughout. The pH of the solutions was adjusted with $HClO_4$ or phosphate buffer (5×10^{-3} mol dm^{-3}). Oxygen was removed by bubbling with argon or with N_2O.

For pulse radiolysis, a Febetron 707 (Field Emission Corp.) electron accelerator with a pulse duration of ~ 20 ns was used, operating conditions being similar to those described previously[9]. 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 MM 12, and an RCA 1 P28 photomultiplier tube coupled directly to Tektronix 454 and 564B scopes. The total light path trough the cell was 5.1 cm. The absorbed dose was in the range 23—55 Gy/pulse. It was measured by using a potassium ferrocyanide dosimeter[10], taking $a_{420\,nm}$ (Fe(CN)$_6^{3-}$) as 1000 mol^{-1} dm^3 and G(Fe(CN)$_6^{3-}$) = 6.0. The temperature was 292 ± 1 K.

Steady state irradiations were performed with a ^{60}Co, γ-source. The total absorbed doses were in the range of 0.5—2kGy and the dose rate was 0.16 kGy min^{-1}. The change in oxime concentration was measured using a polarographic reduction of the oxime group by 4 e$^-$ on the electrode[11,12]. Molecular hydrogen and methane were determined by gas chromatography on Perkin-Elmer 154 L and 154 instruments.

RESULTS AND DISCUSSION

The primary products of radiolysis of water, e^-_{aq}, OH and H atoms react very rapidly with 2PAM Cl



Digitized by Google

2PAM chloride was investigated only in neutral solutions due to their instability at low and high pH's. The rate of reaction of the hydrated electron with 2PAM chloride was determined by following the decay of e_{aq}^- at 600 nm and $(8\pm1)\times10^9$ mol^{-1} dm^3 s^{-1} was obtained. All rate constants data are summarized in Table I.

Reaction rates of H and OH radicals were determined by competition kinetics. The rate constant for reaction (3) was determined from the competition between 2PAM Cl and CNS^- for OH radicals and taking

$$k(OH + CNS) = 1.13\times10^{10}\ \text{mol}^{-1}\ \text{dm}^3\ \text{s}^{-1}\ \text{(ref. 13)}$$

$$k_3 = (2.3\pm0.5)\times10^{10}\ \text{mol}^{-1}\ \text{dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}\ \text{was obtained.}$$

The rate constant for reaction (4) was determined in acid solution at pH 1, where all hydrated electrons are converted to H atoms. The competitive agent was ethanol which forms hydrogen in reaction with H atoms. The value $k_4 = 2\times10^9$ mol^{-1} dm^3 s^{-1}, obtained under this condition, is only an approximate value since 2PAM chloride is unstable in acid solution.

The destruction of the oxime group during irradiation was followed by polarography. The oxime group degrades in the reaction with H atoms and OH radicals and remains unchanged with the hydrated electron reaction.

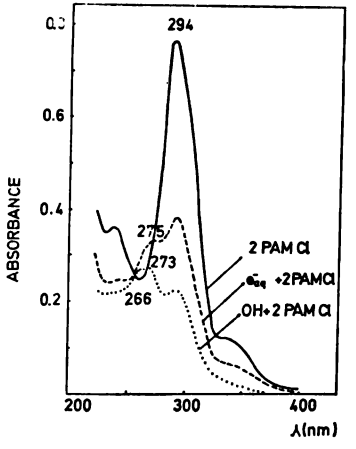


Fig. 1 Change of absorption spectra after irradiation in solution of 7.1×10^{-5} mol dm^{-3} 2PAM Cl dose 178 Gy. (---) *t*-butanol (0.1 mol dm^{-3}) is added to solution; (. . .) solution is saturated with N_2O.

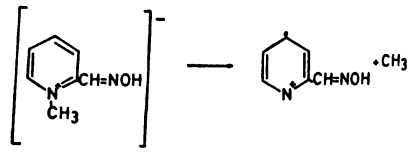
Changes of absorption spectra after irradiation are presented in Figure 1. It can be seen that the maximum at 294 nm, characteristic for 2PAM chloride, disappeared and new spectrum with a 273 nm peak and 266 nm shoulder was formed in the reaction with OH radicals and 275 and 270 nm for the hydrated electron reaction.

Electron addition

The electron adduct of 2PAM chloride was observed in a solution containing *t*-butanol, the alcohol being added to scavenge OH radicals. The absorption

Digitized by Google

spectrum of the intermediates is given in Fig. 2a. Neta[6] assumed that addition of an electron to the oxime group in 2PAM chloride takes place. However, since we were not able to detect decomposition of the oxime group by polarography, we assumed that the neutralization of positive nitrogen occurs



(5)

The formation of CH_3 radicals in reaction (5) was proved by detecting the production of CH_4 in the solution which contained 2-propanol and 2PAM chloride. The 2-propanol was added to scavenge CH_3 radicals with methane formation.

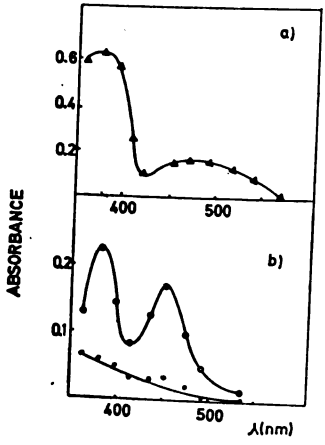


Fig. 2. Absorption spectra of transients formed in the reaction of 2-pyridinealdoxime methochloride in aqueous solutions. a) 1×10^{-4} mol dm^{-3} 2 PAM Cl + + 0.5 mol dm^{-3} *t*-butanol solution saturated with Ar, pH = 6.5 (5×10^{-3} mol dm^{-3} phosphate buffer). Absorption spectra of transient measured 20 μs after the pulse, dose 52.3 Gy. b) 1×10^{-3} mol dm^{-3} 2PAM Cl solution saturated with N_2O, pH = 6.5 (5×10^{-3} mol dm^{-3} phosphate buffer), dose 43.8 Gy/pulse. Spectra obtained (○) 20 μs after pulse and (●) 200 μs after pulse.

The electron adduct decays by a first-order reaction. This was checked at 360, 460 and 480 nm wavelengths for the various intermediate concentrations ($2 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3}) and the value of $(6 \pm 1) \times 10^3$ s^{-1} was obtained.

OH Adducts

In order to study exclusively the oxidation processes initiated by OH radicals, the solutions were saturated with N_2O. In such solutions all hydrated electrons are converted to hydroxyl radicals

$$e^-_{aq} + N_2O \rightarrow N_2 + OH + OH^-. \qquad (6)$$

About 90% of the total primary radicals should react with 2PAM chloride according to eq. 3. The small amount of H atoms ($G = 0.55$) may react with 2PAM chloride (eq. 4).

Digitized by Google

TABLE I. *Rate constants for the reaction of the radicals produced by pulse radiolysis of 2-pyridinealdoxime methochloride in aqueous solutions*

Reaction	Rate constant (mol^{-1} dm^3 s^{-1})	pH	Radical formed	Decay rate (s^{-1})
e^-_{aq} + 2PAM Cl	$(8 \pm 1) \times 10^9$	6.5		$(6 \pm 1) \times 10^3$
OH + 2PAM Cl	$(2.3 \pm 0.5) \times 10^{10}$	6.5		$(2.4 \pm 0.5) \times 10^4$
				(0.35 ± 0.07)
H + 2PAM Cl	2.0×10^9	1.0		

The reaction with OH radicals may involve addition of OH to the pyridine ring or to the oxime group (eqs 3a and 3b). We found G(-oxime group) = 1.9 which means that reactions 3a and 3b occur with comparable rates.

The transient absorption spectra registered in the N_2O saturated solution of 2PAM Cl at pH 6.5 are presented in Fig. 2b. The spectrum observed 20 μs after pulse is probably the spectrum of the intermediate formed in reaction 3a since other derivatives of pyridine, where OH adds to pyridine ring, have similar spectra[5]. This intermediate decays by a first order rate and $k = (2.4 \pm 0.5) \times 10^4\ s^{-1}$ was obtained. The second transient product of reaction 3b obtained 0.2 ms after pulse, lived much longer and decays by first-order reaction with $k = (0.35 \pm 0.07)\ s^{-1}$. Analysis of stable product spectra obtained under same experimental conditions (Fig. 1) indicate that 2-pyridinecarboxylic acid ($\lambda_{max} = 266$ nm) is formed as stable product in the reaction of the OH radical with 2PAM chloride.

Digitized by Google

ИЗВОД

ИМПУЛСНА РАДИОЛИЗА ВОДЕНИХ РАСТВОРА 2-ПИРИДИНАЛДОКСИМ-МЕТИЛХЛОРИДА

НАДА М. ДИМИТРИЈЕВИЋ

Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет Универзитета у Београду, п. пр. 550, 11001 *Београд*

и

ОЛГА И. МИЋИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", п. пр. 522, 11001 *Београд*

Техником импулсне радиолизе испитивани су интермедијери у реакцији 2-пиридиналдоксим-метилхлорида 2-PAM Cl са хидратисаним електронима и OH радикалима. Одређене су константе брзине следећих реакција $k(e^-_{aq} + 2\,\text{PAM Cl}) = (8 \pm 1) \times 10^9\ \text{mol}^{-1}\ \text{dm}^3\ \text{s}^{-1}$, k (OH + 2 PAM Cl) = $(2{,}3 \pm 0{,}5) \times 10^{10}\ \text{mol}^{-1}\ \text{dm}^3\ \text{s}^{-1}$ и k (H + 2 PAM Cl) = $(2{,}0 \pm 0{,}2) \times 10^9\ \text{mol}^{-1}\ \text{dm}^3\ \text{s}^{-1}$. Утврђено је да се хидратисани електрон адира на пиридинов прстен. Настали интермедијер ишчезава у реакцији првог реда, $k = (6 \pm 1) \times 10^3\ \text{s}^{-1}$. OH радикали могу да се адирају на оксимску групу и на прстен. Идентификована су два интермедијера у реакцији са OH радикалима и њихове константе су $(2{,}4 \pm 0{,}5) \times 10^4\ \text{s}^{-1}$ и $(0{,}35 \pm 0{,}07)\ \text{s}^{-1}$.

(Примљено 7. маја 1981)

REFERENCES

1. G. Scholes, P. Show, R. L. Willson, M. Ebert, „*Pulse Radiolysis*", ed. M. Ebert *et al.*, Academic Press, London and New York, 1965, p. 151
2. M. Anbar, „*Solvated Electron*", Adv. Chem. Series 50, American Chemical Society, Wachington, D. C., 1965, p 76
3. B. Cercek, M. Ebert, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1687 (1967)
4. P. Neta, L. K. Patterson, *J. Phys. Chem.*, **78**, 2211 (1974)
5. M. Simić, M. Ebert, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **3**, 259 (1971)
6. P. Neta, *Radiation Res.*, **68** 422 (1976)
7. R. I. Ellin, D. E. Easterday, *J. Pharm. Pharmacol.*, **13**, 370 (1961)
8. R. I. Ellin, J. S. Carlese, A. A. Kondritzer, *J. Pharm. Sci.*, **51**, 141 (1962)
9. a) V. Marković, D. Nikolić, O. I. Mićić, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **6**, 227 (1974)
   b) O. I. Mićić, M. T. Nenadović, *J. Phys. Chem.*, **80**, 940 (1976)
10. J. Rabani, M. S. Matheson, *J. Phys. Chem.*, **70**, 761 (1966)
11. J. W. Haas, J. D. Storey, C. C. Lynch, *Anal. Chem.*, **34**, 145 (1962)
12. J. Vachek, *Cesk. Farm.*, **11**, 649 (1962)
13. G. E. Adams, J. W. Boag, B. D. Michael, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1417 (1965).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (9) 499—503 (1981)

GHDB-762

546.831'.882":546.3—19

Original scientific paper

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СПЛАВОВ ТИПА Zr-Nb и W-Re*

ЛЕОНИД Ф. ПРЯДКО, ИВАН Ф. ПРЯДКО

Институт проблем материаловедения АН УССР, Киев, СССР

ДИМИТРИЕ СТЕФАНОВИЧ и МОМЧИЛО М. РИСТИЧ

Институт технических наук Сербской Академии наук и искусств, Белград, Югославия

(Поступило в редакцию 27 мая 1981)

Как в сплавах типа Zr-Nb, так и в системе W-Re наблюдается реверсирование $d^n sp$ и $d^{n+1}s$-уровней и их гибридизация в определенной области составов. В системе W-Re образуются промежуточные σ- и χ-фазы, имеющие сходство в структурном отношении и по характеру химической связи с ω-фазой системы Zr-Nb.

Образование промежуточных фаз представляет собой типичный результат взаимодействия в системах, компоненты которых обладают различным типом кристаллической структуры. Известно, что отношения сходства или различия в кристаллической структуре компонентов отражают определенные отношения сходства или различия в их электронной структуре, что убедительно проиллюстрировано циклом исследований Е. М. Савицкого и В. Б. Грибули[1]. К сожалению, конкретный характер этой взаимосвязи до сих пор не изучен, а без знания ее вряд ли возможно глубоко понять, почему и когда образуются промежуточные фазы.

Имеется два принципиально различных подхода к исследованию взаимосвязи кристаллической и электронной структур. Один из них основан на „построении" конденсированной системы электронов и ионов и соответствует одноэлектронно-зонной модели твердого тела. Другой подход заключается в стремлении „построить" тот же кристалл из атомов (т. е. использовать в качестве нулевого приближения теории картину невзаимодействующих атомов). Стремление сохранить при описании конденсированной фазы физический смысл атомных квантовых чисел нашло свое выражение в разработке приближения конфигурационной локализации в теории электронной структуры[2]. В рамках этого приближения к интересным следствиям приводит попытка использовать идею Энгеля и Брюэра[3] о том, что образование в металле высокого статистического веса конфигураций d^n sp благоприятствует реализации в нем г. п. у. структуры, тогда как превалирование в спектре $d^{n+1}s$-конфигураций отвечает реализации структуры о. ц. к. типа. Как известно, структура о. ц. к. характерна для d-элементов V и VI

* Работа проведена в рамках сотрудничества между САНУ и АН УССР по теме „Физико-химические процессы в технологии современных материалов".

Digitized by Google

группы, что легко связать с наличием в них сильной тенденции к s→d-переходу и к стабилизации конфигураций $d^{n+1}s$ (рис. 1). В элементах VI группы — хроме и молибдене — такой переход имеет место уже в изолированном

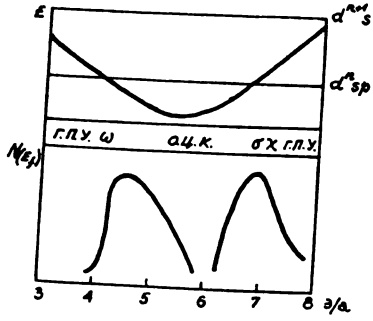


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней $d^n sp$ и $d^{n+1}s$ в d-переходных металлах и их сплавах

состоянии, а в общем случае он отражает стремление d-подоболочки приблизиться за счет s-электронов к полузаполненному d^5-состоянию, максимально стабилизированному внутриатомным обменом[4]. За пределами V и VI группы, где s→d-переходы уже энергетически нецелесообразны, более устойчивым становится электронное распределение $d^n sp$, чему отвечает реализация в металлах III—IV и VII—VIII А подгруппы г. п. у.-решетки.

Представленная на рис. 1 диаграмма энергетических уровней предполагает, что в сплавах элементов IV группы с элементами V группы (т. е. сплавах типа Zr-Nb), а также в сплавах элементов VI группы с элементами VII группы (т. е. в сплавах типа W-Re) в определенной области составов выполняется условие равенства энергетической устойчивости электронных состояний обоих типов, что создает предпосылки для реализации интенсивных электронных переходов из нелокализованных sp-состояний в квазилокализованные состояния d^n-типа и обратно. Обе точки „реверсирования" уровней являются, в известном смысле, критическими: в них наблюдается целый ряд необычных явлений — изменяется структура, проявляется аномальное поведение физико-химических свойств, примером чего может служить известная рениевая аномалия прочностных свойств в системе W-Re или аномалии диффузии в титановых и циркониевых сплавах[5–8]. Не имея возможности подробно останавливаться на этих аномалиях, укажем, что так или иначе все они связаны с тремя важнейшими феноменами, характерными для этих сплавов в указанной области составов: переменной валентностью, структурной нестабильностью и ближним порядком атомных смещений.

Если α-сплавам в системе Zr-Nb поставить в соответствие состояния типа $d^n sp$ с двумя валентными электронами, а β-сплавам — „одновалентные" состояния типа $d^{n+1}s$, то точку пересечения уровней, отвечающих общим типам состояний (левая точка на рис. 1), логично сопоставить с известной метастабильной фазой, образующейся в отпущенных и закаленных сплавах типа Zr—Nb, так называемой ω-фазой. Весьма обширный и сложный комплекс физико-химических свойств этой фазы (часть из которых обычно объясняется в рамках теории, трактующей эту фазу как электронное соединение, а другая часть — в рамках теории, трактующей ее как продукт

Digitized by Google

незавершенного полиморфного перехода) получает непринужденное толкование с позиций конфигурационной модели[9].

Кристаллическая структура ω-фазы является в некотором смысле промежуточной между о. ц. к. и г. п. у. структурами, что ассоциируется с конкуренцией в точке ω двух типов состояний, отвечающих обеим структурам. Наличие прочных гибридных spd-связей обусловливает твердость, хрупкость, высокие значения упругих модулей этой фазы, ее минимальный атомный объем. Зонную структуру ω-фазы с позиций конфигурационной модели можно представить в виде двух гибридных зон Γ_1 и Γ_2 формирующихся из „чистых" состоянний sp- и d^n-типа (рис. 2).

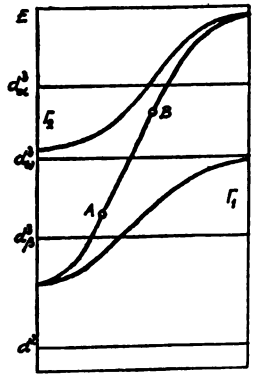


Рис. 2. Зонная структура энергетического спектра, отвечающего $d^2sp \rightleftarrows d^3s$-гибридизации

Точка А на рис. 2 отвечает заполнению sp-зоны до концентрации $n_{sp}=1$, а точка В 2 эл/ат. При этом получают объяснение закономерности стабилизации этой фазы в сплавах на основе титана и циркония (или в чистых металлах при наложении на них высокого давления), а также непосредственную трактовку тенденция к существенному смешиванию состояний sp- и d-симметрии в сплавах в области составов, отвечающих образованию этой фазы[10,11], и обнаруженная недавно необычно высокая химическая инертность этой фазы.

Как и в сплавах типа Zr-Nb, в системе W-Re наблюдается реверсирование d^nsp- и $d^{n+1}s$-уровней и их гибридизация в определенной области составов. В этой системе образуются промежуточные σ- и χ-фазы, имеющие сходство в структурном отношении и по характеру химичесной связи с ω-фазой. Можно говорить также о сходстве в обоих случаях энергетического спектра, в частности, об образовании в σ- и χ-фазах гибридных зон Γ_1 и Γ_2. Зонная структура, представленная на рис. 1, показывает, что между дестабилизацией твердого раствора и повышением плотности состояний на уровне Ферми в области составов, предшествующей образованию ω и σ-фаз, существует тесная взаимосвязь. О потере этими сплавами структурной устойчивости свидетельствует также обнаруженный в них ближний порядок атомных смещений, закономерности которого имеют в обоих случаях больше сходства, чем различия[12]. Взаимосвязь между высокой температурой перехода сплава в сверхпроводящее состояние, потерей им структурной стабиль-

Digitized by Google

ности[13] и взаимосвязь между плотностью состояний на уровне Ферми и энергией дефекта упаковки[14], замеченные эмпирически ранее, можно рассматривать как прямое следствие описанных выше особенностей конфигурационного спектра этих сплавов.

Таким образом, структурная неустойчивость, имеющая место в сплавах типа Zr-Nb и W-Re, является следствием конфигурационной неустойчивости их энергетического спектра. Заметим, что характерная черта ω, σ, χ-фаз и им подобных состоит в наличии в их решетках кристаллически неэквивалентных атомных узлов, которые должны быть заняты физически различными атомами[15]. Для атомов одного и того же элемента это возможно лишь в случае равенства (или близости) энергии двух его состояний, отвечающих разной валентности. По-видимому, при этом должна иметь место не только обычная s-d-гибридизация андерсоновского типа[16], но и динамическое „перемешивание" состояний обоих типов[17]. Укажем также, что у элементов I большого периода описанное „реверсирование" уровней происходит уже при значении электронной концентрации, отвечающей чистому марганцу. Конфигурационная неустойчивость энергетического спектра марганца создает условия для проявления его атомами переменной валентности, что находит выражение в многочисленных аллотропных модификациях этого элемента, из которых низкотемпературная модификация α-марганец представляет собой структурный аналог χ-фазы в системе W-Re.

ИЗВОД

О ОСОБЕНОСТИМА ЕЛЕКТРОНСКЕ ГРАЂЕ ЛЕГУРА ТИПА Zr-Nb и W-Re

ЛЕОНИД Ф. ПРЈАДКО, ИВАН Ф. ПРЈАДКО

Институт за развој науке о материјалима АН УССР, Кијев, СССР

ДИМИТРИЈЕ СТЕФАНОВИЋ и МОМЧИЛО М. РИСТИЋ

Институт техничких наука САНУ, Београд

У легурама елемената IV групе са елементима V групе Периодног система (легура типа Zr-Nb) и такође у легурама елемената VI групе са елементима VII групе (легуре типе W-Re), у одређеној области састава, испуњава се услов једнакости енергетске стабилности електронских стања оба типа. Ако α-легурама у систему Zr-Nb одговарају стања $d^n sp$, а β-легурама стања $d^{n+1}s$, онда пресеку енергетских нивоа ових стања одговара такозвана ω-фаза. У систему W-Re постоје такође, $d^n sp$- и $d^{n+1}s$-нивои и њихова хибридизација у одређеној области састава. Прелазне σ- и χ-фазе овог система сличне су са структурне тачке гледишта и по карактеру хемијске везе са ω-фазом система Zr-Nb.

(Примљено 27. маја 1981)

Digitized by Google

SUMMARY

CHARACTERISTICS OF ELECTRONIC STRUCTURE OF ALLOYS OF THE Zr-Nb and W-Re TYPE

LEONID F. PRYADKO, IVAN F. PRYADKO

Institute of Material Science, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Kiev, USSR

DIMITRIJE STEFANOVIĆ and MOMČILO M. RISTIĆ

Institute of Technical Sciences, Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, Yugoslavia

In the alloys made of elements from the IV and V groups of the Periodic Table of elements (alloys of the Zr-Nb type), as well as those made of elements from the VI and VII groups (alloys of the W-Re type) when particular compositions are obtained, a condition for reaching equality concerning the energetic stability in electronic states of both types is fulfilled. If $d^n sp$ states correspond to α-alloys in the Zr-Nb system, and $d^{n+1}s$ to β-alloys, then it follows that the cross section of energetic levels of those states also correspond to the so called ω-phase. In the W-Re system $d^n sp$- and $d^{n+1}s$- levels and hybridization of the same in a particular field of composition exists as well. Transient σ- and χ-phases of this system, when analysed from the structural point of view are almost identical with the ω-phase, according to the character of a chemical bond in the Zr-Nb system.

(Received 27 May 1981)

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. П. Савицкий, В. Б. Грибуля, *Докл. А. Н. СССР*, **185** 1147 (1970)
2. Г. В. Самсонов, И. Ф. Прядко, Л. Ф. Прядко, ,,*Электронная локализация в твердом теле*", Наука, Москва 1976, с. 318
3. Л. В. Брюэр, ,,*Устойчивость фаз в металлах и сплавах*; Мир, Москва 1970, с. 72—81
4. Г. В. Самсонов, И. Ф. Прядко, Л. Ф. Прядко, ,,*Конфигурационная модель вещества*", Наукова думка, Киев 1971, с. 230
5. С. С. Будаговский, Б. Н. Быков, М. И. Гаврилюк и др., *Укр. Физ. Жур.*, **20**, 392 (1975)
6. В. И. Трефилов, Ю. В. Мильман, С. А. Фирстов, ,,*Физические основы прочности тугоплавких металлов*", Наукова думка, Киев 1975, с. 315
7. J. Sanches, D. de Fontaine, *Phys. Rev. Letters*, **35**, 227 (1975)
8. Г. В. Самсонов, Л. Ф. Прядко, А. Я. Чинюк, Е. Г. Борисенко, в ,,*Металлофизика*", Наукова думка, Киев 1977, вып. 71, с. 93—97
9. Г. В. Самсонов, Л. Ф. Прядко, А. Я. Чинюк, Е. Г. Борисенко, ,,*Об электронной природе α, β и ω-фаз титана и циркония*", Препринт No 3, ИМП АН УССР, Киев, 1975, с. 41
10. K. Norfield, *Phys. Rev.*, **186**, 434 (1969)
11. Б. Я. Сухаревский, И. С. Щеткин, И. И. Фалько, *Укр. Физ. Жур.*, **17**, 585 (1974)
12. Н. Н. Апаров, И. В. Лясецкий, Ю. Д. Тяпкин, В. Е. Панин, *ФММ*, **45**, 574 (1977)
13. Ю. А. Изюмов, Э. В. Курмаев, *Успехи Физ. Наук*, **118**, 53 (1976)
14. Р. Б. Скороходов, Ю. М. Солонин, ,,*Дефекты упаковки в переходных металлах*", Наукова Думка, Киев 1977, с. 175
15. Дж. Каспер, в ,,*Теория фаз в сплавах*", Металлургия, Москва 1961, с. 320
16. К. А. Киконин, Л. А. Максимов, *Ж. Эксперим. Теор. Физ.*, **58**, 2184 (1970)
17. Е. В. Кузьмин, И. С. Сандалов, Ibid., **68**, 1389 (1975).

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (9) 505—512 (1981)

GHDB-763

536.712:547.313.2/.314.2

Original scientific paper

ПРИМЕНА SOAVE-OBE, SOAVE—GRABOSKI—DAUBERT-OBE И PENG—ROBINSON-OBE ЈЕДНАЧИНЕ СТАЊА НА ИЗРАЧУНАВАЊЕ ПАРАМЕТАРА РАВНОТЕЖЕ ПАРА-ТЕЧНОСТ СИСТЕМА ЕТИЛЕН-АЦЕТИЛЕН

СЛОБОДАН П. ШЕРБАНОВИЋ, БРАНКА П. ДРАГОЈЛОВИЋ
и БОЈАН Д. ЂОРЂЕВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, п. пр. 494, 11001 *Београд*

(Примљено 21. маја 1981)

Извршено је предсказивање изотермске равнотеже пара-течност система етилен-ацетилен на температурама 235,96 и 255,36 K преко директне методе. Коришћене су Soave-ова, Soave—Graboski—Daubert-ова и Peng—Robinson-ова једначина стања. Ове једначине су дале бољи резултат у односу на неке друге често коришћене модификације Redlich—Kwong-ове једначине стања. У свим случајевима у једначинама стања су коришћене оптималне вредности интеракционих константи.

При предсказивању параметара равнотеже пара-течност било директном или комбинованом методом потребно је водити рачуна о већем броју фактора[1,2].

Један од основних чинилаца који намеће природу фактора условљен је избором једначине стања. Ово је нарочито од значаја ако се у равнотежи пара-течност примењује директна метода[1,3,4]. У примени једноставних једначина стања на одређивање коефицијената фугацитета компоненте у равнотежним фазама (директна метода) основни проблеми у предсказивању се своде на утврђивање утицаја начина одређивања параметара чистих супстанци, примена различитих правила мешања и комбиновања, присуства и начина одређивања интеракционих константи у појединим правилима мешања и сл.

Циљ овог рада је да се утврди како Soave-ова, Soave—Graboski—Daubert и Peng—Robinson-ова једначина предсказују равнотежне податке система етилен-ацетилен на 235,96 и 255,36 K, ако се интеракциона константа одређује као оптимална вредност за сваку од коришћених изотерми. У анализу су укључене и неке од модификација RK једначине[3,4].

SOAVE-OBA И PENG—ROBINSON-OBA ЈЕДНАЧИНА СТАЊА

Оригинална Soave-ова једначина стања[5], која ће у даљем тексту бити означена са SRK, има следећи облик:

$$P=\frac{RT}{v-b}-\frac{a(T)}{v(v+b)}.$$

Digitized by Google

У критичној тачки су први и други извод притиска по запремини једнаки нули па се за једначину (1) добија:

$$a_i(T_{ci}) = a_{ci} = \Omega_a \frac{a^2 R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \tag{2}$$

$$b_i = \Omega_b \frac{R T_{ci}}{P_{ci}}. \tag{3}$$

Препоручене су универзалне вредности $\Omega_a = 0{,}42747$ и $\Omega_b = 0{,}08664$, при чему је на температурама различитим од критичне:

$$a_i(T) = a_{ci}\, \alpha_i(T) \tag{4}$$

где је $\alpha_i(T)$ бездимензиона функција $\alpha = f(T_R, \omega)$, која постаје једнака јединици за $T = T_{ci}$.

Soave је успоставио следећу зависност параметра α са температуром

$$\alpha^{0,5} = 1 + m_i(1 - T_R)^{0,5}. \tag{5}$$

Константа m_i је функција фактора ацентричности:

$$m_i = \sum_{i=0}^{n} a_i\, \omega^i \tag{6}$$

где су вредности коефицијената a_i дате у таблици I.

ТАБЛИЦА I TABLE

Вредности коефицијената a_i у једначини (6)
Coefficients of equation (6)

Једначина стања	a_0	a_1	a_2
SRK	0,48000	1,57400	0,17600
SGD	0,48508	1,55171	1,56130
PR	0,37464	1,54226	0,26990

Једначине (4), (5) и (6) дефинишу параметар $a_i(T)$ за дату супстанцу на свакој температури, а за његово одређивање је потребно само познавање критичних константи и фактора ацентричности.

Graboski и Daubert[6] су модификовали Soave-ову једначину (SGD) у циљу побољшања предсказивања равнотеже пара-течност на повишеним температурама. Модификација је извршена на тај начин што су предложене нове вредности коефицијената a_i у једначини (6), дате у таблици I. Аутори препоручују SGD једначину за предсказивање равнотеже пара-течност на редукованим температурама већим од 0,5.

Применом правила мешања на SRK и SGD једначине се могу одређивати термодинамичке величине вишекомпонентних смеша:

$$a(T) = \alpha a = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} y_i\, y_j\, \alpha_{ij}\, a_{ij} \tag{7}$$

$$b = \sum_{i=1}^{n} y_j\, b_j. \tag{8}$$

Бинарна константа $\alpha_{ij}\, a_{ij}$ се одређује из израза:

$$\alpha_{ij}\, a_{ij} = (1 - C_{ij})\ (\alpha_i\, a_i\, \alpha_j\, a_j)^{0,5} \tag{9}$$

где су y_i и y_{ij} молски удели компоненти i и j у течној и парној фази.

Већа одступања у предсказивању равнотежног притиска се добијају са вредношћу $C_{ij}=0$ за смеше које садрже водоник, као и за системе са угљендиоксидом, водониксулфидом и поларним компонентама, тако да су неке емпиријске корекције правила мешања постале неопходне. Због тога је у правило мешања уведена бинарна интеракциона константа C_{ij} једначином (9). Величина C_{ij} је корекција за одступање од геометријске средине и може се добити из експерименталних података (други виријални коефицијенти, запремине засићених течних фаза, енталпије итд.) за бинарне смеше. Soave[1] је предложио да за угљоводонике C_{ij} буде једнака нули.

При предсказивању равнотеже пара-течност по директној методи је од великог значаја одређивање коефицијената фугацитета обеју фаза преко једначине стања. Општи израз за коефицијент фугацитета компоненти у смеши је:

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{f_i}{P x_i} = \int_{v\to\infty}^{v} \left[\frac{1}{v} - \frac{1}{RT}\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}n_i}\right)_{T,n_j}\right] \mathrm{d}v - \ln Z. \tag{10}$$

Ако се на једначину (10) примене SRK и SGD добија се израз следећег облика:

$$\ln \frac{f_i}{P x_i} = \frac{b_i}{b}(Z-1) - \ln (Z-B) - \frac{A}{B}\left(2\frac{a_i^{0,5}}{a^{0,5}} - \frac{b_i}{b}\right) \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right). \tag{11}$$

Коефицијент стишљивости у једначини (11) се одређује преко SRK и SGD, док се константе A и B израчунавају помоћу израза:

$$A = aP/RT^2 \tag{12}$$

$$B = bP/RT. \tag{13}$$

Peng и Robinson[7] су предложили двопараметарску једначину стања, која ће у даљем тексту бити означена са PR:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\,(T)}{v\,(v+b) + b\,(v-b)}\,.$$

Параметри a и b се одређују преко једначина (2) и (3), у којима су универзалне вредности константи $\Omega_a = 0{,}45724$ и $\Omega_b = 0{,}07780$.

На температурама различитим од критичне параметар a се одређује преко једначина (4), (5) и (6), при чему су вредности коефицијената a_i дате у таблици I.

Применом правила мешања датих једначинама (7) и (8) на PR једначину се могу одређивати термодинамичке величине вишекомпонентних система.

Када се на општи израз за коефицијент фугацитета (10) примени PR добија се једначина облика:

$$\ln \frac{f_i}{P x_i} = \frac{b_i}{b}(Z-1) - \ln (Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B}\left(\frac{2\Sigma_j\, x_j\, a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b}\right) \times \ln\left(\frac{Z + 2{,}414B}{Z - 0{,}414B}\right)$$

где се константе A и B одређују преко једначина (12) и (13), док се коефицијент стишљивости Z израчунава из PR.

SRK, SGD и PR су у последње време нашле широку примену у израчунавању термодинамичких величина чистих флуида и њихових смеша, а посебно при предсказивању равнотеже пара-течност[8–14].

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Предсказивање равнотеже пара-течност извршено је на систему етилен-ацетилен[16]. Рачунско одређивање равнотежног састава парне фазе y и равнотежног притиска P обављено за изотерме 235,96 и 255,36 K.

Сва потребна израчунавања су извршена помоћу SRK, SGD и PR једначине, применом директне методе, која је детаљно описана у раду 3.

Имајући у виду да је у наведеним једначинама присутна интеракциона константа из једначине (9), то је предмет овог рада био да се утврди у којој мери ова величина има утицаја на одређивање y и P. Детаљан начин израчунавања оптималне вредности интеракционе константе размотрен је у раду 3 у коме се показује да је у ту сврху могуће успешно користити већи број разних функција циља. У овом раду је изабрана функција циља:

$$\mathrm{OF} = \Sigma \mid P_{\mathrm{exp}} - P_{\mathrm{rač}} \mid_{t \to 0}$$

за чију је минимизацију коришћена Fibonacci-jева метода[19].

Резултати добијени SRK, SGD и PR једначином су упоређени са вредностима које по методологији разрађеној у раду 3 дају модификације RK једначине: Joffe—Zudkevitch (JZ)[20], Kato-Chung-Lu (KCL)[21] и Hamam-Chung-Eshayal-Lu (HCEL)[22]. Ове модификације се међусобно разликују у начину одређивања параметара Ω_a и Ω_b чистих супстанци, при чему је на одговарајући начин узиман у обзир утицај температуре и фактора ацентричности. У моделима JZ, KCL и HCEL је интеракциона константа C_{ij} уведена следећом једначином:

$$a_{ij} = (1 - C_{ij})\,(a_i\, a_j)^{0,5}.$$

Оптимална вредност C_{ij} из једначине (17) је одређена истим поступком, тј. применом исте функције циља, као и за случај када је коришћена једначина (9).

Сви резултати рачунског израчунавања Δy и $\Delta P\%$ дати су у таблици II за 235,96 K и таблици III за 255,36 K. У ове таблице су такође укључени одговарајући резултати, које је предсказао Hirata[17]. Резултати добијени за моделе JZ и KCL на T=255,36 K су узети из нашег претходног рада[4], а за T=235,96 K су израчунати у овом раду. Из таблица II и III се види да су модели обрађени у овом раду (SRK, SGD и PR) у оба случаја (235,96 и 255,36 K) бољи од модификација RK једначине, како у предсказивању y тако и за P. Такође се може уочити да се у свим случајевима интеракциона константа знатно мењала са температуром, што указује на оправданост примењеног приступа одређивања оптималне вредности C_{ij} за сваку температуру.

Модели SRK, SGD и PR испитивани и у случају када се утицај интеракционе константе (C_{ij}=0), при чему су добијена велика одступања. Тако је нпр. за PR модел на T=255,36 K: Δy=0,0253 и ΔP=5,29%, што указује да је утицај интеракционе константе велики и да се мора узети у обзир.

Digitized by Google

ТАБЛИЦА II TABLE

Средње апсолутно одступање у саставу парне фазе Δy *и средње процентуално одступање у равнотежном притиску* $\Delta P\%$ *за систем етилен(1)-ацетилен(2) на* 235,96 K

Absolute mean deviation in Δy *and mean percentage deviation in* $\Delta P\%$ *for the ethylene(1)-acetylene(2) system at* 235.96K

Модел Model	Δy_1	$\Delta P\%$	C_{12}
JZ	0,0059	1,00	0,08236
KCL	0,0076	1,29	0,09276
HCEL	0,0054	0,72	0,08236
SRK	0,0018	0,46	0,18325
SGD	0,0010	0,43	0,18760
PR	0,0014	0,41	0,17324
HIRATA	0,0058	1,10	0,08490

ТАБЛИЦА III TABLE

Средње апсолутно одступање у саставу парне фазе Δy *и средње процентуално одступање у равнотежном притиску* $\Delta P\%$ *за систем етилен(1)-ацетилен(2) на* 255,36 K

Absolute mean deviation in Δy *and mean percentage deviation in* $\Delta P\%$ *for the ethylene(1)-acetylene(2) system at* 255.36K

Модел Model	Δy_1	$\Delta P\%$	C_{12}
JZ	0,0158	1,34	0,12810
KCL	0,0046	0,65	0,08923
HCEL	0,0031	0,54	0,07964
SRK	0,0012	0,66	0,14961
SGD	0,0011	0,64	0,15091
PR	0,0016	0,56	0,14011
HIRATA	0,0058	0,70	0,09118

У таблици IV дато је укупно одступање Δy и $\Delta P\%$ по свим разматраним моделима. Добијени резултати показују да је квалитет SRK и SGD исти, што указује да је код испитиваног система етилен-ацетилен, на разматраним

ТАБЛИЦА IV TABLE

Укупно апсолутно одступање у саставу парне фазе Δy *и укупно процентуално одступање у равнотежном притиску* $\Delta P\%$ *за систем етилен(1)-ацетилен(2)*

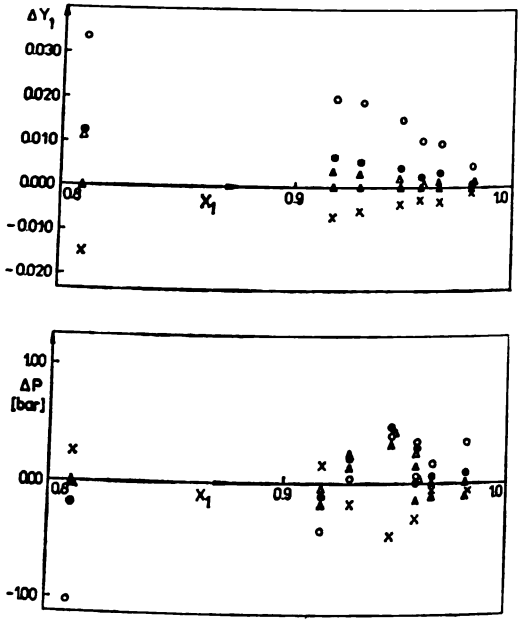
Total absolute deviation in Δy *and total percentage deviation in* $\Delta P\%$ *for the ethylene(1)-acetylene(2) system*

Модел Model	Δy_1	$\Delta P\%$
JZ	0,0109	1,17
KCL	0,0610	0,97
HCEL	0,0043	0,63
SRK	0,0015	0,56
SGD	0,0014	0,54
PR	0,0014	0,49
HIRATA	0,0058	0,90

$$\Delta y_1 = \frac{\sum_i |y_{exp} - y_{cal}|_i}{n} \qquad \Delta P\% = \sum_i \left| \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right|_i \frac{100}{n}$$

Digitized by Google

температурама, поправка једначине (6) без утицаја. Из таблице IV се такође види да је PR једначина истог квалитета као SRK и SGD, при чему је у притиску дала нешто бољи резултат.



Слика 1 Figure

Одступање у равнотежном саставу Δy_1 и притиску ΔP за систем етилен(1)-ацетилен(2) на 255,36 K. Ознаке модела су: ○ — JZ; ● — KCL; Δ — HCEL; ▲ — PR; × — HIRATA

Deviations from the equilibrium composition Δy_1 and pressure ΔP for the system ethylene (1) — acetylene (2) at 255.36 K. Used equations of state: ○ — Joffe—Zudkevitch, ● — Kato—Chung-Lu, Δ — Hamam—Chung—Eshayal-Lu, ▲ — Peng—Robinson, × — Hirata.

Да би се показала ваљаност разматраних модела Δy и ΔP за T=255,36 K су приказани графички на слици 1. Пошто је квалитет SRK, SGD и PR модела приближно исти, то је за овај графички приказ изабран PR.

ЗАКЉУЧАК

Код свих испитиваних модела уочено је да се при предсказивању параметара изотермске равнотеже пара-течност система етилен-ацетилен (235,96 и 255,36 K) интеракционе константе морају одређивати као оптималне вредности, пошто се знатно мењају са температуром.

Digitized by Google

Примена SRK, SGD и PR, са оптимално одређеним интеракционим константама, на израчунавање равнотежног притиска и састава разматраног система дала је боље резултате од већег броја неких чешће коришћених модификација Redlich—Kwong-ове једначине стања (JZ, KCL, HCEL и HIRATA).

SYMMARY

APPLICATION OF THE SOAVE, SOAVE-GRABOSKI-DAUBERT AND PENG-ROBINSON EQUATIONS OF STATE TO THE PHASE EQUILIBRIUM CALCULATIONS OF THE ETHYLENE-ACETYLENE SYSTEM

SLOBODAN P. ŠERBANOVIĆ, BRANKA P. DRAGOJLOVIĆ and BOJAN D. ĐORĐEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, YU — 11001 Belgrade

Calculations of vapour-liquid equilibrium data of the ethylene-acetylene mixture at 235.96K and 255.36K are performed by the direct method. The Soave, Soave-Graboski-Daubert and Peng-Robinson equations of state were used. Better results were obtained with these equations compared to other frequently employed modifications of the Redlich-Kwong equation of state. In all cases the optimal interaction parameters of the considered equation of state are determined and used in vapour-liquid equilibrium predictions.

(Received 21 May 1981)

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Wichterle, *Fluid Phase Equilib.*, **2,** 143 (1978)
2. H. Benon, *Ibid.*, **2,** 101 (1978)
3. С. Шербановић, *Докторска дисертација*, Београд 1981
4. С. Шербановић, Б. Ђорђевић, Д. Гроздановић, А. Митровић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **46**, 35 (1981)
5. G. Soave, *Chem. Eng. Sci.*, **27,** 1197 (1972)
6. M. Graboski, T. Daubert, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **17,** 443 (1978)
7. D. Peng, D. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **15,** 59 (1976)
8. K. Evelien, R. Moore, *Ind. Eng. Chem. Process Desing Develop.*, **18,** 618 (1978)
9. L. Asselineau, G. Bogdanić, J. Vidal, *Chem. Eng. Sci.*, **33,** 1269 (1978)
10. M. Graboski, T. Daubert, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **18,** 300 (1979)
11. H. Lin, *Ibid.*, **19,** 501 (1979)
12. W. Sim, T. Daubert, *Ibid.*, **19,** 386 (1980)
13. D. Robinson, D. Peng, H. Ng, *Am. Chem. Soc. Symp. Series*, **60,** 200 (1977)
14. W. Schotte, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **19,** 432 (1980)
15. R. Reid, J. Prausnitz, T. Sherwood, „*The Properties of Gases and Liquids*", McGraw-Hill, New York 1977
16. R. Hogan, W. Nelson, *Ind. Eng. Chem.*, **47,** 2210 (1955)

Digitized by Google

17. M. Hirata, S. Ohe, K. Nagahama, „*Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibrium*", Elsevier, Amsterdam 1975
18. M. Graboski, T. Daubert, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **17**, 448 (1978)
19. G. Beveridge, R. Schechter, „*Optimization: Theory and Practice*", McGraw-Hill, New York 1970
20. J. Joffe, G. Schroeder, D. Zudkevitch, *AIChE J.*, **16**, 496 (1970)
21. M. Kato, W. Chung, B. Lu, *Can. J. Chem. Eng.*, **55**, 701 (1977)
22. S. Hamam, W. Chung, J. Elshayal, B. Lu, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **16**, 51 (1977)

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (9) 513—525 (1981)

GHDB-764 532.529

Original scientific paper

ИСПИТИВАЊЕ ПРОТИЦАЊА ТЕЧНЕ ФАЗЕ У КОЛОНИ СА ВИБРАЦИОНОМ МЕШАЛИЦОМ ПРИ СУПРОТНО-СТРУЈНОМ ТОКУ ГАС — ТЕЧНОСТ

ДЕЈАН СКАЛА, СЛАЂАНА ЗУБОВИЋ и ЈОВАН МИЋИЋ

Катедра за органску хемијску технологију, Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, п. пр. 494, 11000 *Београд*

(Примљено 18. марта 1981)

Протицање течне фазе (вода) је испитивано применом импулсне методе, кондуктометријским мерењем концентрације обележивача (KCl) на излазу течне фазе из колоне. Анализа добијених података при различитим радним условима: амплитуде вибрације, учестаности вибрације, протока гаса и течности и растојања између перфорираних плочица вибрационе мешалице применом усвојеног математичког модела овог уређаја, указује на оне услове при којима долази до изразитијег повратног мешања течне фазе. Применом 2^n факторног плана експеримената ($n=5$, број променљивих) одређени су коефицијенти линеарне зависности параметра математичког модела од радних услова. Приликом анализе добијених података коришћена су два модела којим може да се прикаже неидеално протицање течне фазе кроз овај уређај, са циљем да се утврди који модел више одговара стварном начину протицања течне фазе. У том циљу параметри модела су одређивани графичком анализом преносне функције усвојеног модела, при чему је коришћењем усвојене функције циља, поређено слагање експерименталних резултата са моделима: каскада од N секција са идеалним мешањем и каскада од N секција са идеалним мешањем и повратним током између секција. Скоро у свим случајевима боља слагања су добијена применом модела са повратним током.

Уређаји у којима се брзина процеса повећава утрошком енергије за мешање дисперзије (радом мешалице или генератора пулзације флуида) користе се код система где је потребно повећати међуфазну површину контакта две фазе од чије величине зависи брзина процеса. Примена оваквих уређаја је честа код система течност-течност где постоји мала разлика у специфичној тежини течних фаза и мало међуфазно трење. Без додатног утрошка снаге потребне за мешање у оваквим системима се постиже мала релативна брзина кретања у колонама. Такође су чести процеси у којима се јавља пренос масе из гаса у течност праћен хемијском реакцијом у течности чије брзине зависе од величине површине контакта гаса и течности и брзине преноса масе. Брзина ових процеса се може увећати добрим дисперговањем фаза, тј. увећањем међуфазне површине контакта фаза и релативне брзине кретања фаза. Из тих разлога је интересантно испитивање могућности повећања брзине процеса у системима гас-течност, коришћењем колоне са вибрационом мешалицом ради постизања бољег дисперговања гаса у течности.

Повећање брзине хетерогеног процеса уз додатни утрошак енергије утиче и на промену повратног мешања течне фазе, врло често на повећање

Digitized by Google

аксијалне дисперзије, што има негативне последице јер смањује аксијалне концентрационе градијенте, односно смањује погонске силе преноса масе.

Прва испитивања аксијалне дисперзије течности у систему гас-течност у колони са вибрационом мешалицом типа Karr, извршили су Kim и Baird[1]. Ова испитивања су имала за циљ, пре свега да укажу на квалитативну разлику, уколико она постоји, између двофазног система гас-течност и система течност-течност, тим пре што се овај тип уређаја не користи у пракси као апсорбер већ углавном као екстрактор или хемијски реактор у коме се изводи хомогена хемијска реакција. Добијени резултати[1] за три различите брзине гаса и при различитој учестаности вибрације мешалице, без протицања течне фазе, показују да се повећањем интензитета вибрације плочица, долази до смањења аксијалног мешања чије се вредности приближавају аксијалном мешању које одговара једнофазном току. При врло малим учестаностима (око 0,5 s^{-1}) аксијално мешање има максималну вредност, што није у потпуности разјашњено али се претпоставља да потиче од уочене тенденције груписања мехура испод плочица мешалице у одсуству вибрација мешалице. При малим учестаностима, плочице мешалице разбијају груписане мехурове, чиме долази до смањења задржавања гаса, а самим тим и до извесног повећања аксијалне дисперзије течне фазе.

Анализирајући систем гас-течност у колони са вибрационом мешалицом Скала[2] је извео одговарајуће корелационе зависности између аксијалне дисперзије течности и протока гаса у течности, учестаности и амплитуде вибрације повратног сета. Изведене корелационе једначине показују да је производ учестаности и амплитуде вибрације, фактор који има највећи значај на аксијалну дисперзију течности, као и на задржавање гаса, међуфазну површину и величину мехура.

Детаљна анализа[2] указала је да се повратно мешање смањује са повећањем интензитета вибрације, и да се при великом интензитету вибрације постиже степен повратног мешања који одговара једнофазном току. Добијени резултати су у сагласности са резултатима Kim-a и Baird-a, посебно они који се односе на појаву максималне вредности аксијалног мешања, која се јавља у области интензитета вибрације од 0,5 до 1 cm/s.

Овим радом су настављена започета испитивања на протицању двофазног система гас-течност у колони са вибрационом мешалицом са циљем да се утврди у којој мери утиче промена растојања између плочица мешалице на повратни ток течне фазе. Анализа протицања је заснована на поређењу експерименталних резултата са усвојеним моделима: каскаде од N секција са идеалним мешањем (Модел А) и каскаде у коме је дефинисан и одговарајући повратни ток флуида између секција са идеалним мешањем (Модел В).

ТЕОРИЈСКИ ДЕО

МОДЕЛ А — каскада од N *секција са идеалним мешањем*

Параметри овог модела су одређивани применом методе момената, израчунавањем првог нецентралног и другог централног момента функције густине

Digitized by Google

расподеле времена задржавања:

Средње време задржавања течности у колони

$$t_{\text{śr}} = \mu = \frac{\int_0^\infty t\,E_t\,\mathrm{d}t}{\int_0^\infty E_t\,\mathrm{d}t}$$

Број секција у низу

$$N = \frac{1}{\sigma^2} = \frac{\mu^2 \int_0^\infty E_t\,\mathrm{d}t}{\int_0^\infty (t-\mu)^2\,E_t\,\mathrm{d}t}$$

Да би се утврдило слагање усвојеног модела са експерименталним подацима, формирана је следећа функција циља[3]:

$$\mathrm{MIN} = \int_{s_1}^{s_2} [F(s)_{\text{exp}} - F(s)_{\text{model}}]^2\,\mathrm{d}s \tag{1}$$

Што је мања вредност функције циља — MIN, то је слагање експерименталних вредности и оних израчунатих по моделу боље.

У једначини (1) је $F(s)_{\text{model}}$, преносна функција модела А

$$F_{\text{A}}(s) = \left(\frac{t_{\text{śr}}\,s}{N} + 1\right)^{-N} \tag{2}$$

а $F(s)_{\text{exp}}$, нумерички израчуната преносна функција на основу дискретних експериментално одређених вредности функције густине расподеле времена задржавања:

$$F(s)_{\text{exp}} = \int_0^\infty C_{t,\text{exp}}\,\mathrm{e}^{-st}\,\mathrm{d}t \tag{3}$$

Обе функције, дефинисане једначинама (2) и (3), израчунаване су за различите вредности оператора s, и то увек у одређеном опсегу од $s=0$ до $s=s_{\text{kr}}$, како величина опсега s не би имала утицаја на одређену бројну вредност функције циља.

МОДЕЛ В — каскада од N *секција са идеалним мешањем и повратним током*

Основне једначине за израчунавање параметра модела представљају изведене зависности виших извода преносне функције овог модела[4,5]:

$$F_{\text{B}}(s) = \left\{\frac{1}{2\alpha}\left[1 + 2\alpha + t_0 s - \sqrt{1 + 2t_0 s(1+2\alpha) + (t_0 s)^2}\right]\right\}^N \tag{4}$$

$$U_1(s) = -\frac{\mathrm{d}\ln F(s)}{\mathrm{d}s} = -\frac{F'(s)}{F(s)} \tag{5}$$

Digitized by Google

$$U_2(s) = -\frac{dU_1(s)}{ds} = \frac{F'(s)}{F(s)} - U_1(s)^2 \quad (6)$$

Погодним односом функција $U_1(s)$ и $U_2(s)$ могуће је израчунати параметре модела N, t_{sr} (односно $t_0 = t_{sr}/N$) и α, графичком анализом:

$$YY(s) = \frac{U_2(s)}{U_1(s)^2} = \frac{1}{N^2} s + \frac{1+2\alpha}{t_{sr} N} \quad (7)$$

$$YZ(s) = \frac{1}{U_1(s)^2}\left[1 - \frac{s\,U_2(s)}{U_1(s)}\right] = \frac{1+2\alpha}{t_{sr} N} s + \frac{1}{t_{sr}} \quad (8)$$

на основу коефицијената линеарних регресија (7) и (8). У овој фази рада испитивана је применљивост различитих нумеричких метода код израчунавања карактеристичних функција $U_1(s)$ односно $U_2(s)$[6], и то:

I. Нумеричко диференцирање функције $F(s)_{exp}$,

II. Апроксимација оптималним степеном полинома функције $F(s)_{exp}$ и касније аналитичко одређивање њених виших извода,

III. Нумеричко интеграљење.

Подударност овог модела са експерименталним резултатима одређивана је, као и код модела А, на основу дефинисане функције циља MIN (једн. 1) у којој се појављује преносна функција модела В (једн. 4) израчуната са утврђеним параметрима модела.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Скица колоне са основним димензијама као и једне плочице вибрационе мешалице приказана је на слици 1. Колона је типа Karr[7], израђена од Pyrex стакла а елементи колоне од тефлона и нерђајућег челика. Основне димензије вибрационе мешалице у колони, са плочицама и осталим елементима су:

— дужина осовине мешалице у колини 1930 mm

— пречник осовине 3,2 mm

— број перфорираних плочица (32 односно 64)

— удео слободног пресека отвора плочице 51%

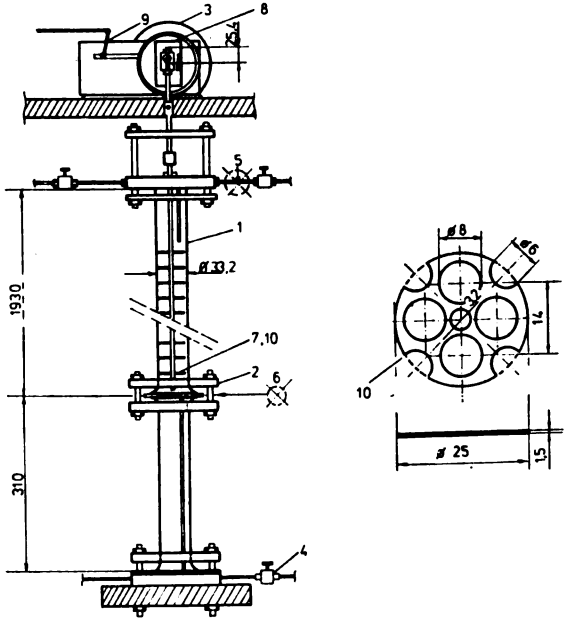
Скица експерименталног постројења приказана је на слици 2. Протирање течности кроз колону је испитивано методом побуде и одзива, при чему је као обележивач служио раствор KCl. Одређена запремина 1 mol/dm³ KCl уштрицана је у струју течности на улазу у колону. Време додавања обележивача (~0,5 s) као и запремина додатног раствора електролита у односу на запремину течности у колони и њен проток кроз колону су занемарљиво мали те је усвојено да додавање обележивача одговара идеалном импулсном сигналу. Одговор система на изазвану промену је праћен помоћу специјално конструисане ћелије за мерење проводљивости флуида и кондуктометра[8], постављеној на растојању од 1836 mm од места где течност притиче у колону. Промена концентрације течности у одређеном пресеку колоне (излаз) је бележена преко писача са малом временском константом.

На основу добијене криве временске промене концентрације обележивача у посматраном пресеку која у суштини представља функцију густине расподеле времена задржавања ($C_{t,exp}$), израчунаване су нумеричким путем преносне функције овог система:

Digitized by Google

користећи одговарајући програм на електронском рачунару.

$$F(s_j) = \mathcal{L}(C_{t,j}) = \sum_{i=1}^{n} C_{t,i} \exp(-s_j t_i) \Delta t_i. \tag{9}$$



Слика 1 Figure

1. Колона (column), 2. Прирубнице (flanges), 3. Мотор (motor), 4. Славине (valve), 5. Место додавања обележивача (tracer input), 6. Мерење концентрације обележивача (tracer output), 7. Вибрациона мешалица са перфорираним плочицама (vibration stirrer with perforated plate), 8. Ексцентар (excenter), 9. Редуктор (system for frequency control), 10. Карактеристике перфориране плочице (characteristics of perforated plate).

Параметри испитиваних модела А и В су израчунавани на основу метода изложених у теоријском делу а помоћу једначина (2) и (4) и одговарајуће преносне функције ових модела.

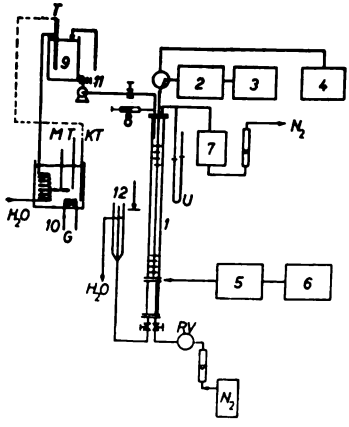
Код одређивања функције $U_1(s)$ и $U_2(s)$ (једн. 5 и 6) добијене бројне вредности у многоме зависе од примењене нумеричке методе израчунавања. Утврђено је да најбоље резултате даје метода нумеричког интеграљења.[6]

ДИСКУСИЈА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИХ РЕЗУЛТАТА И ПРИМЕЊЕНИХ МЕТОДА ИЗРАЧУНАВАЊА ПАРАМЕТРА МОДЕЛА

Анализирањем свих експерименталних резултата на изложен начин дошло се до закључка, да линеарна зависност карактеристичне функције

Digitized by Google

YY од Laplace-овог оператора *s* не даје поуздане вредности, пре свега вредност коефицијента правца (једначина 7), те тачност примењених нумеричких метода у великој мери утиче на поузданост добијених резултата. У великом



Слика 2 Figure

1. Колона (column), 2, 3. Мерач броја обртаја (system for measurment of vibration frequency), 4. Регулатор учесталости (regulation of vibration speed), 5. Кондуктометар (conductometer), 6. Писач (recorder), 7. Компензациони суд (compensation vessel), 8. Додавање обележивача (tracer input), 9. Резервоар за воду (liquid tank), 10. Регулација температуре воде (liquid temperature regulation), 11. Славина и центрифугална пумпа (valve and centrifugal pump), 12. Контрола и регулација нивоа у колони (level control and regulation in the column), RV — Редуцир вентил (reducing valve), G — Грејач (heater), M — Мешалица (stirrer), KT — Контактни термометар (contact thermometer), N_2 — Компримовани азот (nitrogen under the pressure), T — Термометар (thermometer), U — Манометар (manometer).

броју случајева вредност нагиба праве 7 је веома мала или чак негативна што нема физичког смисла, обзиром да се помоћу ње одређује број секција модела B. Самим тим израчунавање и осталих параметра модела нема смисла (средње време задржавања и коефицијент повратног тока).

Из тог разлога, с обзиром на чињеницу да је зависност *YZ—s* далеко поузданија, параметри модела B су израчунавани тако што је испитиван утицај различитог броја секција (од 8 до 66) праћењем промене израчунате вредности функције циља MIN (једн. 1). Оптималан однос α и N који одговара вредности коефицијента правца из једначине 8, даје минималну вредност функције циља. Тиме је елиминисана употреба једначине 7, те су три непознате N, α и t_{sr} израчунаване из линеарне зависности *YZ—s* и задовољења услова за постизање минималне вредности функције циља. У таблици I приказана је анализа једног експеримента (бр. 8), а у таблици II дате су средње вредности резултата свих експеримената који су понављани најмање три пута утврђивања репродуктивности израчунатих вредности параметра модела.

Према усвојеној матрици планирања утврђен је утицај 5 променљивих на коефицијенте N и α (Модел B), односно N модел A), у облику полиномне регресије:

$$\begin{aligned}\text{Параметар модела} = b &+ b_1X_1 + b_2K_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_5X_5 + \\ &+ b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + \ldots\ldots + \\ &+ b_{123}X_1X_2X_3 + b_{124}X_1X_2X_4 + b_{125}X_1X_2X_5 + \ldots\ldots + \\ &+ b_{1234}X_1X_2X_3X_4 + b_{1235}X_1X_2X_3X_5 + \ldots\ldots\ldots + \\ &+ b_{12345}X_1X_2X_3X_4X_5. \end{aligned} \quad (10)$$

Digitized by Google

ТАБЛИЦА I TABLE

Експеримент бр. 8/1

МОДЕЛ А		Cascade
средње време	= 323,0 s	mean residence time, calculated from first noncentral moment
број секција	= 15,1	number of section
функција циља	= $5{,}434 \cdot 10^{-4}$	objective function, eq. 1

МОДЕЛ В		Cascade with back mixing
Опсег промене Laplace-овог оператора	s=0,0 до s=0,40	The range of Laplace operator change
средње време	= 322,8 s	mean residence time, from graphical analysis, eq. 8
коефицијент корелације	= 0,9998	correlation coefficient, eq. 8
одсечак	= 0,03452	intercept, eq. 8
нагиб	= 0,01247	slope, eq. 8

Број секција Number of section	Коеф. повратног тока Backmixing coefficient	Функција циља·10^4 Objective function
8,0	− 0,231	41,99
10,0	− 0,164	26,67
12,0	− 0,097	18,28
14,0	− 0,030	13,48
16,0	0,036	9,68
18,0	0,103	7,71
20,0	0,170	6,10
22,0	0,238	4,86
24,0	0,305	4,02
26,0	0,372	3,30
28,0	0,439	2,72
30,0	0,506	2,30
32,0	0,573	1,93
34,0	0,640	1,65
36,0	0,707	1,41
38,0	0,774	1,20
40,0	0,841	1,01
42,0	0,908	0,83
44,0	0,976	0,74
46,0	1,043	0,60
48,0	1,110	0,50
50,0	1,177	0,39
52,0	1,244	0,33
54,0	1,311	0,29
56,0*	1,378*	0,22**
58,0	1,445	0,26
60,0	1,512	0,35
62,0	1,579	0,38
64,0	1,646	0,60
66,0	1,714	0,76

* Оптимална вредност броја секција и коефицијента повратног тока
Oprimum values for number of stage and backmixing coefficient

** Функција циља је за око 25 пута мања од функције циља за модел А
Objective function is about 25 times smaller from objective function for model A

Digitized by Google

ТАБЛИЦА II TABLE

Вредности израчунатих параметара модела A *и* B
Calculated values of the model parameter

Експ. Run	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	N MODEL A	N MODEL B	α	t_{87}, s
1	−1	−1	−1	−1	−1	14,1	55,0	1,468	404,5
2	−1	−1	+1	−1	−1	19,1	36,0	0,444	380,8
3	−1	+1	−1	−1	−1	12,8	49,0	1,416	353,4
4	−1	+1	+1	−1	−1	14,6	29,0	0,488	321,8
5	−1	−1	−1	+1	−1	23,7	52,0	0,668	376,2
6	−1	−1	+1	+1	−1	12,9	44,0	1,244	373,6
7	−1	+1	−1	+1	−1	16,8	64,8	1,285	209,4
8	−1	+1	+1	+1	−1	14,5	61,0	1,699	326,2
9	+1	−1	−1	−1	−1	33,9	63,0	0,425	139,4
10	+1	−1	+1	−1	−1	41,8	62,0	0,235	138,6
11	+1	+1	−1	−1	−1	27,1	57,0	0,558	111,0
12	+1	+1	+1	−1	−1	33,9	57,0	0,338	114,5
13	+1	−1	−1	+1	−1	54,2	64,0	0,092	139,2
14	+1	−1	+1	+1	−1	34,0	63,0	0,419	137,1
15	+1	+1	−1	+1	−1	41,1	60,0	0,230	113,4
16	+1	+1	+1	+1	−1	38,6	66,0	0,348	113,6
17	−1	−1	−1	−1	+1	10,5	48,0	1,970	399,2
18	−1	−1	+1	−1	+1	13,1	50,0	1,455	388,2
19	−1	+1	−1	−1	+1	10,7	42,0	1,495	384,3
20	−1	+1	+1	−1	+1	11,2	24,0	0,525	344,1
21	−1	−1	−1	+1	+1	15,6	66,0	1,624	405,0
22	−1	−1	+1	+1	+1	17,6	43,0	0,738	366,6
23	−1	+1	−1	+1	+1	15,5	25,0	0,350	288,0
24	−1	+1	+1	+1	+1	13,5	49,5	1,365	288,3
26	+1	−1	+1	−1	+1	36,4	61,0	0,338	133,8
27	+1	+1	−1	−1	+1	15,6	52,0	1,140	117,9
28	+1	+1	+1	−1	+1	20,1	52,0	0,767	111,3
29	+1	−1	−1	+1	+1	35,4	62,0	0,381	149,4
30	+1	−1	+1	+1	+1	46,4	63,0	0,185	136,2
31	+1	+1	−1	+1	+1	30,1	53,0	0,383	113,7
32	+1	+1	+1	+1	+1	31,6	62,0	0,403	111,3

Величине X_i одговарају променама следећих редукованих вредности радних услова[11]:

— брзина протицања течности (U_L=0,425 и 1,2 cm/s) (X_1=−1 и +1)
— брзина протицања гаса (U_g=0,823 и 2,900 cm/s) (X_2=−1 и +1)
— амплитуда вибрације (A=0,65 и 1,50 cm) (X_3=−1 и +1)
— учестаност вибрације (f=1,83 и 6,00 s^{-1}) (X_4=−1 и +1)
— растојање између перфорираних плочица (H=2,54 и 5,08 cm) (X_5=−1 и +1)

Поред тога, за оцену значаја појединих коефицијената b у једначини (10), испитивано је протицање течне фазе при радним условима који одго-

Digitized by Google

варају центру матрице планирања, тј. при вредностима $X_i=0$ ($i=1,5$). Добијени резултати су приказани у таблици III, где су наведени сви израчунати коефицијенти b, док су они са већим значајем дати курзивом.

ТАБЛИЦА III TABLE

Вредности коефицијената b_i *полиномне регресије*

Values of coefficients b_i *for polynomial regression*

b_i	MODEL A N	MODEL B N	
b	*24,344*	*52,062*	*0,772*
b_1	*9,581*	*6,000*	*−0,364*
b_2	*−2,612*	−1,938	0,032
b_3	0,612	−0,688	*−0,080*
b_4	*3,250*	*4,000*	−0,057
b_5	*−2,725*	*−3,062*	0,066
b_{12}	*−1,550*	−1,250	*0,090*
b_{13}	0,812	*−3,375*	0,061
b_{14}	*1,750*	−0,438	−0,036
b_{15}	*−1,425*	−0,375	0,012
b_{23}	−0,094	0,562	0,027
b_{24}	0,231	0,875	0,021
b_{25}	−0,469	*−2,188*	−0,057
b_{34}	*−2,069*	1,000	*0,176*
b_{35}	*1,500*	*2,188*	−0,026
b_{45}	0,844	−0,125	*−0,092*
b_{123}	−0,044	−1,375	−0,055
b_{124}	0,356	−1,562	*−0,098*
b_{125}	−0,794	*3,000*	*0,142*
b_{134}	−0,631	−1,812	*−0,113*
b_{135}	0,919	0,000	0,002
b_{145}	0,256	1,938	0,057
b_{234}	0,887	*3,635*	*0,083*
b_{235}	*−1,462*	−0,188	0,050
b_{245}	−0,187	*−2,375*	−0,040
b_{345}	*1,512*	−1,125	−0,066
b_{1234}	0,275	−0,938	−0,044
b_{1235}	−0,750	−1,625	−0,048
b_{1245}	0,000	0,438	−0,016
b_{1345}	0,462	−0,438	0,021
b_{2345}	*−1,019*	*2,875*	*0,114*
b_{12345}	−0,169	−0,938	−0,053

Утицај промене растојања између плочица на параметре модела

У дискусији добијених резултата са посебном пажњом анализиран је утицај промене растојања између плочица, односно стварно постојање 32 односно 64 секције у колони. Повећањем растојања долази до смањења коефицијента повратног тока уколико се истовремено повећава интензитет вибрације мешалице ($I=A\cdot f$). Истовремено се уочава повећана вредност коефицијента повратног тока при већем растојању између плочица и минималном интензитету вибрације мешалице.

Digitized by Google

Ови резултати су у сагласности са радовима других аутора о утицају растојања између плочица на могућност стварања области са потпуним мешањем[9,10].

Да би се боље објаснио овај утицај могуће је анализирати резултате приказане у таблици IV, добијене применом једноставнијег модела А. С обзи-

ТАБЛИЦА IV TABLE

Утицај растојања између плочица на број секција са идеалним мешањем (МОДЕЛ А) при различитим интензитетима вибрације мешалице

The influence of distance between plates on number of stages with ideal mixing (MODEL A) at different vibration intensities

Интензитет вибрације Vibration intensity	Експеримент Run	Висина Height H, cm	Број секција Number of stage N
$I_{min}=X_3\cdot X_4=(-1)\cdot(-1)$	1 (11)*	2,54	14,1 (36,3)
$I_{max}=X_3\cdot X_4=(+1)\cdot(+1)$	6 (16)	2,54	12,9 (38,6)
$I_{min}=X_3\cdot X_4=(-1)\cdot(-1)$	17 (27)	5,08	10,5 (15,6)
$I_{max}=X_3\cdot X_4=(+1)\cdot(+1)$	22 (32)	5,01	17,6 (31,6)

* Вредности у загради одговарају максималним протоцима гаса и течности, остале минималним протоцима

The values in parentheses are for maximum gas and liquid flow rates, and others for minimum values

ром на то да растојање од 5,04 cm, омогућава стварање више од једне секције са идеалним мешањем између две плочице, или према Miyauchi-jy[9] више од једног вртлога у секцији између две плочице, то повећањем интензитета вибрације долази и до сразмерно већег повећања броја секција са идеалним мешањем. Обрнуто, при мањем растојању од 2,54 cm, промена интензитета вибрације нема битног утицаја на промену броја секција са идеалним мешањем, пошто при оваквом растојању не може доћи до стварања више од једног вртлога у свакој секцији колоне.

Најбоље објашњење утицаја растојања се може добити анализом односа утврђеног броја секција са идеалним мешањем према моделу А и стварног броја секција који је износио 32 односно 64. Овај однос се може назвати и ефикасност појединог сегмента колоне у смислу постизања идеалног мешања. У свим случајевима овај однос је већи при мањем броју секција, односно већем растојању између плочица вибрационе мешалице. При испитиваним растојањима максималан број секција који може да се формира износи 64×1 или 32×2 а у складу са радовима других аутора. Према подацима који су приказани у таблици V, закључује се да се максимална ефикасност сваког сегмента у колони постиже једино у условима изразито велике турбуленције течне фазе (максималан интензитет вибрације мешалице и максималан проток течне фазе) и минималних протока гасовите фазе. При другим радним условима присутно је и знатно повратно мешање између суседних секција које је утолико веће што је растојање између секција мање а проток гасовите фазе већи.

Digitized by Google

ТАБЛИЦА V TABLE

Утицај растојања између плочица на мешање унутар сваке секције дефинисано као ефикасност мешања

The influence of distance between plates on mixing of liquid in each stage from the definition of mixing efficiency

Експеримент Run		Ефикасност сваке секције* Efficiency of each stage	
1	(17)**	0,22	(0,33)
2	(18)	0,30	(0,41)
3	(19)	0,20	(0,33)
4	(20)	0,23	(0,35)
5	(21)	0,37	(0,49)
6	(22)	0,20	(0,55)
7	(23)	0,26	(0,48)
8	(24)	0,23	(0,42)
9	(25)	0,53	(0,70)
10	(26)	0,65	(1,14)
11	(27)	0,42	(0,49)
12	(28)	0,53	(0,63)
13	(29)	0,85	(1,11)
14	(30)	0,53	(1,45)
15	(31)	0,64	(0,94)
16	(32)	0,60	(0,99)

* Ефикасност сваке секције је приказана као однос броја секција са идеалним мешањем и стварног броја секција у колони
Efficiency of each stage is by definition the ratio of number of stages with ideal mixing and the actual number of stages in the column

** Резултати у загради су за 32 секције у колони ($H=5{,}08$ cm)
The results in parentheses are for 32 stages in the column

ЗАКЉУЧАК

Методом пуног факторног експеримента испитан је утицај амплитуде, учестаности, протока гаса и течности, и растојања између плочица мешалице на начин протицања течне фазе у колони типа Karr при супротностројном току гас-течност.

Протицање је анализирано помоћу усвојена два модела, каскаде са идеалним мешањем од N секција и каскаде од N секција са идеалним мешањем и повратним током између секција. Зависност коефицијента повратног тока и броја секција од радних услова приказана је вишеструком регресијом са коефицијентима који су наведени у таблици III.

Повећање растојања између плочица вибрационе мешалице омогућава смањење повратног тока при већим интензитетима вибрације мешалице. Извесмањење повратног тока при већим интензитетима вибрације мешалице. Извршена анализа уз коришћење једноставнијег модела А, указује да повећање растојања између секција доводи при већим интензитетима вибрације до формирања већег броја вртлога који одговарају сегментима са идеалним мешањем.

Digitized by Google

Од испитивана два модела, модел каскаде са повратним током (модел В) даје боља слагања са експерименталним резултатима. Ефикасност слагања усвојених модела је одређивана помоћу дефинисане функције циља MIN (једначина 1).

Примењујући модел В при анализи експерименталних вредности, утврђено је да систем једначина 7 и 8 није погодан за одређивање параметра N, α и t_{sr}. Добри резултати су добијени коришћењем само једначине 8, те је из одсечка и нагиба линеарне зависности YZ—s, утврђивана вредност параметра модела, а пре свега такве „оптималне" комбинације броја секција и коефицијента повратног тока за коју функција циља MIN има минималну вредност.

Сйсак ознака:

A — амплитуда вибрације мешалице, cm
$C_{t,exp}$ — експериментално одређена функција густине расподеле времена задржавања, s^{-1}
E_t — функција густине расподеле времена задржавања, s^{-1}
f — учестаност вибрације мешалице, s^{-1}
$F_A(s)$ — преносна функција модела А
$F_B(s)$ — преносна функција модела В
$F(s)_{exp}$ — преносна функција одређена на основу експерименталних података C_t
$F(s_1)$ — преносна функција израчуната за одређену вредност Laplace-овог оператора s
H — растојање између плочица вибрационе мешалице, cm
I — интензитет вибрације мешалице, cm/s
MIN — функција циља (једн. 1)
N — број секција
s — Laplace-ов оператор, s^{-1}
s_{kr} — максимална вредност Laplace-овог оператора за који је израчуната преносна функција модела $F(s_{kr})_{exp}$
t — време, s
t_0 — време задржавања течне фазе у једној секцији (модел В), s
t_{sr} — средње време задржавања течности у колони, s
U_1, U_2 — виши изводи преносне функције модела
U_g — брзина протицања гаса кроз колону у односу на попречни пресек колоне, cm s
U_L — брзина протицања течности кроз колону у односу на попречни пресек колоне cm/s
YY, YZ — карактеристичне функције дефинисане помоћу U_1 и U_2
X_i — редуковане величине којима се дефинише промена радних услова ($i=1,5$)
α — коефицијент повратног тока
μ — први нецентрални момент функције густине расподеле времена задржавања, s
σ^2 — дисперзија редукованог времена задржавања или други централни момент функције густине расподеле редукованог времена задржавања

Digitized by Google

SUMMARY

INVESTIGATION OF LIQUID FLOW PATTERN IN A RECIPROCATING PLATE COLUMN AT COUNTERCURRENT GAS-LIQUID FLOW

DEJAN SKALA, SLAĐANA ZUBOVIĆ and JOVAN MIĆIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade

Using the method of 2^n factors experiments the liquid flow pattern was analysed in the sense of two simple mathematical models: a series of continuously stirred cells cascade (model A) and a cascade with backmixing between each stage (model B). All investigations were performed at different: amplitude and frequency of vibration, gas and liquid flow rates and heights between plates. The dependence of coefficients of backmixing (model B) and the number of stages for both models on working conditions were given by multiple polynomial regression. The parameters of models were determined by graphical analysis of the transfer function and from the moments of density of residence time distribution function. The criterion for selecting a set of parameter values was adopted as objective function. The minimum value of the objective function is followed with the best agreement of experimental data with numerically computed ones by the two models in the Laplace domain. The goodnes of fit, which is expressed in terms of the objective function, was mostly better for model B.

(Received 18 March 1981)

ЛИТЕРАТУРА

1. S. D. Kim, M. H. I. Baird, *Can. J. Chem. Eng.*, **54**, 81 (1976)
2. Д. Скала, *Докторска дисертација*, Универзитет у Београду 1980
3. H. J. Seinfeld, L. Lapidus, „*Mathematical Methods in Chemical Engineering*", Vol. 3, „*Process Modelling, Estimation and Identification*", Prentice-Hall, New York 1974
4. M. L. Michelsen, K. Østergaard, *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 583 (1970)
5. Q. T. Pham, R. B. Keey, *Ibid.*, **32**, 786 (1977)
6. С. Зубовић, *Дипломски рад*, Технолошко-металуршки факултет Београд 1980
7. E. A. Karr, *AIChE J*, **5**, 446 (1959)
8. S. J. Khang, T. J. Fitzgerald, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **14**, 208 (1975)
9. P. Novotny, J. Prochazka, J. Landau, *Can. J. Chem. Eng.*, **48**, 405 (1970)
10. T. Miyauchi, H. Oya, *AIChE J*, **11**, 395 (1965)
11. С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров, „*Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии*", Высшая школа, Москва 1978.

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (9) 527—529 (1981)

GHDB-765

547.292:543.422

Note

NOTE — БЕЛЕШКА

UV-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ACETIC ACID IN ACETALDEHYDE

VESNA V. VASIĆ, LJUBICA T. PETKOVSKA and AURORA A. MUK

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences,
P. O. Box 522, YU-11001 Belgrade

(Received 23 May 1981)

Abstract. A procedure for spectrophotometric determination of CH_3COOH in CH_3CHO based on the difference between the UV absorption spectra and molar absorption coefficients is presented. The method is accurate, simple and sensitive for fast control of acetaldehyde oxidation and enables determination of 0.5 to 30 mole per cent of CH_3COOH in CH_3CHO.

*

Like the other lower aliphatic aldehydes, acetaldehyde was also found to undergo rapid oxidation in the presence of air, light etc. The oxidation product is acetic acid. However, the presence of acetic acid as a contaminant in acetaldehyde can introduce a significant error in determination of some physical properties of acetaldehyde, as vapour pressure etc.

Some methods of aldehyde analysis were developed for determining their purities[1]. A literature survey indicated, that there is a need for an accurate, simple and sensitive spectrophotometric method for determination of acetic acid in acetaldehyde.

The method presented in this paper is based on the difference in the absorption maxima and molar absorption coefficients in the near ultraviolet spectra of CH_3COOH and CH_3CHO.

Simple aliphatic aldehydes show a weak absorption band with fine structure which covers the range 230—350 nm and has its maximum in the region 280—300 nm ($\varepsilon_{max} \approx 10$). This band is attributed to the one-electron $n \rightarrow \pi^*$ transition[2].

The near ultraviolet spectrum of acetaldehyde has been studied in considerable detail[3,4]. In gaseous state and in some solvents (hexane, heptane) the absorption maximum is at 290 nm[2,4] and the molar absorption coefficient has the value $\log \varepsilon_{max} \approx 1$.

Acetic acid shows in the gaseous state and in some solvents (ethanol, hexane) an absorption band in the region 200—250 nm, attributed to the $n \rightarrow \pi^*$ transition[4], with a maximum at 204 nm and $\log \varepsilon_{max} = 1.6$ [2,4].

These differences in spectral characteristics of CH_3COOH and CH_3CHO (absorption maximum and ε_{max}) indicated that there was a possibility to develop a spectrophotometric method for determination of CH_3COOH in CH_3CHO. Therefore it was necessary to determine the spectral differences in more detail and the influence of the acetaldehyde concentration on the acetic acid absorption.

Digitized by Google

Reagents. All reagents used were of analytical grade (acetaldehyde, glacial acetic acid). Hexane was „special for spectroscopy". Acetaldehyde was purifed by vacuum distillation. All acetaldehyde experiments were carried out immediately after purification to minimize oxidation.

Acetaldehyde solution, 0.5 mol/dm³. A standard solution of acetaldehyde in hexane was prepared as required by dilution with hexane.

Acetic acid solution, 0.07 mol/dm³. A standard solution of acetic acid in hexane was prepared, from which less concentrated solutions of acetic acid in acetaldehyde and hexane were prepared as required.

All standard solutions, CH_3COOH and CH_3CHO, were prepared immediately before the experiments.

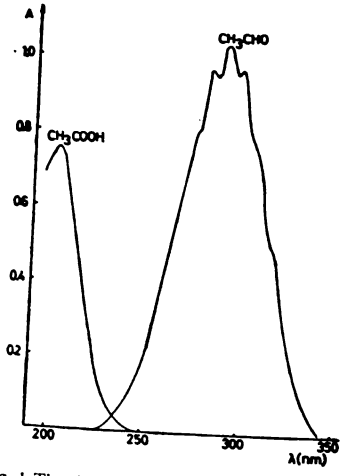


Fig. 1 The absorptinn spectra of CH_3COOH and CH_3CHO in hexane; 10.0 mm cells; reference hexane. C (CH_3COOH) = 1.6×10^{-2} mol/dm³; C (CH_3CHO) = 7.0×10^{-2} mol/dm³.

Apparatus: Spectrophotometer, model Beckman 5260, with 10 mm optical cells.

The UV absorption spectra of freshly distilled acetaldehyde and acetic acid in hexane has been taken (Fig. 1).

The acetaldehyde absorption band covers the range 230—340 nm, with the absorption maximum at 290 nm, and there is no absorption out of this region. Acetic acid in hexane shows an absorption band in the region 190—250 nm, with a maximum at 204 nm. There is no absorption at the wavelengths below 250 nm.

The influence of time and CH_3CHO concentration in hexane on the absorbance of acetic acid were examined. To a series of 10 ml calibrated flasks each containing 0, 1, 2, 4 and 5 ml standard CH_3CHO hexane solution 1 ml standard CH_3COOH hexane sclution was added and the volume was made up to the mark with hexane. The order of addition was checked and found to be as follows: hexane, the acetaldehyde solution, the acetic acid solution and then the dilution to the volume with hexane. The absorbances were measured against hexane at 205 nm, using 1 cm cuvettes. The results obtained are shown in Table I.

The values of ΔA_{205} in Table I are the differences between the absorbances with and without CH_3COOH added, since an amount of acetic acid has been formed by an oxidation process in this solution in the meantime. As Table I shows, there is no CH_3CHO concentration effect from 2.19×10^{-1} mol dm^{-3} CH_3CHO on the absorption intensity of CH_3COOH.

TABLE I. *The influence of* CH_3CHO *concentration on the* CH_3COOH *absorbance.* $C(CH_3COOH) = 7.0 \times 10^{-3}$ mol/dm³.

C(CH_3COH) [mol/dm³]	0	0.44	0.088	1.175	2.219
ΔA_{205}	0.430	0.420	0.420	0.430	0.430

TABLE II. *Time influence on the* CH_3COOH *absorbance*

t (min)	2	5	15	30
A_{204}	0.925	0.950	0.950	0.920

Table II shows that the full absorption intensity was reached 5 min after dilution to the volume, and remained stable for another 15 min.

To a series of 10 ml calibrated flasks, each containing 0.1 mol/dm³ CH_3CHO in hexane (2 ml of acetaldehyde stock solution) from 0—2 ml acetic acid standard solution were added, and the volume was made up to the mark with hexane. The order of addition was as mentioned above. The mixture was allowed to stand for 2—5 min and the absorbances (ΔA) were measured at 205 nm with hexane as reference in 1.0 cm cells. Change in the absorbance due to CH_3COOH concentration in 1.0 mol/dm³ CH_3CHO hexane solution is presented in Fig. 2. A straight line calibration graph was obtained indicating that Beer's law was followed over the concentration range to 14×10^{-3} mol/dm³ CH_3COOH in hexane. The slope of the plot absorbance vs. CH_3COOH concentration, i.e. the molar absorption coefficent of CH_3COOH at 205 nm was 48 ± 4.

Digitized by Google

Procedure. The absorption spectrum of a solution of CH_3CHO in hexane (concentration should be in range $0.44 \times 10^{-1} - 2.5 \times 10^{-1}$ mol dm^{-3}) made from an examined CH_3CHO sample, has been taken. From the absorbance and the known molar absorption coefficient at 290 nm the concentration of CH_3CHO is determined.

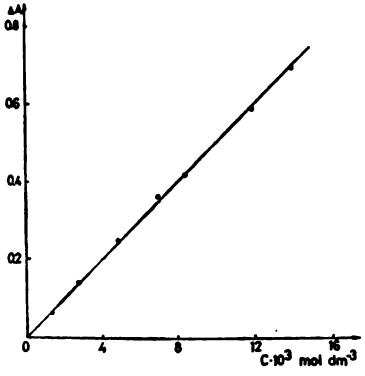


Fig. 2 Calibration graph. $\lambda = 205$ nm, reference hexane.

The CH_3COOH concentration is found from the absorbance at 205 nm and the Beer's law.

Special care must be taken to make sure that the CH_3CHO concentration in hexane is below the upper limit of CH_3CHO concentration which does not effect the CH_3COOH determi nation (Table I).

In analyses of unknown CH_3CHO samples two ways are recommended: a) to take different aliquots of the sample, b) to use the standard addition method.

Conclusion. The procedure developed, based on the difference in UV absorption spectra of CH_3CHO and CH_3COOH, is suitable for the determination of acetic acid in acetaldehyde in the range of approximately $(1-14) \times 10^{-3}$ mol/dm^3 CH_3COOH in CH_3CHO (concentration to 2.5×10^{-1} mol/dm^3). This method enables the determination of CH_3COOH in CH_3CHO from 0.46 to 30.0 mol % with relative errors of 4 to 0.3%.

REFERENCES

1. T. E. Smith, R. F. Bouner, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1169 (1951)
2. H. Suzuki, „*Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*", Academic Press, New York—London, 1967, p. 432
3. J. E. Dubois, A. Cosse — Barbi, *Spectrochim. Acta*, **28A**, 523 (1972)
4. E. E. Barnes, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, **39**, 670, (1963).

Digitized by Google

Digitized by Google

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

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

L'abonnement annuel à la revue est 70,00 $ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga", B. p. 36, YU-11001 Belgrade, Yougoslavie.

The **Bulletin de la Société chimique Beograd** publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian, and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US $ 70.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga". P. O. Box 36, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемијског друштва Београд" публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направять по следующему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 70 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Југословенска књига", почт. ящик 36, 11001 Белград, Југославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

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

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

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

Comité de Rédaction

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

Digitized by Google

YU-ISSN 0017—0941
Гласник Хем. друштва Београд
Bull. Soc. chim. Beograd, **46**, No. 9 (1981)

САДРЖАЈ

И. Гутман и С. Петровић: Тополошке особине бензеноидних система. VII. Апроксимативне формуле за енергију резонанције 459
В. А. Кезеле и Ђ. М. Петковић: Диполни моменти неких три-N-алкил амина . . 465
Н. М. Ђорђевић, М. М. Копечни и С. К. Милоњић: Сулфиди метала као адсорбенти у гас-чврстој хроматографији. II. Гвожђе(II) сулфид 471
Д. С. Веселиновић и Д. Л. Малешев: Спектрофотометријско испитивање титан(IV)-хидроксибензен комплекса у киселој средини 479
М. В. Шушић и Д. М. Минић: Протонска проводљивост неких чврстих киселих соли и кристалохидрата 485
Н. М. Димитријевић и О. И. Миćић: Импулсна радиолиза водених раствора 2-пиридиналдоксим метилхлорида 493
Л. Ф. Прјадко, И. Ф. Прјадко, Д. Стефановић и М. М. Ристић: О особеностима електронске грађе легура типа Zr-Nb и W-Re 499
С. П. Шербановић, Б. П. Драгојловић и Б. Д. Ђорђевић: Примена Soave-ове, Soave—Graboski—Daubert-ове и Peng—Robinson-ове једначине стања на израчунавање параметара равнотеже пара — течност система етилен-ацетилен . . . 505
Д Скала, С. Зубовић и Ј. Миćић: Испитивање протицања течне фазе у колони са вибрационом мешалицом при супротно-струјном току гас — течност . . . 513
**В. В. Васић, Љ. Т. Петковска и А. А. Мук:* UV-Спектрофотометријско одређивање сирћетне киселине у ацеталдехиду (Белешка) 527

*На страном језику

CONTENTS

I. Gutman and *S. Petrović:* Topological properties of benzenoid systems. VII. Approximate fromulas for resonance energy 459
B. A. Kezele and *D. M. Petković:* Dipole moments of some tri-N-alkyl amines . . . 465
N. M. Đorđević, M. M. Kopečni and *S. K. Milonjić:* Metal sulphides as adsorbents in gas-solid chromatography. II. Iron(II) sulphide 471
D. S. Veselinović and *D. L. Mališev:* Spectrophotometric investigation of titanium(IV)-hydroxybenzene complexes in acid medium 479
M. V. Šušić and *D. M. Minić:* Protonic conductivity of some solid acid salts and crystallohydrates 485
N. M. Dimitrijević and *O. I. Mićić:* Pulse radiolysis studies of 2-pyridinealdoxime methochloride in aqueous solutions 493
**L. F. Pryadko, I. F. Pryadko, D. Stefanović* and *M. M. Ristić:* Characteristics of electronic structure of alloys of the Zr-Nb and W-Re type 499
***S. P. Šerbanović, B. P. Dragojlović* and *B. D. Đorđević:* Application of the Soave, Soave-Graboski-Daubert and Peng-Robinson equations of state to the phase equilibrium calculations of the ethylene — acetylene system 505
***D. Skala, S. Zubović* and *J. Mićić:* Investigation of liquid flow pattern in a reciprocating plate column at countercurrent gas-liquid flow 513
V. V. Vasić, Lj. T. Petkovska and *A. A. Muk:* UV-Spectrophotometric determination of acetic acid in acetaldehyde (Note) 527

* In Russian, ** In Serbo-Croatian

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4. Београд
Штампа: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

Digitized by Google

yu Sci.
D
77

GHDBAX 46 (10) 531—630 (1981)
YU-ISSN 0017—0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD

КЊИГА 46 VOLUME СВЕСКА 10 NO

PHYSICAL SCIENCE
APR 12 1982
LIBRARY

БЕОГРАД
1981

Digitized by Google

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

Гласник Хемијског друштва Београд објављује месечно оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 150 а за студенте 100 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 800,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

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

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. 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. ЂЕЛАП и В. ШЋЕПАНОВИЋ

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

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (10) 531—537 (1981)

GHDB-766

547.587.51

Original scientific paper

SYNTHESES OF HETEROCYCLES BONDED IN SITE 3-, AND HETEROCYCLES CONDENSED ON SITES 3,4 OF THE COUMARIN NUCLEUS

MARIJAN LAĆAN, MILAN ČAČIĆ, VERA ČIZMAR and MARIJA BABIĆ

Faculty of Technology, Zagreb University, YU-41000 *Zagreb*,
and Faculty of Food Technology, Osijek University, YU-54000 *Osijek*

(Received 6 March 1981)

By the Claisen-Schmidt condensation of 3-acetyl-4,7-dihydroxycoumarin and an aromatic aldehyde, the coumarin chalcone was obtained. The Claisen condensation of 3-acetyl-4,7-dihydroxycoumarin with ethyl acetate and diethyl oxalate yielded 3-acetoacetyl-4,7-dihydroxycoumarin and γ-(4,7-dihydroxycoumarin-3-yl)-α,γ-diketobutanoic acid respectively. These compounds were used in a synthesis of new heterocycles with the coumarin nucleus.

The physiological activity[1–5] of some derivatives of hydroxycoumarin prompted us to attempt a synthesis of new coumpounds from 3-acetyl-4,7-dihydroxycoumarin[6] which could be potential carriers of some physiological activity. A new compound, 3-(*p*-nitrocinnamoyl)-4,7-dihydroxycoumarin (I) was synthesized by Claisen-Schmidt condensation of 3-acetyl-4,7-dihidroxycoumarin and an aromatic aldehyde; in this case *p*-nitrobenzaldehyde.

Various kinds of catalysts have been used by different researchers[7–15] to carry out the Claisen-Schmidt condensation. In our case the condensation was

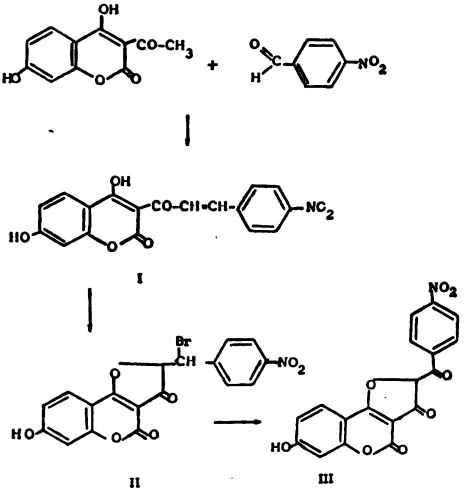
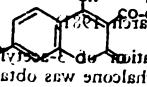


Fig. 1

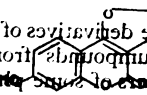
Digitized by Google

carried out in chloroform with the pyridine — piperidine catalyst. The addition of bromine (Br_2) to the double bonding 3-(*p*-nitrocinnamoyl)-4,7-dihydroxycoumarin, at higher temperature yielded 7-hydroxy-2-(α-bromo-*p*-nitrobenzyl)-3H,-4H-furo[3,2-c] [1]benzopyran-3,4-dione (II). The oxidation of compound (II) in DMSO by the method according to Kornblum *et al.*[16] yields 7-hydroxy-2-(*p*-nitrobenzoyl)-3H,-4H-furo [3,2-c] [1] benzopyran-3,4-dione (III). The reactions are shown in Fig. 1.

Following the procedures explained in our earlier work[17] new compounds (V_{a-e}) were synthesized from 3-(α-bromoacyl)-4,7-dihydroxycoumarin (IV_{a-e}) in acetone with TEA. The reactions are shown in Fig. 2.



By the Claisen-Schmidt condensation of 3-acetyl-4,7-dihydroxycoumarin and aromatic aldehyde, the coumarin chalcone was obtained. The Claisen condensation of 3-acetyl-4,7-dihydroxycoumarin with ethyl acetate and diethyl oxalate yielded 3-acetoacetyl-4,7-dihydroxycoumarin and γ-(4,7-dihydroxycoumarin-3-yl)-γ,γ-diketobutanoic acid respectively. These compounds were used in a synthesis of new heterocycles with the coumarin nucleus.



The physiological activity[18] of some derivatives of hydroxycoumarin prompted us to attempt a synthesis of new compounds from 3-acetyl-4,7-dihydroxycoumarin[8] which could be potential carriers of some physiological activity. A new compound, 3-(p-nitrocinnamoyl)-4,7-dihydroxycoumarin (I) was synthesized by Claisen-Schmidt condensation of 3-acetyl-4,7-dihydroxycoumarin and an aromatic aldehyde; in this case p-nitrobenzaldehyde.

Fig. 2

Various kinds of catalysts have been used by different researchers[7–15] to carry out the Claisen-Schmidt condensation. In our case the condensation was

By Claisen condensation of 3-acetyl-4,7-dihydroxycoumarin with diethyl ester of oxalic acid or ethyl ester of acetic acid, new reactive compounds, γ-(4,7-dihydroxycoumarin-3-yl)-α,γ-diketobutanoic acid (VI) and 3-acetoacetyl-4,7-dihydroxycoumarin (VII) were synthesized. The reactions are shown in Fig. 3.

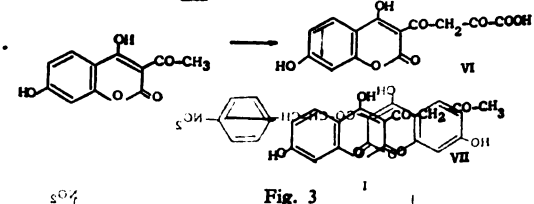


Fig. 3

The keto-enol tautomerism[20] of compounds (VI) and (VII) opens a possibility of further nucleophilic reactions on the α-C atom, such as condensation reactions, where the obtained heterocyclic coumpounds include a coumarin ring,

Digitized by Google

which could prove to be of importance concerning the potential physiological activity of these compounds.

The compound (VIII) was obtained from 3-acetoacetyl-4,7-dihydroxycoumarin and 2,4-dinitrophenylhydrazine in ethanol. Hydroxylamine hydrochloride and the compound (VII) in ethanol yielded 3-(4,7-dihydroxycoumarin-3-yl)-5-methylisooxazole (IX).

The compound (VII) with *o*-phenylenediamine yielded 2-(4,7-dihydroxycoumarin-3-yl)-4-methyl-3H-1,5-benzodiazepine (X). The reactions are shown in Fig. 4.

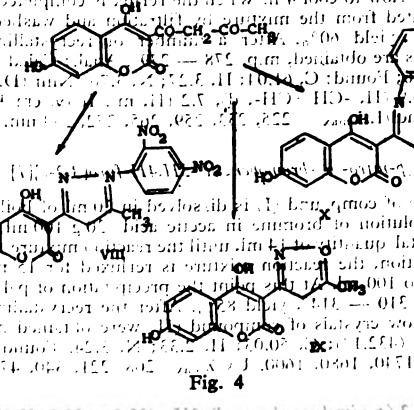


Fig. 4

The condensation of compounds (VI) and (VII) was carried out in absolute ethanol with the addition of concentrated HCl and yielded 2-carbethoxy-8-hydroxy-4H,5H-pyrano [3,2-c] [1]-benzopyran-4,5-dione (XI) and 2-methyl-8-hydroxy-4H,5H-pyrano [3,2-c][1]benzopyran-4,5-dione (XII). The reactions are shown in Fig. 5.

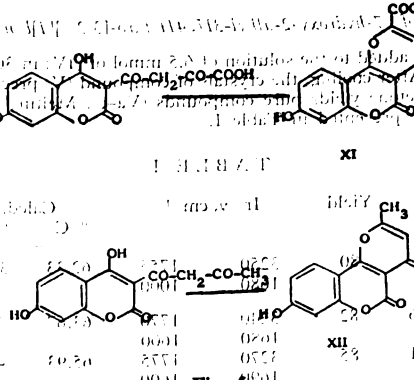


Fig. 5

Digitized by Google

EXPERIMENTAL

General: Melting points (m.p.) are uncorrected. Ir spectra (KBr pellets) were recorded with Perkin-Elmer M 283 equipment. Uv spectra were recorded with a Perkin-Elmer „Coleman" 572 using absolute ethanol and acetonitrile in the concentration of 10^{-4} mol/l. Nmr spectra were recorded with a Varian A-60 in DMSO-d_6 and R_f values were obtained on silica gel HF_{254} and Al_2O_3 F 254 type T. Mobile phase was the solvent system: *i* = benzene : acetic acid : acetone 8 : 1 : 1. An uv lamp (wavelength 254 and 360 nm) was used for spot-detection.

Synthesis of 3-(nitrocinnamoyl)-4,7-dihydroxycoumarin (I)

2.40 g (10.9 mmol) of 3-acetyl-4,7-dihydroxycoumarin is dissolved in boiling chloroform. The equivalent amount of *p*-nitrobenzaldehyde is added to the mixture then followed by the addition of a few drops of freshly redistilled pyridine — piperidine after which the mixture is heated and left with back-flow to cool 4 h. When the reflux is completed, yellow crystals are crystallized and then separated from the mixture by filtration and washed with small quantity of ether. M. p. 274 — 277°, yield 60%. After a number of recrystallizations from acetic acid yellow needle-like crystals are obtained, m.p. 278 — 279°. Anal.: Calcd. for $C_{18}H_{11}O_7N$ (353.29), C, 61.20; H, 3.14; N, 3.96; Found: C, 61.04; H, 3.27; N, 3.76. Nmr (DMSO-d_6) δ = 7.55 — 8.3 (H, -arom. m.), 6.6 — 6.9 (H, -CH=CH-, d), 7.2 (H, m). Ir (ν, cm^{-1}) 3420, 1770, 1600. Uv (acetonitrile), *c* = 10^{-4} mol/l. λ_{max} = 225, 253, 259, 265, 272, 284 nm.

Synthesis of 7-hydroxy-2-(p-nitro- α -bromobenzyl)-3H,4H-furo[3,2-c][1] benzopyran-3,4-dione (II)

1.265 g (5.75 mmol) of compound (I) is dissolved in 30 ml of boiling acetic acid and then during the reflux, the solution of bromine in acetic acid (30 g/100 ml) is added drop by drop to the mixture in the total quantity of 14 ml, until the reaction mixture is discoloured. After the addition of bromine solution, the reaction mixture is refluxed for 15 min, allowed to cool and then diluted with water to 100 ml. At this point the precipitation of pale yellow crystals of compound (II) occurs. M.p. 310 — 314°, yield 85%. After the recrystallization from 96% ethanol and acetic acid, pale yellow crystals of compound (II) were obtained m.p. 313 — 314°. Anal.: Calcd. for $C_{18}H_{10}O_7NBr$ (432.18); C, 50.03; H, 2.33; N, 3.24. Found: C, 49.98; H, 2.30; N, 3.25. Ir (ν, cm^{-1}) 3240, 1740, 1680, 1600. Uv λ_{max}=208, 221, 340, 475 nm.

Synthesis of 7-hydroxy-2-(p-nitrobromobenzoyl)-3H, 4H-furo-[3,2-c][1]benzopyran-3,4-dione(III)

0.925 g (2.14 mmol) of compound (II) is dissolved in 25 ml of DMSO and left on a water bath at 85° for 8 — 12 h. After the reaction is completed the reaction mixture is evaporated to one-third of the initial volume. The obtained crystals are suction-filtered and recrystallized from acetic acid. M.p. = 235 — 237°, yield 95%. Anal.: Calcd. or $C_{18}H_9O_8N$ (367.27): C, 58.87; H, 2.47; N, 3.81. Found: C, 58.65; H, 2.51; N, 3.50. Ir (ν, cm^{-1}) 3450, 1735, 1600, 1510, Uv λ_{max} = 222, 240, 334, 390 nm.

General preparation of 7-hydroxy-2-alkyl-3H, 4H-furo-[3,2-c][1]benzopyran-3,4-dione (V)

0.5 — 1 ml TEA is added to the solution of 6.5 mmol of (IV) in 30 ml of acetone and mixture is refluxed for 6 h. After cooling, the crystals of compound (V) precipitate from the mixture. Recrystallization from acetone yields pure compounds (Va–c). Melting points, yields, elemental analyses, and Ir data are presented in Table I.

TABLE I

R	m.p.	Yield	Ir (ν, cm^{-1})		Calcd. %C	Calcd. %H	Found %C	Found %H
CH_3	223	80	3250 1680	1755 1000	62.33	3.03	62.28	2.99
C_2H_5	235—6	82	3240 1680	1770 1600	63.67	3.67	63.60	3.70
$(CH_3)_3CH_3$	230—1	85	3270 1690	1775 1600	65.93	4.76	65.98	4.72

Digitized by Google

Synthesis of γ-(4,7-dihydroxycoumarin-3-yl)-α,γ-di-ketobutanoic acid (VI)

11.5 g (50.0 mmol) of sodium cut into small chips are added in small portions to 100 ml of absolute ethanol during 1 h of slow refluxing. After the addition, the excess ethanol is vacuum--evaporated under slight heating. The dry Na-ethylate obtained in this procedure is left to cool and then treated with 17 ml (12.5 mmol) of ethyl ester of oxalic acid, 200 ml diethyl ether and 11 g (50.0 mmol) of 3-acetyl-4,7-dihydroxycoumarin. Reaction proceeds with slow refluxing for 40 h, giving the reaction mixture an orange-yellowish colour. The obtained precipitate is separated by filtration, dissolved in water and acidified to pH = 1. 12.41 g (84.9%) of γ-(4,7--dihydroxycoumarin-3-ol)-α,γ-diketobutanoic acid is obtained. Recrystallzation is carried out from 96% ethanol or dioxane giving pale yellow crystals; m.p. 264 — 265°. Anal: Calcd. for $C_{13}H_8O_8$ (292.20): C, 53.44; H, 2.76. Found: C, 53.39; H, 2.56. Nmr (DMSO — d_6) δ, 2.50 (CH_2, s), 3.57 (OH, s), 7.3 — 8.0 (H-arom. m.), 10.6 (COOH, s) (OH). Ir (KBr) 3260 (OH and COOH), 1740, 1700, 1615 cm^{-1}. Uv λ_{max} = 214, 244, 340 nm.

Synthesis of 3-acetoacetyl-4,7-dihydroxycoumarin (VII)

6.48 g (29.4 mmol) of 3-acetyl-4,7-dihydroxycoumarin and 100 ml of ethyl acetate is added gradually to 17.0 g of Na-ethylate. After 2 h of refluxing, 100 ml of diethyl ether is added and after 4 h, left in a refrigerator overnight. The formed crystals are separated by filtration, dissolved in cold water to which HCl (1 : 1) is then added until pH reaches 1. After the recrystallization from ethanol, 4.62 g (60%) is obtained. M.p. = 232 — 233°.

Anal.: Calcd. for $C_{13}H_{10}O_6$ (262.22): C, 59.55; H 3.84. Found: C, 59.90; H 3.82. Nmr (DMSO-d_6) δ, 2.00 (CH_2, CH_3 d), 3.8 (OH, s), 7.3 — 8.0 (H — arom. m.). Uv λ_{max} = 208, 220, 345, 380 nm. Ir (KBr) (3300/OH), 1705, 1680, 1600 (CO) cm^{-1}.

Synthesis of 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-(4,7-dihydroxycoumarin--3-yl)-5-methylpyrazole (VIII)

The solution of 1.81 g (9.1 mmol) of 2,4-dinitrophenylhydrazine in 100 ml ethanol is added to the solution of 1.18 g (4.0 mmol) of 3-acetoacetyl-4,7-dihydroxycoumarin in 30 ml of ethanol. The mixture is heated and kept at boiling temperature. Then 0.86 g (48.5%) of orange-coloured crystals of 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-(4,7-dihydroxycoumarin-3-yl)-5-methylpyrazole is obtained. The obtained 0.36 g (40%) is then recrystallized in ethanol m.p. 295 — 296°. Anal. Calcd. for $C_{19}H_{13}O_8N_4$ (425.33): C, 55.88; H, 2.94; N, 13.72. Found: C, 55.98; H, 3.0; N, 13.56. Nmr (DMSO-d_6) δ, 2.39 (CH_3, s), 3.75 (H, s), 7.17 (OH, s), 7.30 — 8.70 (arom. m.). Uv λ_{max} = 215, 243, 340 nm. Ir (KBr) 3200 (OH), 1715, 1645 (CO) cm^{-1}.

Synthesis of 3-(4,7-dihydroxycoumarin-3-yl)-5-methylisooxazole (IX)

0.474 g (9.4 mmol) of hydroxylamine hydrochloride dissolved in a small amount of water (0.3 ml) is added to the solution of 1.0 g (3.81 mmol) of 3-acetoacetyl-4,7-dihydroxycoumarin in 40 ml of ethanol. Heating at boiling temperature for 2 h yields yellow crystals of 3-(4,7-dihydroxycoumarin-3-yl)-5-methylisooxazole which when recrystallized from ethanol/acetic acid has m.p. 251 — 253°. The yield was 0.9 g (96%). Anal.: Calcd. for $C_{13}H_9O_5N$ (259.22): C, 60.24; H, 3.50; N, 5.40. Found: C, 59.90; H, 3.97; N, 5.93. Nmr (DMSO-d_6) δ, 2.30 (3H,CH_3, s), 5, (1H,OH,s), 6.72 (H-isooxazole, s), 7.32 — 8.1 (arom. H, m). Ir (KBr) 3360 (OH), 1695 (CO), 1610, 1580 cm^{-1}. Uv λ_{max} = 208, 246, 340 nm.

Synthesis of 2-(4,7-dihydroxycoumarin-3-yl)-4-methyl-3H-1,5-benzodiazepine (X)

2.130 g (8.13 mmol) of 3-acetoacetyl-4,7-dihydroxycoumarin and 0.878 g (8.13 mmol) *o*-phenylenediamine are dissolved in 50 ml of acetic acid. After heating for 3 h, the the reaction mixture is vacuum evaporated to 1/5 of the initial volume. The yield is 34%. Recrystallization from ethanol yields yellow needle-like crystals, m.p. 283 — 284°. Anal.: Calcd. for $C_{19}H_{14}O_4N_2$ (334.33): C, 68.26; H, 4.22; N, 8.38. Found: C, 68.52; H, 3.99; N, 8.25. Uv, λ_{max} = 222, 243, 340 nm. Ir (KBr) 3490 (OH), 1640 (CO) cm^{-1}.

Synthesis of 2-carbethoxy-8-hydroxy-4H,5H-pyrano[3,2-c]-[1]benzopyran-4,5-dione (XI)

5.84 g (20.0 mmol) of γ-(4,7-dihydroxycoumarin-3-yl)-α, γ-diketobutanoic acid is dissolved in 150 ml of hot absolute ethanol which is followed by the addition of 3 ml of concentrated HCl

Digitized by Google

and heated and refluxed for 2.5 h. 2-Carbethoxy-8-hydroxy-4H,5H-pyrano [3,2-c] [1] benzopyran-4,5-dione (50.5%) is obtained. Recrystallization from ethanol gives crystals with m.p. 286° — 288°. Anal.: Calcd. for $C_{14}H_8O_7$ (302.24): C, 59.61; H, 3.33. Found: C, 59.75; H, 3.59. Nmr (DMSO-d_6) δ = 2.50 (CH_3, s), 3.65 (CH_2, s), 7.10 (C_3-H, s), 7.45 — 8.0 (arom. m.). Ir (KBr) 3200 (OH), 1745, 1700 (CO) cm^{-1}. Uv λ_{max} = 214, 240, 345 nm.

Synthesis of 2-methyl-8-hydroxy-4H,5H-pyrano [3,2-c] [1]-benzopyran-4,5-dione (XII)

2.13 g (8.13 mmol) of 3-acetoacetyl-4,7-dihydroxycoumarin is dissolved in 30 ml of absolute ethanol and 1 ml of concentrated HCl. The reaction mixture is refluxed for 2 h. Cooling precipitates 1.7 g (85%) of 2-methyl-8-hydroxy-4H,5H-pyrano [3,2-c] [1]-benzopyran-4,5-dione which, after a number recrystallizations from ethanol has m.p. 270 — 271°. Anal.: Calcd for $C_{13}H_8O_5$ (244.20): C, 63.94; H, 3.30. Found: C, 64.00; H, 3.20. Nmr (DMSO-d_6) δ 2.4 (CH_3 d), 6.3 (pyran Hd), 7.2 — 7.8 (3H arom. m.). Ir (KBr) 3280 (OH), 1760, 1685 (CO) cm^{-1}. Uv λ_{max} = 209, 213, 245, 345 nm.

TABLE II

R_f values of compounds (VI — XII) obtained by TLC on silicagel HF_{254} and Al_2O_3 F_{254} — type T, using the solvent system (i).

Compound	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
$Al_2O_3F_{254}$-type T	0.43	0.42	0.40	0.41	0.42	0.48	0.38
Silicagel HF_{254}	0.51	0.52	0.49	0.62	0.91	0.98	0.84

И З В О Д

СИНТЕЗА ХЕТЕРОЦИКЛА ВЕЗАНИХ У ПОЛОЖАЈУ 3-, И ХЕТЕРОЦИКЛА КОНДЕНЗИРАНИХ НА ПОЛОЖАЈИМА 3,4 КУМАРИНСКЕ ЈЕЗГРЕ

МАРИЈАН ЛАЋАН, МИЛАН ЧАЧИЋ, ВЕРА ЧИЗМАР и МАРИЈА БАБИЋ

Технолошки факултет, Свеучилиште у Загребу, 41000 *Загреб и Прехрамбено-технолошки факултет, Свеучилиште у Осијеку,* 54000 *Осијек*

Claisen-Schmidt-овом кондензацијом из 3-ацетил-4,7-дихидроксикумарина и ароматског алдехида добивен је „чалкон" кумарина. Claisen-овом кондензацијом из 3-ацетил-4,7-дихидроксикумарина са етилацетатом и диетилоксалатом добивени су нови спојеви: 3-ацетоацетил-4,7-дихидроксикумарин и γ-(4,7-дихидроксикумарин-3-ил)-α,γ-диметомаслачна киселина. Напријед споменути спојеви су коришћени у синтези нових хетероцикла на кумаринској језгри.

(Примљено 6. марта 1981)

Digitized by Google

REFERENCES

1. E. Renk, W. Stoll, *Progr. Drug Res.*, **11**, 226 (1968)
2. C. H. Schroeder, E. D. Titus, K. P. Link, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3291 (1957)
3. J. W. Hinman, E. L. Caron, H. Hoeksema, *Ibid.*, **79**, 3789 (1957)
4. D. R. Buckle, B. C. C. Cantello, H. Smith, B. A. Spicer, *J. Med. Chem.*, **18**, 391 (1975)
5. Kh. A. Kuznetsova, *„Prirodnye kumariny i furokumariny"*, Nauka, Leningrad 1957
6. M. Trkovnik, B. Bobarević, M. Hadžimusić, *Glasnik hem. i teh. BiH*, **16**, 109 (1968)
7. J. N. Haley, *J. Org. Chem.*, **33**, 1119 (1955)
8. R. H. Wiley, C. J. Jaroboje, H. G. Ellert, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5102 (1955)
9. N. S. Vulson, E. U. Sorennova, L. B. Senavina, *Zh. Obsch. Khim.*, **34**, 2793 (1964)
10. H. R. Mayer, Germ. Pat. 2.450,258 [*Chem. Abstr.*, **84**, 32603 (1976)]
11. A. Mustafa, O. H. Hsihmata, S. M. A. D. Zayed, A. Ahmed Nawar, *Tetrahedron*, **10**, 1831 (1963)
12. A. Mustafa, O. H. Hsihmata, A. A. Nawar, K. M. A. Khalil, *Liebigs Ann. Chem.*, **684**, 194 (1965)
13. D. Cook, J. McIntyre, *J. Org. Chem.*, **33**, 1746 (1968)
14. J. S. McIntyre, (Dow Chemical Co) U. S. Pat. 3, 462, 458 [*Chem. Abstr.*, **71**, 112904 (1969)]
15. Z. Stunić, *Doctoral Dissertation*, Faculty of Technology, University of Zagreb, 1978
16. N. Kornblum, J. W. Powers. G. J. Anderson, W. J. Jones, J. O. Lorson, O. Lerand, W. M. Weaven, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6562 (1957)
17. M. Laćan, M. Čačić, Lj. Vekić, Č. Kokić, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **45**, 267 (1980)
18. L. Claisen et al., *Ber.*, **22**, 655, 2178, 2188 (1887)
19. E. Brömmet, L. Claisen, *Chem. Ber.*, **21**, 1131 (1888)
20. L. Knorr, *Ber.*, **44**, 1138 (1911).

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (10) 539—543 (1981)

GHDB-767

547.587.51

Original scientific paper

SYNTHESE DES 4-(2-HYDROXY-3-ALKYLAMINOPROPOXY)CUMARINS

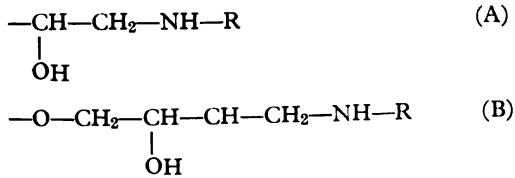
M. KULEŠ, M. TRKOVNIK und I. TABAKOVIĆ

Laboratorium für Organische Chemie und Biochemie, Technologische Fakultät der Universität „Djuro Pucar Stari", YU-78000 Banja Luka

(Eingegangen am 9. April 1981)

4-(2-Hydroxy-3-alkylpropoxy)cumarine mit potentieller Blockator-Wirkung an die β-adrenergischen Rezeptoren wurden durch O-Alkylierung der 4-Hydroxycumarine mit Epybromhydrin, Addition des HCl oder HBr auf die Epoxygruppe und Kondensierung mit verschiedenen Aminen synthetisiert.

Verbindungen die in ihrer Zusammensetzung die Gruppen 1-Hydroxy-2--alkylaminoethyl (A) und 2-Hydroxy-3-alkylaminopropoxy (B) haben, gehören in die Gruppe chemischer Verbindungen welche die Wirkung des Noradrenalins und Adrenalins blockieren können und die Effekte, die durch Reizung der sympatischen, adrenergischen Nerven entstehen, unmöglich machen können[1,2]. Diese „adrenalinische Inversion" war der Gegenstand zahlreicher experimenteller Untersuchungen und es wurden Verbindungen synthetisiert bei denen die sympatholytische Wirkung potenziert und primär ist, so daß man diese Substanzen als Arzneimittel verwendet. Eine Blockator-Wirkung auf β-adrenergische Rezeptore zeigen Typ A und B Verbindungen,



(A)

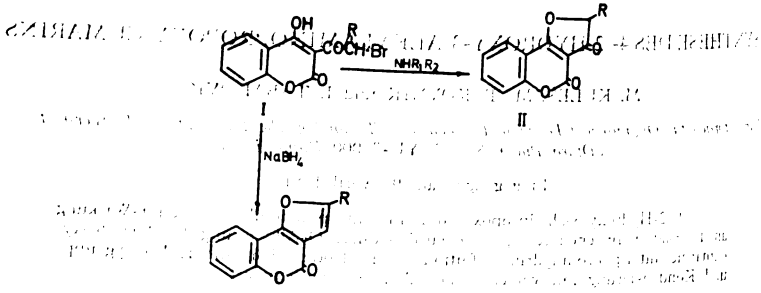
(B)

besonders, soweit sie mit irgendwelchen aromatischen und heterozyklischen Verbindungen (Phenyl, Indolyl, Naphtyl, 4-Methylcumarin)[3–5] substituiert sind. Sato und Mitarb.[5] synthetisierten 2-Hydroxy-3-aminopropoxy-Derivate des 5,7 und 8-Hydroxycumarins, wobei sie besonders günstige pharmakologische Effekte bei 5-Methyl-8-(2-hydroxy-3-*t*-butylaminopropoxy)cumarin erhielten. Die Resultate, gewonnen mit Hydroxycumarinen, die am Benzolteil der Moleküle substituiert sind, rechtfertigen die Bemühungen an der Synthese dieser Verbindungen mit 4-Hydroxycumarin, denn Cumarine am α-pyronischen Teil substituiert zeigten gewöhnlich ausgeprägte physiologische Effekte[6,7].

Im Ziel einer Synthese des 3-(1-Hydroxy-2-alkylamino-ethyl)-4-hydroxycumarins wurde 3-α-Bromacyl-4-hydroxycumarin[8] (I) synthetisiert, wodurch das erwünschte Produkt auf Standardwegen der Synthese dieser Verbindungen[1]

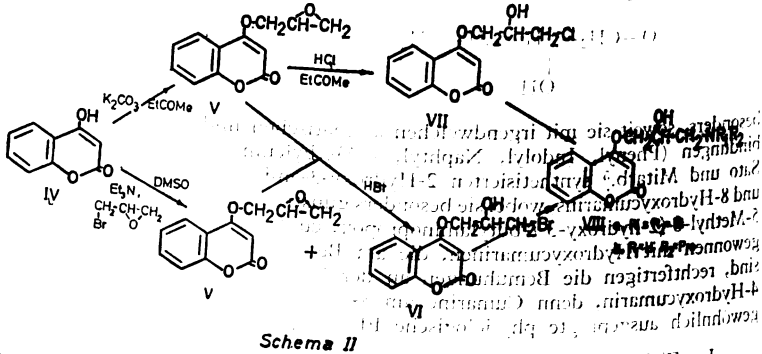
Digitized by Google

nicht erreicht wurde. Anstatt einer Substituierung des Broms mit Alkylaminen in der Verbindung I, kam es zu einer intramolekularen Zyklisation in 4H-Furo-[3,2-c][1]benzpyran-3-[2H],4-dion (II) die basisch mit Aminen katalysiert ist, indessen durch die Reduktion mit $NaBH_4$ 4H-Furo[3,2-c[[1]benzpyran-4-on (III)[8] entsteht.



Schema I

Neue, bis jetzt in der Literatur nicht beschriebene Derivate des 4-Hydrocumarins mit potentieller Blockator-Wirkung auf β-adrenergische Rezeptore bekamen wir durch die Reaktion des 4-Hydroxycumarins (IV) mit Epybromhydrin, wobei es zur O-Alkylierung im heterozyklischen α-pyronischen Teil der Cumarinmolekule kommt. Bei dieser Reaktion wurde 4-(2,3-Epoxypropoxy)cumarin (V) gewonnen, in der Gegenwart des Kaliumkarbonates als einen basischen Reagens, aber ohne ihn. Inwiefern sich die erwähnte Reaktion in DMSO ohne Gegenwart der Basis ausführt, kommt es zur Bildung zweier Produkte (V and VI) von welchen 4-(2-Hydroxy-3-brompropoxy)cumarin (VI), unter gleichen Bedingungen, durch Eröffnen einer Epoxidbrücke mit freigesetztem Bromwasserstoff im Laufe der Reaktion, entsteht. 4-(2-Hydroxy-3-brompropoxy)cumarin (VI) entsteht quantitativ aus 4-(2,3-Epoxypropoxy)cumarin (V) mit der Zusetzung von 48% Bromwasserstoffsäure in Uberschuß.



Schema II

4-(2-Hydroxy-3-chlor)cumarin (VIII) bekommt man durch die Einführung des trocken en HCl in die Epoxylösung (V) in Ethylmethylketon als Lösungsmittel.

Digitized by Google

Brompropoxy (VI) oder Chlorpropoxy (VII) Derivate des 4-Hydroxycumarins reagieren mit Aminen im absoluten Äthanol, wobei 4-(2-Hydroxy-3-alkylpropoxy)-Cumarinderivate gewonnen werden (VIII) dessen Strukturen auf die Möglichkeit einer Blockator-Wirkung auf die β-adrenergischem Rezeptoren hinweist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden an dem Kofler-Apparat bestimmt und sind nicht korrigiert geworden. Die IR Spektren sind am Perkin-Elmer Modell 377 Spektometer in KBr Pastillen, die NMR Spektren am Perkin-Elmer Modell B-12 Instrument aufgenommen worden, während die Elementaranalysen im Mikroanalytischen Laboratorium der Technologischen Fakultät in Banja Luka ausgearbeitet worden sind.

4-(2,3-Epoxypropoxy)cumarin (V)

2,5 g (0,0154 Mol) 4-Hydroxycumarin wird in 60 ml Ethylmethylketon unter Erwärmung gelöst und nach der Lösung 9,86 g (0.0713 Mol) K_2CO_3 und 9,77 g (0,0714 Mol) Epybromhydrin zugegeben. Die Reaktion wird 6 Stunden hindurch an der Siedepunkttemperatur durchgeführt, wobei die farblose Lösung eine rosige Färbung annimmt. Die Reaktionslösung verdampft bis zu 1/5 des Rauminhaltes, wobei sie 2,3 g nadelförmige Kristalle mit Schmp. 110—120° auskristallisiert. Durch mehrfache Umkristallisierung bekommt man aus 50%-igen Äthanol ein Produkt mit Schmp. 120—3° und einer Ausb. von 1,80 g (53,6%).

IR (KBr) 3095 (CH, arom.), 1720 (CO), 1620, 1560, 1400, 1250, 1190, 1149, 1110, 990 cm^{-1}.
NMR ($CDCl_3$) δ, 2,76 — 3,10 (m, 2H, CH_2), 3,30 — 3,63 (m, 1H, CH), 3,89 — 4,63 (m, 2H, OCH_2), 5,71 (s, 1H, C—3), 7,10 — 7,96 (m, 4H, arom).

Analyse. Berechnet an $C_{12}H_{10}O_4$: C, 66,05; H, 4,62.
Befund: C, 65,94; H, 4,74.

4-(2-Hydroxy-3-brompropoxy)cumarin (VI)

Die Lösung von 5,0 g (0,0308 Mol) 4-Hydroxycumarin in 5 ml DMSO und 0,5 ml Et_3N und 0,5 ml Epybromhydrin wird 3 Stunden im Magnetmixen gemixt. Die Mischung V und VI wird durch Dünnschicht — Chromatographie festgestellt. Mit einer Zusetzung von 1 ml 48%-iger Bromwasserstoffsäure kristallisieren sich weiße nadelförmige Kristalle die durch Umkristallisierung aus 20%-igen Äthanol, Schmp. 153—6° bekommen werden. Ausb. 4,20 g (45,6%).
IR (KBr) 3320 (OH), 1670 (CO), 1610 cm^{-1}.

NMR ($CDCl_3$) δ, 2,80 — 3,11 (m, 1H, CH), 3,71 (t, 2H, CH_2Br), 4,34 (s, 2H, OCH_2), 5,78 (s, 1H, C-3), 7,12 — 7,95 (m, 4H, arom.).

Analyse: Berechnet an $C_{12}H_{11}O_4Br$: C, 48,19; H, 3,71; Br, 26,71.
Befund: C, 48,22; H, 3,70; Br, 26,52.

4-(2-Hydroxy-3-chloropropoxy)cumarin (VII)

0,50 g (0,0023 Mol) 4-(2,3-Epoxypropoxy)cumarin wird in 10 ml Ethylmethylketon gelöst und trockenes HCl eingeführt. In einer Stunde nimmt die Reaktionslösung eine dunkle Färbung an, nachher verdampft sie sich im Vakuum zu einem kleinen Volumen, wobei man 0,55 g des Produktes mit Schmp. 145 — 155° erhielt. Durch mehrfache Umkristallisierung wurde aus 50%-igen Äthanol 0,51 g (87,1%) weißer Kristalle mit. Schmp. 156 — 8° gewonnen.
IR (KBr) 3400 (OH), 1705 (CO), 1660, 1615 cm^{-1}.

NMR ($CDCl_3$+CD_3OD 1 : 1) δ, 3,06 — 3,27 (m, 1H, CH), 3,79 (t, 2H, CH_2Cl) 4,34 (t, 2H, OCH_2), 5,77 (s, 1H, C-3), 7,12 — 7,98 (m, 4H, arom).

Analyse. Berechnet an $C_{12}H_{11}O_4Cl$: C, 56,60; H, 4,66: Cl, 13,92.
Befund: C, 56,42: H, 4,65: Cl, 14,21.

Digitized by Google

4-(2-Hydroxy-3-(N, N-diethylaminopropoxy)cumarin (VIII a)

Die Lösung von 0,50 g (0,0017 Mol) 4-(2-Hydroxy-3-bromproxy)cumarin in 30 ml abs. Äthanol mit 1 ml Diethylamin wird im siedendem Wasserbad 6 Stunden lang gelassen. Durch Verdampfung zu einem kleinen Raumhalt, kristallisiert sich ein rotes Produkt mit. Schmp. 82,5° und mit einer Ausb. von 0,25 g (50,5°₀).

IR (KBr) 3405 (OH), 2975 (CH, arom)., 1712 (CO), 1620 cm^{-1}.

NMR ($CDCl_3$) δ, 1,14 (t, 6H, $2CH_3$), 2,72 (q, 6H, 3CH), 3,81 (s, 1H, CH), 4,20 (s, 3H, OH, OCH_2), 5,75 (s, 1H, C-3), 7,20 — 8,05 (m, 4H, arom.).

Analyse: Berechnet an $C_{16}H_{21}O_4N$: C, 65,96; H, 7,26; N, 4,81.
Befund: C, 65,94; H, 7,23; N, 4,96.

4-(2-Hydroxy-3-(N-propylaminopropoxy)cumarin (VIII b)

Zur Lösung von 0,80 g (0,0027 Mol) 4-(2-Hydroxy-3-brompropoxy)cumarin in 20 ml Äthanol, fügt man 1 ml Propylamin bei und erwärmt sie 1 Stunde unter Rückfluß. Mit der Verdampfung zu einem kleinen Volumen, unter Vakuum, wurden 0,55 g (73,5%) lichtgelber Kristalle mit Schmp. 132 — 4° erhalten.

IR (KBr) 3375, 3280 (OH, NH), 1670 (CO), 1612 cm^{-1}.

NMR ($CDCl_3$) δ, 0,90 (t, 2H, CH_3), 1,41 (m, 4H, CH_2), 3,24 (m, 4H), 3,80 (s, 2H, OCH_2), 6,15 (s, 1H, C — 3), 6,80 — 7,50 (m, 4H, arom.).

Analyse: Berechnet an $C_{15}H_{19}O_4N$: C, 64,97; H, 6,91; N, 5,05.
Befund: C, 65,26; H, 7,08; N, 5,32.

ИЗВОД

СИНТЕЗА 4-(2-ХИДРОКСИ-3-АЛКИЛАМИНОПРОПОКСИ)КУМАРИНА

М. КУЛЕШ, М. ТРКОВНИК и И. ТАБАКОВИЋ

Лабораторија за органску хемију и биохемију, Технолошки факултет, Универзитет „Буро Пуцар Стари", 78000 Бања Лука

Синтетизирани су 4-(2-хидрокси-3-алкиламинопропокси)кумарини са потенцијалним блокаторским дјеловањем на β-адренергичне рецепторе: О-алкилирањем 4-хидроксикумарина са епибромхидрином, адицијом HCl или HBr на епоксидну групу и кондензацијом са различитим аминима.

(Примљено 9. априла 1981)

Digitized by Google

LITERATURVERZEICHNIS

1. F. M. Lasse Koskenniska, *Kemia-Kemi*, **5**, 186 (1978)
2. D. Hartley, D. Jack, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **28**, 173 (1978)
3. E. J. Ariens, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **139**, 606 (1967)
4. J. H. Biel, B. K. B. Lum, *Arzneimittel Forsch.*, **10**, 46 (1966)
5. Y. Sato Y. Kobayashi, T. Nagasaki, T. Oshima, S. Kumukara, K. Nakayama, H. Koike, H. Takagi, *Chem. Pharm. Bull.*, **20**, 905 (1972)
6. E. Renk, W. Stoll, *Progr. Drug Res.*, **11**, 226 (1968)
7. Kh. A. Kuznetsova, „*Prirodniye kumariny i furokumariny*", Nauka, Leningrad 1967, S. 68
8. M. Trkovnik, N. Živković, M. Kuleš, R. Đurđić, *Org. Preparat. Proc. Internat.*, **10**, 215 (1978)
9. M. Trkovnik, R. Đudić, I. Tabaković, M. Kuleš, *Ibid.*, (1981) in press.

Digitized by Google

LITERATURVERZEICHNIS

1. *M. Lang-Kobernitzka, Arzneim.-Forsch.* **5**, 150 (1955).
2. *D. Hardy, J. Appl. Chem. Biotechnol.* **28**, 173 (1978).
3. *E. L. Ahern, Ann. N. Y. Acad. Sci.* **139**, 600 (1967).
4. *H. Bick, R. K. B. Lunn, Arzneimittel-Forsch.* **10**, 46 (1960).
5. *T. Sato, Y. Kobayashi, T. Nagasaki, T. Oshima, S. Kumakura, K. Nakamura, H. Kobe, H. Takagi, Chem. Pharm. Bull.* **20**, 905 (1972).
6. *E. Rost, W. Stoll, Progr. Drug Res.* **11**, 220 (1968).
7. *Kh. A. Kurgasov, „Problemy khimii i farmakologii", Minsk, Leningrad 1967, S. 68.*
8. *M. Tikovnik, N. Zivkovic, M. Kulic, R. Durdic, Org. Preparat. Proc. Internat.* **10**, 215 (1978).
9. *M. Tikovnik, R. Durdic, I. Tabakovic, M. Kulic, Arch. Pharm.* 1981 – in Press.

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (10) 545—550 (1981)

GHDB-768 547.391.1

Original scientific paper

SYNTHESIS OF SOME SUBSTITUTED 3-(2-THIENYL)-ACRYLOYLAMINO ACID DERIVATIVES

A. M. EL-NAGGAR, M. N. ABOUL-ENEIN and A. A. MAKHLOUF

Chemistry Department, Faculty of Science, Qatar University, P.O. Box 2713, Doha, Qatar

and

Chemistry Department, Faculty of Science, Al-Azhar University, Nasr-City, Cairo, Egypt, A. R. Egypt

(Received 21 February 1981)

Synthesis of a series of 3-(2-thienyl)acryloyl-amino acid methyl esters (IV—XI), 3-(5-bromo-2-thienyl)-acryloylamino acid methyl esters (XII—XIX), 3-(5-nitro-2-thienyl)acryloylamino acid methyl esters (XX—XXVII) and some of their corresponding hydrazides (XXVIII—XL) and dipeptide methyl esters (XLI—XLVII) is described. Compounds XIV, XVII, XX—XXII, XXIV, XXVI, XXVII, XXIX, XXXVIII, XL, XLVI and XLVII are found to be active against a number of microorganisms.

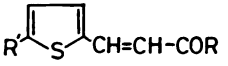
Earlier investigations have shown that various 3-(5-nitro-2-thienyl)acrolein, 2-bromo-3-(5-nitro-thienyl)acrolein, the hydrazides of substituted thiophene carboxylic acids and thienylpropionic acids exhibit powerful antispasmodic, antibacterial, antitubercular and antihistaminic properties[1—9]. Moreover, the isomeric 3-(2-furyl)acryloylamino acid derivatives have been reported to be active against several microorganisms[10]. This prompted us to synthesize some novel 3-(2-thienyl)-acryloyl-, 3-(5-bromo-2-thienyl)acryloyl- and 3-(5-nitro-2-thienyl)acryloyl-amino acid methyl esters, hydrazides and some dipeptide methyl ester derivatives (IV—XLVII) for their biological evaluation.

Condensation of 3-(2-thienyl)acryloyl chloride (I)[1,11] or 3-(5-bromo-2-thienyl)-acryloyl chloride (II)[12] or 3-(5-nitro-2-thienyl)acryloyl chloride (III)[2,13] with the appropriate amino acid methyl ester hydrochloride (1 : 1.2 mol) in methylene chloride-triethylamine medium afforded the desired 3-(2-thienyl)acryloylamino acid methyl esters (IV—XI), 3-(5-bromo-2-thienyl)-acryloylamino acid methyl esters (XII—XIX) and 3-(5-nitro-2-thienyl)acryloylamino acid methyl esters (XX—XXVII) respectively. The time required for completion of the reaction (3—4 h) was monitored by TLC. Synthesis of the Tyr-derivatives did not require the prior protection of the side chain hydroxyl group and no side reactions were observed. Most of the products (IV—XXVII) were easily isolated, purified, recrystallized and obtained in 64—96% yields. Complete acid hydrolysis of V or XIII or XXI for 24 h afforded alanine.

The ir spectrum of 3-(5-nitro-2-thienyl)acryloyl-Gly-OMe (XX) in KBr showed characteristic bands at 3350, 3080 (NH); 1750 (>C=O); 1640, 1560,

Digitized by Google

1360 (amide I, II & III); 1760, 1480, 1360, 1050 (—$COOCH_3$); 2980, 1510, 1445, 1330, 1050, 915, 830 and 790 cm^{-1} (thiophene and amino acid moieties) thereby confirming the structure of (XX). The uv spectrum of (XX) in ethanol showed the expected absorption maxima of the thiophene residue at λ_{max} (log ε): 318 nm (4.29) and 209 nm (4.12). The ir and uv spectra of all other compounds (IV—XXVII) showed analogous bands confirming their structures.



(Compounds IV-XLVII)

Hydrazinolysis of the methyl esters (IV—XIX) gave the corresponding hydrazides (XXVIII—XL) as crystalline solids which gave the positive benzidine and silver nitrate reactions. The products were purified by repeated recrystallizations and obtained in 78—91% yields. Attempts for hydrazinolysis of 3-(5-nitro-2-thienyl)acryloylamino acid methyl esters (XX—XXVII) in methanol, ethanol, dioxane or DMF were fruitless. During such reactions several by-products were obtained and the desired hydrazides were isolated in very poor (5—10%) yields.

3-(2-Thienyl)acryloyldipeptide methyl esters (XLI—XLIV), and 3-(5-bromo-2-thienyl)acryloyldipeptide methyl esters (XLV—XLVII) were prepared via the azide method. The hydrazide (XXVIII—XL) was converted into the corresponding azide which on coupling with amino acid methyl esters furnished the dipeptides (XLI—XLVII), which were isolated and purified in the usual manner[14]. Structures of (XLI—XLII) were assigned on the basis of elemental analysis, chromatographic studies, spot tests and the ir and uv spectra.

Biological screening results

The antimicrobial activity of compounds (IV—XLVII) was tested using the hole plate method and filter paper disc method[15–18] and the results compared with the activity of the starting acids of (I—III). 3-(5-Nitro-2-thienyl)acryloyl-Gly-OMe (XX) and the corresponding -DL-Ala-OMe (XXI), -β-Ala-OMe (XXII), -L-Leu-OMe (XXIV), -DL-Phe-OMe (XXV) and -Ach-OMe (XXVII) derivatives and 3-(5-bromo-2-thienyl)acryloyl-β-Ala-OMe (XIV) were found to possess high antimicrobial activities against *Bacillus substilis*, *Bacillus mycoids* and *Bacillus cereus*, while inactive against *Escherichia coli*, *Salmonella typhosa* and *Penicillium chrysogenum*. 3-(5-Bromo-2-thienyl)acryloyl-DL-Phe-GLy-ONe (XLVI) and the corresponding -DL-Phe-DL-Ala-OMe (XLVII) derivative showed antimicrobial activity against *Bacillus subtilis*, however inactive against the remaining microorganisms. 3-(5-Bromo-2-thienyl)acryloyl-DL-Phe-OMe (XVII) and the corresponding -DL-Phe-N_2H_3 (XXXIX) and -L-Tyr-N_2H_3 (XL) derivatives inhibited the growth of *Bacillus mycoids* only and did not inhibit the growth of *Bacillus cereus*, *Salmonella typhosa*, *Escherichia coli* and *Penicillium chrysogenum*. 3-(5-Bromo-2-thienyl)acryloyl-L-Leu-N_2H_3 (XXXVIII) was found to be highly active against *Bacillus cereus* only. 3-(5-Nitro-2-thienyl)acryloyl-L-Tyr-OMe (XXVI) was found to be active against *Penicillium chrysogenum* but inactive against other microorganisms. 3-(5-Nitro-2-thienyl)acryloyl-Ach-OMe (XXVII) was found to possess high antifungal activity.

Digitized by Google

TABLE I. Physical data of various 3-(2-thienyl)acryloyl-, 3-(5-bromo-2-thienyl)acryloyl- and 3-(5-nitro-2-thienyl)acryloylamino acid methyl esters, hydrazides and dipeptide derivatives (IV - XLVII)

Compd. No.	-R	R'-	Yield (%)	m.p. °C	R_f (TLC)	$[\alpha]_D^{20}$ *)	Molecular formula	Elemental analysis, % Calc. C	Calc. H	Calc. N	Found C	Found H	Found N
IV	-Gly-OMe	H	88	111-113	0.77	———	$C_{10}H_{11}NO_3S$	53.31	4.92	6.21	53.33	5.02	6.26
V	-DL-Ala-OMe	H	82	106-108	0.82	———	$C_{11}H_{13}NO_3S$	55.21	5.47	5.85	55.24	5.50	5.89
VI	-β-Ala-OMe	H	71	70-72	0.76	———	$C_{11}H_{13}NO_3S$	55.21	5.47	5.85	55.29	5.48	5.98
VII	-L-Val-OMe	H	72	130-132	0.78	-25 (c, 4, A)	$C_{13}H_{17}NO_3S$	58.40	6.40	5.23	58.43	6.46	5.28
VIII	-L-Leu-OMe	H	86	117-119	0.83	-7.5 (c, 0.4, A)	$C_{14}H_{19}NO_3S$	59.70	6.80	4.97	59.78	6.76	4.99
IX	-DL-Phe-OMe	H	90	141-143	0.82	———	$C_{17}H_{17}NO_3S$	64.73	5.43	4.44	64.75	5.50	4.49
X	-L-Tyr-OMe	H	72	98-100	0.71	-12.5 (c, 0.4 B)	$C_{17}H_{17}NO_4S$	61.61	5.17	4.22	61.69	5.18	4.20
XI	-Aoh-OMe **)	H	96	148-150	0.83	———	$C_{15}H_{19}NO_3S$	61.40	6.52	4.77	61.59	6.54	4.79
XII	-Gly-OMe	Br	80	108-110	0.83	———	$C_{10}H_{10}NO_3SBr$	39.48	3.31	4.60	39.49	3.32	4.69
XIII	-DL-Ala-OMe	Br	88	121-123	0.85	———	$C_{11}H_{12}NO_3SBr$	41.51	3.80	4.40	41.69	3.87	4.57
XIV	-β-Ala-OMe	Br	78	83-85	0.78	———	$C_{11}H_{12}NO_3SBr$	41.51	3.80	4.40	41.78	3.89	4.45
XV	-L-Val-OMe	Br	87	Hygroscop.	0.80	-19.5 (c, 2 B)	$C_{13}H_{18}NO_4SBr$	42.85	4.94	3.84	42.97	4.99	3.85
XVI	-L-Leu-OMe	Br	80	94-96	0,84	-4.9 (c, 0.6 B)	$C_{14}H_{18}NO_3SBr$	46.67	5.03	3.88	46.68	5.08	3.89
XVII	-DL-Phe-OMe	Br	94	140-142	0.86	———	$C_{17}H_{16}NO_3SBr$	51.78	4.09	3.55	52.15	4.12	3.56
XVIII	-L-Tyr-OMe	Br	67	133-135	0.80	-15 (c, 0.2 B)	$C_{17}H_{16}NO_4SBr$	49.76	3.93	3.41	50.10	4.02	3.45
XIX	-Aoh-OMe	Br	82	116-118	0.77	———	$C_{15}H_{18}NO_3SBr$	48.39	4.87	3.76	48.40	4.99	3.79
XX	-Gly-OMe	NO_2	61	171-173	0.83	———	$C_{10}H_{10}N_2O_5S$	44.43	3.72	10.36	44.49	3.73	10.38
XXI	-DL-Ala-OMe	NO_2	76	161-163	0.82	———	$C_{11}H_{12}N_2O_5S$	46.47	4.25	9.85	46.52	4.29	9.88
XXII	-β-Ala-OMe	NO_2	71	112-114	0.75	———	$C_{11}H_{12}N_2O_5S$	46.47	4.25	9.85	46.49	4.30	9.98
XXIII	-L-Val-OMe	NO_2	62	Hygroscop.	0.60	-22 (c, 0.6 B)	$C_{13}H_{18}N_2O_6S$	47.27	5.45	8.48	47.53	5.62	8.69
XXIV	-L-Leu-OMe	NO_2	79	107-109	0.78	-33 (c, 0.3 B)	$C_{14}H_{18}N_2O_5S$	51.51	5.56	8.58	51.60	5.58	8.54
XXV	-DL-Phe-OMe	NO_2	77	129-131	0.89	———	$C_{17}H_{16}N_2O_5S$	56.65	4.47	7.78	56.80	4.49	7.90
XXVI	-L-Tyr-OMe	NO_2	64	181-183	0.85	-16 (c, 0.6 C)	$C_{17}H_{16}N_2O_6S$	54.24	4.28	7.44	54.29	4.35	7.64
XXVII	-Aoh-OMe	NO_2	82	154-156	0.75	———	$C_{15}H_{18}N_2O_5S$	53.23	5.36	8.27	53.28	5.38	8.32

Digitized by Google

Table I, continued

XXVIII	-Gly-N_2H_3	H	84	209-211	0.72	——	$C_9H_{11}N_5O_2S$	47.98	4.92	18.65	48.02	4.93	18.66
XXIX	-DL-Ala-N_2H_3	H	85	147-149	0.65	——	$C_{10}H_{13}N_5O_2S$	50.18	5.47	17.56	50.22	5.49	17.63
XXX	-β-Ala-N_2H_3	H	89	159-161	0.66	——	$C_{10}H_{13}N_5O_2S$	50.18	5.47	17.56	50.18	5.53	17.76
XXXI	-L-Val-N_2H_3	H	83	213-215	0.81	-7.5 (c, 0.4 C)	$C_{12}H_{17}N_5O_2S$	53.90	6.42	15.71	53.89	6.39	15.76
XXXII	-L-Leu-N_2H_3	H	76	140-142	0.85	+15 (c, 0.4 B)	$C_{13}H_{19}N_5O_2S$	55.48	6.80	14.93	55.49	6.87	14.99
XXXIII	-DL-Phe-N_2H_3	H	89	177-179	0.80	——	$C_{16}H_{17}N_5O_2S$	60.92	5.43	13.32	60.88	5.43	13.39.
XXXIV	-L-Tyr-N_2H_3	H	91	240-242	0.82	-18 (c, 0.6 C)	$C_{16}H_{17}N_5O_3S$	57.98	5.17	12.68	57.99	5.19	12.70
XXXV	-Gly-N_2H_3	Br	88	227-229	0.83	——	$C_9H_{10}N_5O_2SBr$	35.53	3.31	13.81	35.51	3.32	13.97
XXXVI	-DL-Ala-N_2H_3	Br	82	151-153	0.70	——	$C_{10}H_{12}N_5O_2SBr$	37.74	3.80	13.21	37.76	3.82	13.18
XXXVII	-β-Ala-N_2H_3	Br	85	240-242	0.81	——	$C_{10}H_{12}N_5O_2SBr$	37.74	3.80	13.21	37.86	3.89	13.27
XXXVIII	-L-Leu-N_2H_3	Br	78	145-147	0.84	-23 (c, 0.3 B)	$C_{13}H_{18}N_5O_2SBr$	43.33	5.03	11.66	43.39	5.05	11.69
XXXIX	-DL-Phe-N_2H_3	Br	93	190-192	0.86	——	$C_{16}H_{16}N_5O_2SBr$	48.73	4.09	10.65	48.76	4.12	10.73
XL	-L-Tyr-N_2H_3	Br	91	236-238	0.88	+43 (c, 0.7 C)	$C_{16}H_{16}N_5O_3SBr$	46.83	3.93	10.24	46.97	3.99	10.28
XLI	-Gly-DL-Phe-OMe	H	73	164-166	0.78	——	$C_{19}H_{20}N_2O_4S$	61.27	5.41	7.52	61.30	5.43	7.54
XLII	-Gly-L-Tyr-OMe	H	69	187-189	0.69	-28 (c, 0.3 C)	$C_{19}H_{20}N_2O_5S$	58.74	5.19	7.21	58.75	5.20	7.22
XLIII	-DL-Phe-Gly-OMe	H	70	204-206	0.78	——	$C_{19}H_{20}N_2O_4S$	61.27	5.41	7.52	61.29	5.46	7.59
XLIV	-L-Tyr-Gly-OMe	H	71	169-171	0.75	+5.5 (c, 0.3 C)	$C_{19}H_{20}N_2O_5S$	58.74	5.19	7.21	58.78	5.22	7.29
XLV	-Gly-DL-Phe-OMe	Br	73	115-117	0.73	——	$C_{19}H_{19}N_2O_4SBr$	50.55	4.24	6.20	50.62	4.33	6.18
XLVI	-DL-Phe-Gly-OMe	Br	76	163-165	0.82	——	$C_{19}H_{19}N_2O_4SBr$	50.55	4.24	6.20	50.59	4.25	6.22
XLVII	-DL-Phe-DL-Ala-OMe	Br	68	183-185	0.77	——	$C_{20}H_{21}N_2O_4SBr$	51.61	4.54	6.02	51.65	4.59	6.03

*) $[\alpha]_D^{20}$ were measured in the solvents : (A) = methanol; (B) = methylene chloride; (C) = DMF.

**) Ach = Aminocyclohexane-1-carboxylic acid residue.

Digitized by Google

The present investigation revealed that introduction of 3-(5-nitro-2-thienyl)-acryloyl- or 3-(5-bromo-2-thienyl)acryloyl-residues in combination with L-leucine, DL-phenylalanine, L-tyrosine, DL- or β-alanine and glycine and their esters and hydrazides gave amino acids and some dipeptide derivatives of very high and specific biological properties. Other pharmacological studies are in progress.

EXPERIMENTAL

TLC was performed on silica gel using *n*-butanol-pyridine-acetic acid-water (30 : 20 : 6 : 24) as the solvent. *o*-Tolidine, benzidine, ninhydrin, silver nitrate and hydroxamate reactions were used for visualizing the spots. Optical rotations were measured using a Carl Zeiss polarimeter, 1 dm tube, using the solvents: (A) = methanol; (B) = methylene chloride; (C) = DMF (cf. Table I). The uv spectra were measured with a Unicam SP 8000 Spectrophotometer and the ir spectra with a Unicam SP 1200.

3-(2-Thienyl)acryloyl chloride (I), α-(5-bromo-2-thienyl)-acryloyl chloride (II) and 3-(5-nitro--2-thienyl)acryloyl chloride (III) were prepared according to the procedures described in the literature[1,8, 11–13].

General procedure for synthesis of 3-(2-thienyl)acryloylamino acid methyl esters (IV—XI), 3-(5--bromo-2-thienyl)acryloylamino acid methyl esters (XII—XIX) and 3-(5-nitro-2-thienyl)-acryloyl-amino acid mehyl esters (XX—XXVII)

3-(2-Thienyl)acryloyl chloride (I, 1.72 g, 0.01 mol) or 3-(5-bromo-2-thienyl)acryloyl chloride (II, 2.51 g, 0.01 mol) or 3-(5-nitro-2-thienyl)acrylcyl chloride (III, 2.17 g, 0.01 mol) dissolved in anhydrous methylene chloride (40 ml) was added dropwise to a solution of the amino acid methyl ester hydrochloride (0.012 mol) or aminocyclohexane-1-carboxylic acid (Ach) methyl ester[19] (0.012 mol) in methylene chloride (85 ml) containing triethylamine (4 ml). The reaction mixture was shaken for 30 min at room temperature and then refluxed for 3 h, cooled to 0° and $Et_3N \cdot HCl$ filtered off and (30 ml) methylene chloride added. The mixture was washed with HCl (5%), H_2O, $NaHCO_3$ (5%), H_2O and dried (Na_2SO_4). The solvent was removed in vacuo and the residual material recrystallized from *n*-hexane, benzene, ethanol, pet. ether or their mixtures. The products (IV—XXVII) were chromatographically homogeneous (detection with benzidine and *o*-tolidine) and had positive hydroxamate reactions.

General procedure for synthesis of 3-(2-thienyl)acryloylamino acid hydrazides (XXVIII—XXXIV) and 3-(5-bromo-2-thienyl)acryloyl amino acid hydrazides (XXXV—XL)

Each of the methyl ester derivatives (IV—XIX, 0.01 mol) was dissolved in methanol (100 ml) and hydrazine hydrate (85%, 2.5 ml, 0.05 mol) added. The reaction mixture was stirred for 2 h and left 24 h at 20°. The solvent was removed in vacuo, methanol added and re-evaporated several times and the product recrystallized from methanol or ethanol-water. The products (XXVIII–XL) were chromatographically homogeneous (detection with *o*-tolidine and benzidine) and gave positive silver nitrate reaction.

General procedure for synthesis of the dipeptide methyl esters (XLI—XLVII)

The amino acid hydrazide (XXVIII—XL, 0.006 mol) was dissolved in a mixture of acetic acid (8 ml), 5 mol/dm³ HCl (4 ml) and water (30 ml) and the mixture cooled to −5°. Sodium nitrite (0.53 g, 0.0075 mol) solution in water (3 ml) was cooled to 0° and added in one portion to the cooled hydrazide solution. The mixture was shaken for 5 min at 0° and the azide extracted with cold ethyl acetate (80 ml). The ethyl acetate layer was kept cold (0°) while washing with H_2O, $NaHCO_3$ (3%), and water and quickly dried (Na_2SO_4). The amino acid methyl ester hydrochloride (0.01 mol) was dissolved in ethyl acetate (30 ml) containing triethylamine (1 ml) and the mixture shaken for 20 min at 20° and cooled to −5°. The above cooled, dried solution of the azide was added to the dry, cold ethyl acetate solution of the amino acid methyl ester. The reaction mixture was allowed to stand for 24 h at 0° and 24 h at 20°, washed with 0.5mol/dm³ HCl, H_2O, $NaHCO_3$ (5%), H_2O and dried (Na_2SO_4). The solvent was evaporated in vacuo and the residual material recrystallized from ethanol, methanol, benzene, petroleum ether or their mixtures. The dipeptides (XLI—XLVII) were chromatographically homogeneous (detection with *o*-tolidine and benzidine) and gave positive hydroxamate reaction.

Digitized by Google

ИЗВОД

СИНТЕЗЕ НЕКИХ СУПСТИТУИСАНИХ ДЕРИВАТА 3-(2-ТИЕНИЛ)АКРИЛОИЛ-АМИНОКИСЕЛИНЕ

A. M. EL-NAGGAR, M. N. ABOUL-ENEIN и A. A. MAKHLOUF

Хемијски одсек Природно-математичког факултета, Универзитет у Катару, Доха, Катар, и Хемијски одсек Природно-математичког факултета, Универзитет Ал-Азхар, Каиро, Египат

Описана је синтеза низа метил-естара 3-(2-тиенил)акрилоил-аминокиселине (IV — XI), 3-(5-бром-2-тиенил)акрилоил-аминокиселине (XII — XIX), 3-(5-нитро-2-тиенил)акрилоил-аминокиселине (XX — XXVII) као и неки од њихових хидразида (XXVIII — XL) и дипептидних метил-естара (XLI — XLVII). Код једињења XIV, XVII, XX — XXII, XXIV, XXVI, XXVII, XXIX, XXXVIII, XL, XLVI и XLVII запажена је активност против низа микроорганизама.

(Примљено 21. фебруара 1981)

REFERENCES

1. W. J. King, F. F. Nord, *J. Org. Chem.*, **14**, 405 (1949)
2. P. Fourani, P. J. Chan, *Bull. Soc. Chim. France*, 479 (1963); [*Chem. Abstrs*, **59**, 1569 (1963)]
3. M. Keskin, R. E. Miller, F. F. Nord, *J. Org. Chem.*, **16**, 199 (1951); **16**, 1333 (1951)
4. E. Guddal, N. A. Sorensen, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1185 (1959)
5. F. F. Blike, „*Thiophene and its Derivatives*", in H. D. Hartough (ed.), Interscience, New York 1952, p. 29
6. W. L. Nobles, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6675 (1955).
7. N. P. Buu-hio, N. D. Xuong, R. Royer, *J. Chem. Soc.*, 1538 (1953); 547 (1953)
8. S. Ercoli, M. Huper, R. Lewis, *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, **93**, 210 (1948)
9. F. F. Blike, B. Leonard, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1934 (1946); **66**, 1645 (1944)
10. A. M. El-Naggar, F. S. M. Ahmed, M. A. El-Gazzar, *Egypt J. Chem.*, **22**, 118 (1979)
11. L. M. Long, A. C. Miller, U.S. 2,632,010, Mar. 17, 1953 [*Chem. Abstrs*, **48**, 2116e (1954)]
12. R. E. Miller, F. F. Nord, *J. Org. Chem.*, **15**, 89 (1950)
13. J. Tirouflet, P. Fourani, *Compt. Rend.*, **243**, 61 (1956) [*Chem. Abstrs*, **51**, 27276b (1957)]
14. A. M. El-Naggar, *Indian J. Chem.*, **9**, 1326 (1971)
15. H. J. Carlson, *J. Bact.*, **55**, 607 (1948)
16. J. G. Vincent, H. W. Vincent, *Pract. Exptl. Biol.*, **55**, 162 (1944)
17. J. A. Epstein, *Lab. Clin. Med.*, **29**, 319 (1944)
18. G. W. Irving, *J. Bact.*, **52**, 10 (1946)
19. L. Cocker, M. Petess, *J. Chem. Soc.*, 1390 (1931).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (10) 551—557 (1981)

GHDB-769

547.272/.28:536.722

Original scientific paper

CORRELATION OF EXCESS ENTHALPIES OF MIXING OF HEXANE, BENZENE AND TETRACHLOROMETHANE WITH DIALKYL ETHERS

ZOJA E. ILIĆ and ZORAN B. MAKSIMOVIĆ

Chemical Dynamics Laboratory, The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, YU-11001 Belgrade

(Received 17 June 1981)

Partial molar excess enthalpies of mixing at infinite dilution at 298.15 K and atmospheric pressure are reported for mixtures of dialkyl ethers (diethyl ether, di-*n*-propyl ether, di-*n*-butyl ether, di-*n*-amyl ether and di-*n*-hexyl ether) with hexane, benzene and tetrachloromethane. Experimental results are interpreted in terms of molecular surface interaction in the zeroth approximation. The excess enthalpies can be reasonably well correlated with formulas consisting of simple groups.

Thermodynamic excess functions of organic liquid mixtures depend on the chemical nature, size and shape of the constituent molecules. For molecules of dissimilar molecular nature but nearly of the same size and shape, the differences in force fields produce the main contribution to the thermodynamic excess functions. Since it is practically impossible to predict quantitatively the chemical contribution, one has to adjust a set of parameters for each binary system in order to describe the properties of organic mixtures. The number of parameters required to describe the properties of a given class of mixtures increases sharply with the number of the segment types involved.

We have measured the partial molar excess enthalpies at infinite dilution and the experimental data are interpreted in terms of surface interchange enthalpies by using equations derived from lattice theory in the quasi-chemical approximation.

EXPERIMENTAL

A calorimeter used for measurements of partial molar excess enthalpies at infinite dilution and the experimental procedure have been described elsewhere[1]. The calorimeter is capable of measuring positive and negative molar enthalpies at infinite dilution of liquid mixtures. The partial molar enthalpies at infinite dilution, $H^{E,\infty}$ for x_1 between 2×10^{-4} and 8×10^{-4}, for all systems were averaged, over eight determinations, and the standard deviations were calculated using the same form as that already explained.

The working of the calorimeter was checked by measuring the partial molar enthalpies of mixing of benzene + tetrachloromethane at 298.15 K. The enthalpy of mixing of these systems agreed within 5 per cent with the acepted literature values[2].

Dialkyl ethers were „reagent grade" chemicals. They were passed over activated alumina to remove small amounts of peroxide which had accumulated, and then distilled under reduced pressure.

Digitized by Google

The benzene, hexane and tetrachloromethane were obtained from Merck (reagent grade).

The purity of the components was checked by gas chromatography and density measurements. The purity was estimated to be 99.8 mole per cent or better.

The water content of the components was determined by Karl Fischer titration and it was found that the purified compounds contained less than 0.01 per cent of water. It is essential that the components are anhydrous in view of the fact[3] that even small concentrations of water in either of the components could have a significant effect on the relatively small heat effect recorded in this study.

RESULTS AND DISCUSSION

The partial molar enthalpies of mixing at infinite dilution for the systems: dialkyl ethers + hexane, + benzene, and + tetrachloromethane all at 298.15 K are summarized in Table I.

TABLE I. Experimental partial molar enthalpy of mixing at infinite dilution.

1	Solute	$H_1^{E,\infty}$ kJ mol^{-1}		
		+ n-hexane	+ benzene	+ tetrachloromethane
E_1	$(CH_3CH_2)_2O$	1.190±0.050	0.335±0.030	-1.925±0.095
E_2	$[CH_3(CH_2)_2]_2O$	0.880±0.040	0.960±0.080	-1.800±0.080
E_3	$[CH_3(CH_2)_3]_2O$	0.690±0.030	2.145±0.110	-1.675±0.080
E_4	$[CH_3(CH_2)_4]_2O$	0.575±0.020	3.475±0.150	-1.570±0.060
E_5	$[CH_3(CH_2)_5]_2O$	0.488±0.000	4.780±0.220	-0.985±0.050

We have attempted to interpret our results in terms of molecular surface interaction using the zeroth approximation of the theory formulated by Kehiaian *et al.*[4]

The excess enthalpy of mixing per mole of mixture is defined as

$$H^E = q_1 q_2 \frac{x_1 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} h_{12} \tag{1}$$

where x is the mole fraction of the components 1 and 2, q the total surface area of the molecular species 1 and 2, and h_{12} is the molecular interaction parameter given as a function of the etheric coverage α_{1c} by the parabolic equations:

$$h_{12} = \alpha_{1c}^2 h_{ac} \tag{2}$$

or

$$h_{12} = (1-\alpha_{1c})\, h_{ab} - \alpha_{1c}(1-\alpha_{1c})\, h_{ac} + \alpha_{1c} h_{bc}. \tag{3}$$

In eqs (2) and (3) $h_{a,b,c}$ is the molar interchange enthalpy per conventional unit area for contacts between surfaces of the types considered. Three kinds of

Digitized by Google

surfaces will be considered for the molecules in binary mixtures studied in this work, namely, aliphatic (CH_3, CH_2)=a, aromatic or CCl_4(C_6H_6, CCl_4)=b, and etheric (-O-)=c.

Our direct calorimetric data are expressed as partial molar excess enthalpies at infinite dilution, $H_1^{E,\infty}$, and general formulas derived from eqs (1), (2) and (3) are:

$$H_1^{E,\infty} = q_1 \alpha_{1c}^2 h_{ac} \tag{4}$$

$$H_1^{E,\infty} = q_1 (1-\alpha_{1c}) h_{ab} - \alpha_{1c} (1-\alpha_{1c}) h_{ac} + \alpha_{1c} h_{bc}. \tag{5}$$

Note that the sum of all molecular coverages for any given molecule is equal to unity: $\alpha_a+\alpha_b+\alpha_c=1$.

In order to account for the consitution of organic molecules realistically, Kehiaian *et al.*[4] considered them as ensembles of identifiable structural units corresponding to the main chemical groups. According to the method developed by Bondi[5,6], each atom is considered to be spherical and the surface A_G of a given group G, composed of various atoms, are calculated on the basis of the geometry of bonded atoms with interpenetrating surfaces. The fraction of surface left for a possible contact is calculated from the covalent radii and the Van der Waals radii[6]. As surface unit, the surface of methane, CH_4, was arbitrarily chosen.

The geometrical parameters, i.e. the relative group increments, q_G, concerned in this study are given in Table II.

TABLE II. Relative group increments for molecular areas $q_G = A_G/A_{CH_4}$, calculated by Bondi's method [5] ($A_{CH_4} = 2.90.10^5$ $m^2 mol^{-1}$).

Group	CH_4	CH_3	$-CH_2-$	a-O-a
q_G	1.00000	0.73103	0.46552	0.20690

a: aliphatic chain.

TABLE III. Total surfaces q_i and molecular surface fractions α_{si} calculated from the relative group increments q_G given in TABLE II.

Aliphatic ethers			
i	Formula	q_1	α_{1c}
E_1	$(CH_3CH_2)_2O$	2.6000	0.0796
E_2	$[CH_3(CH_2)_2]_2O$	3.5310	0.0586
E_3	$[CH_3(CH_2)_3]_2O$	4.4621	0.0464
E_4	$[CH_3(CH_2)_4]_2O$	5.3931	0.0384
E_5	$[CH_3(CH_2)_5]_2O$	6.3241	0.0327

Solvent	
Molecule	q_2
n-hexane (α_{ai}=1)	3.5241
benzene (α_{bi}=1)	2.0724
tetrachloromethane (α_{bi}=1)	2.4966

Digitized by Google

The total surface q_1, and the areas q_{s1} were calculated additively using the corresponding group increments. The molecular surface fractions α_{s1} were calculated as $\alpha_{s1}=q_{s1}/q_1$. The values of q_1 and α_{s1} for all molecules investigated in this paper are given in Table III.

The values adopted for aliphatic/aromatic and aliphatic/CCl_4 interchange enthalpies, $h_{ab}=1.397$ and $0.470\ kJ\ mol^{-1}$, ($T=298.15\ K$) have been deduced by Mayer *et al.*[7], respectively.

The unknown quantities of interchange enthalpies were calculated from eqs. (4) and (5) using the molecular parameters listed in Table II and the partial molar excess enthalpies at infinite dilution listed in Table I.

A series of interchange enthalpies obtained by the given treatment, together with the reported literature values are summarized in Table IV.

Kehiaian *et al.*[4] gave the average values of the interchange enthalpy parameters as

$$C_{2,st}=h_{st}/RT^0 \qquad (T^0=298.15\ K)$$

for each pair of binary contact (st). The experimental molar excess enthalpies which have served for adjusting the parameters $C_{2,st}$ are as follows:

contact a, c: H^E of several *n*-ether+*n*-alkane mixtures

contact b, c: H^E of di-*n*-propyl ether + benzene and 1,2-dimethoxy ethane+ +benzene

contact b, c: H^E of ether + CCl_4 mixtures.

There is a reasonable agreement between our results and the published data.

TABLE IV. Average interchange enthalpies at 298.15 K.

	h_{ac}/kJ mol^{-1}	h_{bc}/kJ mol^{-1}	h_{bc}/kJ mol^{-1}
i	+ n-hexane	+ benzene	+ tetrachloromethane
E_1	72.050	51.850	51.655
E_2	72.575	50.110	51.665
E_3	72.825	50.440	51.045
E_4	72.080	50.070	50.025
E_5	72.135	51.560	51.121
DAE_{ar}	72.333±0.348	50.806±0.839	51.102±0.668
DAE	71.985[4]	50.690[4]	52.204[4]

We have also calculated the excess enthalpies of mixing of dialkyl ethers with hexane, benzene and tetrachloromethane using eqs (1), (2) and (3). The results are shown in Figs 1—3 as a plot of excess enthalpy per mole of mixtures, H^E, against x, the mole fraction of solvates at 0.1 mole fraction interval.

Digitized by Google

The calculated H^E values are generally in good agreement with the corresponding experimental data, much better for the system DAE-benzene then for DAE-CCl_4. The greatest deviation has been obtained for the system di-*n*-amyl ether + tetrachloroethane (about 30%, see Table I, ref. 8).

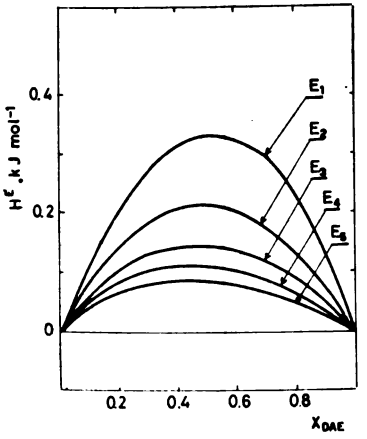


Fig. 1. Molar excess enthalpies of di-*n*-alkyl ether + hexane as a function of the mole fraction of di-*n*-alkyl ether. The curves were calculated from eq. (1).

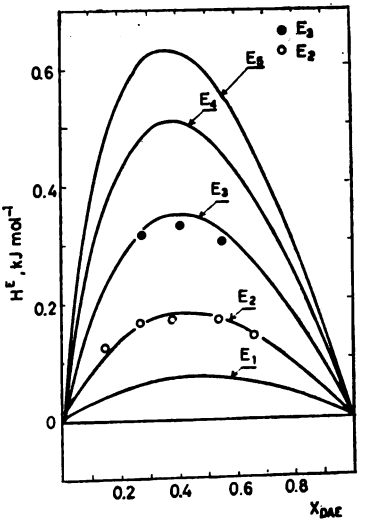


Fig. 2. Comparison of theory with experiment for the excess enthalpies, H^E, of di-*n*-alkyl ether + benzene mixtures. Full lines, calculated curves from eq. (1); points, experimental results of Kehiaian et al[8].

Substitution of the interchange enthalpies in eqs (2) and (3) with their numerical values results in following parabolic functions:

dialkyl ether + hexane: h_{12}/kJ mol^{-1} = 72.333 α_{1c}

dialkyl ether + benzene: h_{12}/kJ mol^{-1} = 72.333 α_{1c} − 22.924 α_{1c} + 1.397

dialkyl ether + tetrachloromethane: h_{12}/kJ mol^{-1} = 72.333α_{1c} − 22.628α_{1c} + +0.470

Fig. 4 presents the enthalpy parameter, h_{12}, of the mixtures of alkyl ethers with various solvents as a function of the etheric coverage α_{1c}. This plot allows to establish, at first sight, the sign to be expected for the enthalpy of mixing of ether with investigated solvent. It follows that H^E values should be positive for any value of α_{1c} (solvent hexane), $0.022 < \alpha_{1c} < 0.290$ (solvent CCl_4), and $0.082 < < \alpha_{1c} < 0.234$ (solvent benzene).

Ethers investigated in this work have α_{1c} within the range 0 to 0.0796 (Table III). It can be seen from Fig. 4 that the signs of measured enthalpies correspond to the predicted ones.

Digitized by Google

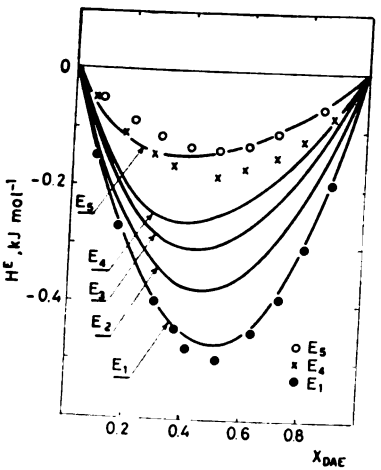


Fig. 3. Comparison of theory with experiment for the excess enthalpies, H^E, of di-*n*-alkyl ethers + tetrachloromethane mixtures. Full lines, calculated curves from eq. (1); points, experimental results of Beath and Williamson[9].

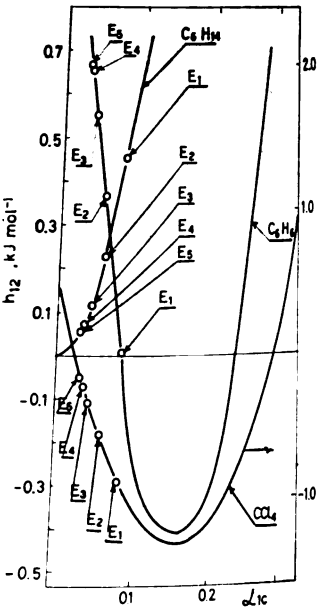


Fig. 4. Enthalpy parameter, h_{12}, of mixtures of di-*n*-alkyl ethers with various solvents as a function of the etheric coverage, α_{1c}.

ИЗВОД

КОРЕЛАЦИЈА ВИШКОВА ЕНТАЛПИЈА МЕШАЊА ХЕКСАНА, БЕНЗОЛА И ТЕТРАХЛОРМЕТАНА СА ДИАЛКИЛ ЕТРИМА

ЗОЈА Е. ИЛИЋ и ЗОРАН Б. МАКСИМОВИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", 11001 Београд

Приказани су вишкови парцијалних моларних енталпија мешања на бесконачном разблажењу за смеше диалкил етара (диетил етар, ди-*n*-пропил етар, ди-*n*-бутил етар, ди-*n*-амил етар и ди-*n*-хексил етар) са хексаном, бензолом и тетрахлорметаном. Експериментални резултати су анализирани применом интеракције молекулских површина на нултој апроксимацији. Вишкови енталпија могу довољно добро да се корелишу формулама које садрже једноставне групе.

(Примљено 17. јуна 1981)

Digitized by Google

REFERENCES

1. S. K. Milonich, M. M. Kopechni, R. A. Dzherki, *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol.*, **21**, 114 (1978)
2. T. J. V. Findlay, P. J. Kavanach, *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 361 (1974)
3. P. R. Garrett, J. M. Polock, K. W. Markom, *Ibid.*, **3**, 135 (1971)
4. H. V. Kehiaian, J-P. E. Grolier, G. C. Benson, *J. Chim. Phys.* **75**, 1031 (1978)
5. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964)
6. A. Bondi, „*Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*", John Wiley, New York 1968
7. R.J. Meyer, J.V. Metzger, C. Kehiaian, H.V. Kehiaian, *Thermochim. Acta*, **38**, 197 (1980)
8. H.V. Kehiaian, K. Sosnkowska-Kehiaian, R. Hryniewicz, *J. Chim. Phys.*, **68**, 922 (1971)
9. L. A. Beath, A. G. Williamson, *J. Chem. Thermodyn.*, **1**, 51 (1969).

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (10) 559—570 (1981)

GHDB-770

539.189

Original scientific paper

О ТИПАХ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАЙМОДЕИСТВИЯ ЭЛЕМЕНТОВ*

ГРИГОРИЙ В. САМСОНОВ и ИЗАБЕЛЛА И. ТИМОФЕЕВА

Институт проблем материаловедения АН УССР, Киев, СССР

(Поступило в редакцию 29 мая 1981)

На основании анализа литературных данных с позиций модели конфигурационной локализации рассмотрена физико-химическая природа клатратов: твердых растворов различных типов, псевдосплавов, интерметаллических соединений. Показано, что характер взаимодействия элементов определяется в первую очередь степенью участия в электронном обмене нелокализованных и локализованных валентных электронов партнеров. Образование твердых растворов связано с обменом между атомами компонентов, осуществляемым преимущественно или исключительно нелокализованной частью валентных электронов, а образование химических соединений обусловлено обменом, в котором принимают участие локализованные электроны, либо обменом, в результате которого образуются максимальные статистические веса атомов компонентов, обладающие стабильными электронными конфигурациями. В то время как образование твердых растворов связано с частичной локализацией нелокализованных электронов атомов компонентов, образование химических соединений — с резким падением статистических весов стабильных конфигураций атомов компонентов. Рассмотрены принципиальные различия твердых растворов внедрения и фаз внедрения.

Известно большое разнообразие в видах химического взаимодействия, которое можно свести к образованию клатратных соединений[1,2], твердых растворов, соединений перменного состава[3], химических индивидов.

В кристаллохимии принято считать[4–6], что характер межатомного взаимодействия определяется в основном размерами атомных радиусов, электроотрицательностью элементов, валентностью и ионизационными потенциалами атомов.

Однако в настоящее время известно, что атомный радиус и валентность не являются инвариантными для элементов. Электроотрицательность, несмотря на важную роль, которую она играет при изучении химических реакций, не обладает четким физическим смыслом[7]. Рассмотрение же потенциалов ионизации само по себе недостаточно для характеристики межатомного взаимодействия, которое определяется степенью перехода внешних электронов от одного атома к другому, а геометрическая структура кристаллов — электронным строением атомов, образующих кристалл, и химическими законами взаимодействия их валентных электронов[8,9]. В связи с этим представляется целесообразным рассмотрение характера химического

*) Работа является частью проекта „Физико-химические процессы в технологии современных материалов", который выполняют Академия наук СССР (Институт проблем материаловедения АН УССР) и Сербская академия наук и искусств.

Digitized by Google

взаимодействия элементов с единых позиций, основанных на особенностях электронного строения атомов.

Как правило, взаимодействие компонентов должно проходить в направлении достижения минимума свободной энергии системы, т.е. посредством такого электронного обмена, который приводит к повышению степени локализации валентных электронов в стабильные электронные конфигурации[10–12].

К своеобразным ,,предсоединениям'' следует отнести клатратные соединения включения[1,2]. Они возникают при ассоциации двух валентно-насыщенных компонентов с образованием однофазного тела, разноименные молекулы в котором соединяются без обычной химической связи.

Существование таких соединений было замечено в 1886 г. и подтверждено в работе Нейлина и Пауэлла. Милиусом[13] было показано, что при взаимодействии гидрохинона с муравьиной кислотой возникает комплекс в котором молекулы одного компонента некоторым образом локализуют молекулы второго компонента, не образуя при этом обычной химической связи.

Отсутствие значительных сил связи между молекулами ,,хозяина'' и ,,гостя'' в клатратных соединениях и потому трудность рассмотрения их образования с позиций химической связи привели к выводу, что решающим фактором при выборе включаемых молекул является их размер. Однако исследование комплексов общей формулы $[Ni(ScN_2)\cdot$(первичный замещенный бензиламин)$_4]$ показали, что устойчивость клатратов связана не только со стерическими, но и с электронным фактором[14]. На это указывает взаимодействие, при котором ароматическое кольцо амина является электронным акцептором, а ароматическое кольцо включенного соединения — электронным донором. О влиянии электронного фактора свидетельствует и то, что наиболее легко образуется клатрат гидрохинона с тем инертным газом, атомный номер которого наибольший. Очевидно это непосредственно связано с повышением активности инертных газов вследствие уменьшения энергетической устойчивости s^2p^6-конфигураций внешних электронов с ростом их главного квантового числа[11].

Можно полагать, что именно потому, что партнерами в клатратных соединениях являются валентно-насыщенные молекулы с высоким статистическим весом атомов со стабильными sp^3- и s^2p^6-конфигурациями, их взаимодействие весьма слобо (типа π-комплексов) и проявляется главным образом как ориентирующее дипольное взаимодействие, которое и создает энергетический выигрыш при образовании соединений включения.

Вслед за клатратными соединениями к предсоединениям можно отнести те типы электронног упорядочения, которые образуются при адсорбции, а также в псевдосплавах. Во всех этих случаях передача электронов одного компонента другому совершается, однако не достигает той степени, при которой образуется твердый раствор или истинное химическое соединение.

Особенно интересными являются в этом отношении псевдосплавы, где одним из компонентов являются обычно атомы с высокой степенью локализации валентных электронов, например вольфрам (степень локализации 96%) и молибден (степень локализации 88%). Так, вольфрам, у которого

Digitized by Google

доля нелокализованных электронов составляет 14% при высокой энергетической устойчивости стабильных d^5-конфигураций, не взаимодействует с целым рядом элементов (Mn, Cu, Ag, Zn, Hg, Sn, Pb)[4,15,16].

Однако как отмечается в работе 17, отсуствие взаимодействия в системах W-Cu, W-Mn, W-Ag и W-Sn требует уточнения. При использовании Cu, Mn, Ag, Sn в качестве припоев при пайке вольфрама наблюдается своеобразное взаимодействие вольфрама с расплавленными припоями, сопровождающееся адсорбционным понижением прочности вольфрама под действием расплава[17].

В работах 18 и 19 рассматривается вопрос о проникновении жидкого серебра в вольфрам. Установлено[18], что этот процесс не является диффузионным и проявляется в резком падении прочности (повышении хрупкости) вольфрама при длительном отжиге в жидком серебре. Это может быть отнесено за счет передачи нелокализованной части валентных электронов вольфрама атомам серебра с образованием при этом стабильных $4d^{10}5s^2$-конфигураций атомами серебра, имеющего в изолированном состоянии конфигурацию внешних электронов $4d^{10}5s^1$. Это приводит к общему относительному повышению локализации электронов в системе, в частности у вольфрама, что выражается в повышении его хрупкости. Такое электронное взаимодействие, сопровождающееся определенным повышением локализации электронов у остовов атомов по крайней мере одного из компонентов, можно рассмотривать как своеобразное электронное упорядочение, приводящее к образованию псевдосплавов типа W-Ag, W-Cu, W-Sn и других подобных, формально представляющих собой механические смеси, но с отклонением свойств от аддитивности.

Значительно больший энергетический выигрыш возникает при образовании твердых растворов. Твердые растворы образуются в том случае, когда атомы различных элементов, смешиваясь в разных отношениях, образуют общую кристаллическую решетку. Известно, что растворение одного компонента в кристаллической решетке другого носит атомный характер, т.е. в кристаллической решетке раствора можно обнаружить лишь отдельные атомы, а не „молекулы" растворенного вещества. Но для того чтобы стал возможным переход отдельных атомов в „чужую" кристаллическую решетку, они там должны встретить электронную ситуацию, близкую к электронной ситуации собственной структуры.

В таблице сведены данные о компонентах, образующих взаимные непрерывные твердые растворы[15,16]. Как следует из этих данных, непрерывные твердые растворы образуются между компонентами, имеющими близкий характер конфигураций валентных электронов и определенное число нелокализованных электронов в решетке. Можно считать, что, как правило, образование непрерывных твердых растворов происходит при металлическом характере связи, осуществляемой нелокализованными электронами. Действительно, в подавляющем большинстве случаев непрерывные твердые растворы образуются между d-, f- и s-элементами. В случае же, когда непрерывные твердые растворы образуются между s, p-элементами (например, As-Sb), это становится возможным лишь при частичной делокализации их валентных электронов. Так, мышьяк и сурьма имеют в изолированном состоянии s^2p^2-конфигурацию валентных электронов и за счет s-p-переходов стремятся

Digitized by Google

ТАБЛИЦА

Первый компонент	Конфигурация валентных электронов изолированного атома	Степень локализации	Второй компонент	Конфигурация валентных электронов изолированного атома	Степень локализации	Разница степеней локализации
Ag	$4d^{10}5s^1$	98	Au	$5d^{10}6s^2$	91	7
Ag	$4d^{10}5s^1$	98	Pd	$4d^{10}5s^0$	99	1
Au	$5d^{10}6s^2$	91	Ni	$3d^84s^2$	98,5	7,5
Au	$5d^{10}6s^2$	91	Pd	$4d^{10}5s^0$	99	8
Co	$3d^74s^2$	95	Ir	$5d^76s^2$	-	-
Co	$3d^74s^2$	95	Ni	$3d^84s^2$	98,5	3
Co	$3d^74s^2$	95	Pd	$4d^{10}5s^0$	99	4
Co	$3d^74s^2$	95	Rh	$4d^85s^1$	87	8
Cr	$3d^54s^1$	73	Fe	$3d^64s^2$	67	12
Cr	$3d^54s^1$	73	Mo	$4d^55s^1$	73	0
Cu	$3d^{10}4s^1$	96	Ni	$3d^84s^2$	98,5	2
Cu	$3d^{10}4s^1$	96	Pd	$4d^{10}5s^0$	99	3
Cu	$3d^{10}4s^1$	96	Pb	$5d^96s^1$	-	-
Fe	$3d^64s^2$	76	Y	$3d^34s^2$	63	13
Hf	$5d^26s^2$	55	Zr	$4d^25s^2$	52	3
Mo	$4d^55s^1$	73	Ta	$5d^36s^2$	80	7
Mo	$4d^55s^1$	73	Ti*	$3d^24s^2$	43	30*
Mo	$4d^55s^1$	73	W	$5d^46s^2$	84	11
Nb	$4d^35s^2$	78	Ta	$5d^36s^2$	80	2
Nb	$4d^35s^2$	78	Ti*	$3d^24s^2$	43	35
Nb	$4d^35s^2$	78	V	$3d^34s^2$	63	15
Nb	$4d^35s^2$	78	W	$5d^46s^2$	94	16
Ta	$5d^36s^2$	80	Ti	$3d^24s^2$	43	37
Ta	$5d^36s^2$	80	W	$5d^46s^2$	94	14
Ti	$3d^24s^2$	43	V	$3d^34s^2$	63	20
Ti	$3d^24s^2$	43	Zr	$4d^25s^2$	52	9
Ni	$3d^84s^2$	98	Pd	$4d^{10}5s^0$	99	1
As	$4s^24p^3$	-**	Sb	$5s^25p^3$	-**	
As	$4s^24p^3$	-**	Ga	$4s^24p^1$	-**	
Se	$4s^24p^4$	-	Te	$5s^25p^4$	-	-
Ge	$4s^24p^2$	-	Si	$3s^23p^2$		
Ga	$4s^24p^1$	-	Sr	$5s^2$	-	-
Cs	$6s^1$	-	K	$4s^1$	-	-
Cs	$6s^1$	-	Rb	$5s^1$	-	-

* Данные приведены для α-Ti

** Данные отсутствуют.

приобрести конфигурацию sp^3 со слабо связанным внешним p-электроном ($s^2p^3 \rightarrow sp^4 \rightarrow sp^3+p$)[12]. Кроме того, энергетическая устойчивость образующихся sp^3-конфигураций для As и Sb невелика (вследствие высоких глав-

Digitized by Google

ных квантовых чисел валентых электронов), поэтому в кристаллах этих элементов происходит определенная делокализация электронов, и в конечном счете благодаря достаточному количеству нелокализованных электронов становится возможным образование твердых растворов компонентов. При этом электронный обмен не приводит к существенному изменению спектра электронных конфигураций, а происходит лишь перераспределение нелокализованных электронов в решетке, так как твердый раствор сохраняет кристаллическую решетку растворителя, базирующуся на определенных электронных конфигурациях[20,21].

Таким образом, непрерывные ряды твердых растворов могут образовываться между элементами с достаточно близкими степенями локализации и, следовательно, с достаточно малой разницей долей нелокализованной части валентных электронов. Действительно, из таблицы видно, что при образовании непрерывных твердых растворов разность степеней локализации не превышает 15%.

Интересно рассмотреть системы, которые не подчиняются общепринятому критерию близости атомных радиусов при образовании непрерывных твердых растворов. Так, медь образует непрерывный ряд твердых растворов с никелем, но не полностью смешивается даже в жидком состоянии с железом и кобальтом, хотя атомные радиусы железа, кобальта и никеля очень близки (для Fe 0,127 нм; Co 0,126 нм; Ni 0,124 нм). Это кажущееся противоречие устраняется, если рассмотреть соотношение степени локализации и доли нелокализованных электронов для этих металлов. По данным 23, медь ($3d^{10}4s^1$) имеет степень локализации в d^{10}-конфигурации 96% (доля нелокализованных электронов ~4%). Близким к меди по этим характеристикам является никель ($3d^84s^2$), для которого степень локализации в d^{10}-конфигурации 99% и доля нелокализованных электронов 1%. Разность степеней локализации составляет здесь всего 3%, эта же разность для системы медь-кобальт 24%, а для системы медь-железо 35%.

Образование непрерывных твердых растворов является лишь частным случаем взаимной растворимсти двух компонентов, который, как указывалось выше, становится возможным, если у растворяющихся компонентов одинаковый тип и близкие характеристики конфигурации валентных электронов. В противном случае в результате растворимости одного компонента в другом происходит такой электронный обмен, который при некоторой разности в долях нелокализованных частей валентных электронов приводит к тому, что кристаллическая решетка, основанная на электронной конфигурации исходного компонента, не может более существовать. Это вызывает ограничение растворимости в твердом состоянии. Однако в жидком состоянии растворимость в определенных случаях (при однотипности электронных конфигураций) может существовать, что и обусловливает появление эвтектической точки на диаграммах состояния. Следует полагать, что в эвтектической точке появляется набор атомов-компонентов с примерно одинаковым весом близких по энергетической стабильности конфигураций. Эвтектический тип диаграмм свойствен компонентам, преимущественно относящимся к sp- и s-элементам, но обладающим определенной долей нелокализованных электронов, что создает, как указано выше, принципиальную возможность образования между ними твердых растворов.

Взаимодействие между компонентами в твердых растворах носит донорно-акцепторный характер при близких способностьях компонентов к пе-

Digitized by Google

редаче или приему электронов[3]. Это определяет возможность различного поведения компонентов в зависимости от концентрации партнеров. Так, в случае системы Al-Si (силумин) в доэвтектических силуминах можно предположить преимущественную локализацию валентных электронов у атомов алюминия с образованием последними устойчивых sp^3-конфигураций валентных электронов за счет захвата части электронов кремния, локализованных в относительно слабые sp^3-конфигурации. В заэвтектических силуминах можно предположить преимущественную локализацию валентных электронов у остовов атомов кремния. Эвтектическая же точка характеризуется максимальной локализацией валентных электронов обоих компонентов, что и определяет обособление фаз в структуре эвтектики.

Естественным при образовании твердых растворов должно быть стремление к упорядочению. Однако тепловые колебания атомов приводят к нарушению порядка. По тому упорядоченные твердые растворы, как известно, существуют в области сравнительно низких температур. Можно ожидать, что упорядоченные растворы должны более легко образовываться компонентами с достаточно высокими степенями локализации. В этом случае силы связи в кристалле оказываются наиболее прочными[11,12], что приводит к относительно небольшим среднеквадратичным амплитудам колебания атомов[24]. Действительно, упорядоченные твердые растворы наиболее часто образуются d-металлами, которые обладают высокими степенями локализации валентных электронов в d^5- и d^{10}-конфигурации (Cu, Ag, Au, Pd, Cd, Zn, W) и вырожденными или нормальными s, p-элементами (где велика доля ковалентной связи): магнием, алюминием, кремнием. При этом явление упорядочения, по-видимому, следует рассматривать в основном как атомное перераспределение в гомогенной фазе, энергетически выгодное, но сохраняющее тот же уровень взаимодействия атомов компонентов, который существует в неупорядоченном твердом растворе.

Дальнейшее усиление локализации валетных электронов у остовов атомов компонентов, связанное с передачей электронов одним компонентом другому, приводит к образованию истинных химических соединений.

В геометрическом смысле близким к твердым растворам внедрения является тот класс фаз переменного состава, который представлен фазами внедрения и к которому относятся многие карбиды, нитриды, гидриды и низшие окислы переходных металлов. В структурном отношении образование фаз внедрения характеризуется для переходных металлов IV группы полиморфной перестройкой исходного ГПУ твердого раствора в КГЦ структуру типа NaCl. По данным работы 20, такая перестройка в кристаллическую форму более высокой симметрии должна являться следствием повышения степени локализации и уменьшения концентрации нелокализованных электронов, что проявляется также в высоких твердости и температуре плавления образующихся фаз.

Действительно, в работах 12 и 25 показано, что при образовании карбидов нелокализованные электроны переходных металлов стабилизируют sp^3-конфигурации атомов углерода, т.е. смещают равновесия типа $sp^3 \rightleftarrows sp^2+p$ влево.

Смещение электронов от атомов металла к атомам углерода подтверждается электронно-спектральными работами Рамквиста[26,27].

Digitized by Google

При этом наряду с образованием стабильных sp^3-конфигураций атомов углерода относительно повышается и статистический вес атомов со стабильными d^5-конфигурациями. Повышение степени локализации в карбидах переходных металлов связано еще с тем, что карбиды образются при высоких терпературах, когда происходит переход энергетически менее устойчивых конфигураций промежуточного спектра d^1, d^2, d^3, d^4 в более устойчивые d^5-конфигурации[26]. Для переходных металлов IV группы это изменение электронного спектра сопровождается α-β-полиморфными переходами из гексагональной решетки в кубическую. Локализацию части нелокализованых электронов металлов на связях с углеродом (Me-C) с образованием его атомами sp^3-конфигураций предотвращает распад d^5-конфигураций при охлаждении. В системах переходных металлов IV группы с углеродом sp^3--конфигурации возникают уже при очень малых концентрациях углерода, что проявляется в образовании кубической фазы MeC. В системах металлов V группы с углеродом вследствие существенного уменьшения доли нелокализованных электронов в решетке металла стабилизация sp^3-конфигураций существенно затрудняется, и при малых содержаниях углерода возникает гексагональная фаза (Me_2C), построенная на высоком статистическом весе низших в энергетическом отношении s, p-состояний.

Для многих фаз внедрения характерно наличие более или менее широких областей гомогенности, в пределах которых изменение содержания неметалла происхоит без изменения типа кристаллической решетки. Это свидетельствует о принципиально неизменном состоянии локализованной части валентных электронов атомов компонентов в пределах области гомогенности и нарушении его лишь на границах областей, что определяет появление в системе фаз с иной структурой. Ширина области гомогенности фаз внедрения, так же как и в случае твердых растворов, определяется наличием нелокализованных электронов в решетке и их способностью стабилизировать ту электронную конфигурацию, которая ответственна за существование данной структуры. Так, в случае карбидов переходных металлов наиболее широкие области гомогенности имеются у карбидов металлов IV группы, у которых велико число нелокализованных электронов; у металлов V и VI групп доля нелокализованных электронов уменьшается, соответственно уменьшается донорная способность их атомов и вероятность стабилизации sp^3-конфигураций атомов углерода. Поэтому области гомогенности у карбидов металлов V и особенно VI групп существенно сужаются. При внедрении водорода в решетку карбида ниобия, когда электронный коллектив карбида дополняется электроном водорода, повышается возможность стабилизации sp^3-конфигураций атомов углерода и область гомогенности карбогидрида по сравнения с карбидом расширяется[22].

При сплавлении различных s-, d- и f-металлов при определенных составах сплавов образуются фазы со структурами, отличающимися от структуры каждого из исходных компонентов — интерметаллические или протуточные фазы. Как известно, интерметаллиды принято подразделять на электронные соединения фазы Лавеса, фазы со структурой β-вольфрама, σ-фазы, фазы со структурой типа Cu-Ca[6]. Неоднократно обсуждался вопрос, являются ли промежуточные фазы химическими соединениями.

Юм-Розмери и Рейнор[5] указывают, что вопрос о том, можно ли интерметаллиды рассмотривать как определенные химические соединения, в

Digitized by Google

значительной мере зависит от того, можно ли металлическую связь рассматривать как один из видов химической связи.

Обращает на себя внимание, что в общепринятом определении причин образования и стабильности интерметаллических фаз[5,6], в тех случаях, когда затруднено рассмотрение электронной структуры, определяющими считаются размерные факторы, в частности для соединений, образованных преимущественно непереходными металлами и полуметаллами. В тех же случаях, когда электронная структура становится относительно ясной, например, когда речь идет о заполнениии недостроенных электронных оболочек одного компонента за счет валентных электронов другого, основным и определяющим начинает считаться электронный фактор. Поэтому использование представления о размерном факторе является вынужденным и в ряде случаев практически удобным, хотя очевидно, что в основе размерного фактора лежит то же электронное строение, которое, однако, не может быть использовано в явном виде. Одним из важнейших факторов, играющих основную роль при образовании промежуточных фаз, является электронная структура, которая характеризуется электронной конфигурацией атомов, участвующих в сплавлении, и общим распределением электронных зарядов внутри системы.

С этой точки зрения представляется, что образование интерметаллидов в конечном счете определяется лишь таким обменом между атомами компонентов, который приводит к большей или меньшей стабилизации тех или иных типов электронных конфигураций. Сведения о процессах и характере такой стабилизации пока еще немногочисленны, однако заменять их размерным фактором, с внешней точки зрения вполне ,,благополучным", значит отказаться от получения представления об истинной природе интерметаллидов.

Так, фазы Лавеса — интерметаллиды со структурой типа MgZn, $MgCu_2$, $MgNi_2$ — образуются из sp, s-элементов и в некоторых случаях из d- и f-элементов, атомы которых могут передавать свои d- или f-электроны в sp-состояния. Исходя из подобия геометрического расположения атомов в фазах Лавеса и в структурах алмаза и цинковой обманки, предположена в фазах Лавеса sp^3-гибридизация валентных электронов, которая определяет тетраэдрическое расположение атомов в пространстве и характеризует вклад ковалентной составляющей связи. Например, в элементарной ячейке $MgCu_2$, состоящей из восьми формульных единиц, в результате гибридизации внешних s-электронов атомов магния и меди могут образоваться восемь sp^3-конфигураций (в элементарной ячейке $MgCu_2$ 16s-электронов атомов магния и 16s-электронов атомов меди). В элементарной ячейке $MgZn^2$ четыре формульные единицы (8s-электронов атомов магния и 16s-электронов атомов меди), что позволяет сформировать $6sp^3$-конфигураций. В элементарной ячейке структуры $MgNi_2$ восемь формульных единиц. Атомы магния, как указано выше, могут сформировать четыре sp^3-конфигурации. В атомах никеля (конфигурация валентных электронов d^8s^2) реализуется стабильная d^5-конфигураци и гибридизация оставшейся части d- и s-электронов в $20sp^3$-конфигураций. Таким образом, можно считать, что ,,концентрация" на элементарную ячейку гибридных sp^3-конфигурацияй составлет 6, 8, 24 в структурах $MgCu_2$, $MgZn_2$ и $MgNi_2$ соответственно. Рост этой концентрации означает увеличение вклада ковалентной составляющей связи в соединении, что хорошо коррелирует со значениями энтальпий образования и температур плавления указанных фаз.

Digitized by Google

Далее, можно предположить, что например, в β-фазе системы Cu-Al-(Cu_3Al) атом алюминия передает свои валентные электроны ($3s^2\ 3p^2$) трем атомам меди ($3d^{10}4s^1$), в результате чего атомы алюминия приобретают стабильную конфигурацию $2s^22p^6$, а атомы меди — стабильную конфигурацию $3d^{10}4s^2$. При образовании CuZn и подобных эквиатомных фаз s^2-конфигурации атомов цинка передают примерно половину электронов атомам меди с образованием ими $d^{10}s^2$-конфигурации. Электронные концентрации 3/2, 21/13, 7/4 означают различные варианты возможной стабилизации конфигураций атомов меди, серебра и золота с наибольшей локализацией валентных электронов у атомов партнеров. Так как описанный выше обмен электронами между атомами компонентов носит статистический характер (т.е. поочередно могут стабилизироваться конфигурации то одного, то другого компонента, например в соединении Cu_3Al $2s^22p^6$-конфигурации Al и $d^{10}s^2$-конфигурации меди либо $3s^23p^2$-конфигурации Al и d^{10}-конфигурации Cu), то электронные концентрации означают среднее число электронов, участвующих в обмене на атом соединения. С увеличением этой концентрации возрастает доля электронов, находящихся в каждый данный момент в нелокализованном состоянии, и соответственно увеличивается разрыхление и понижается ее симметрия. Общим признаком электронных соединении является образование либо стабилизация d^{10}-конфигураций компонентов.

Подобные соображения могут быть развиты и для других фаз интерметаллидного типа — во всех случаях это фазы с преимущественно металлическим типом связи, но с наличием иногда доли ионной связи (электронные соединения) либо ковалентной связи (фазы со структурой β-W сигма-фазы, фазы Лавеса).

При этом доля ковалентной связи определяется стабилизацией либо d^5(β-W), либо одновременно d^5- и d^{10}-конфигураций (сигма-фазы), либо sp^3-конфигурациями (фазы Лавеса). Но наряду с образованием стабильных конфигураций электронная структура интерметаллидов может включать и некоторый вес нелокализованных электронов, ответственных за проявление металлических свойств интерметаллидами, и в частности за наличие областей гомогенности у многих из промежуточных фаз.

При этом представляется, что образование интерметаллидов как химических индивидов должно сопровождаться повышением статистического веса стабильных конфигураций локализованной части валентных электронов атомов обоих компонентов с обязательным понижением доли нелокализованных электронов в решетке.

Соединения постоянного состава наблюдаются в тех случаях, когда атомы компонентов образуют наиболее устойчивые конфигурации при минимальной доле валентных электронов, остающихся нелокализованными.

К числу таких соединений относятся все ионные, подавляющая часть ковалентных и смешанные ковалентно-ионные соединения. Так у атомов галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов (типичные ионные соединения) реализуется наиболее стабильная s^2p^6-конфигурация либо комбинация s^2- и s^2p^6-конфигураций валентных электронов. В так называемых ковалентных гидридах (CH_4, NH_3, H_2) также реализуется конфигурация s^2p^6 у атомов углерода, азота и серы. Устойчивая гибридная sp^3-конфигу-

Digitized by Google

рация атомов углерода и кремния образуется в карбиде кремния-типичном ковалентном соединении.

Очевидно, образование устойчивых конфигураций у атомов соединений постоянного состава происходит не только за счет нелокализованных частей валентных электронов, но и за счет обмена, в котором принимают участие локализованные валентные электроны и который приводит к образованию новых, энергетически наиболее устойчивых конфигураций локализованной части валентных электронов, обладающих минимумом свободной энергии.

Рассмотренные ионные и ковалентные соединения подчиняются химическому закону постоянства состава и соответствуют классическому понятию химического индивида (дальтонида).

Однако очевидно, что из понятия химического индивида нельзя исключить огромный класс соединений, обладающий признаками металлической связи, носителями которой являются нелокализованные электроны.

Представляется целесообразным включить в понятие химического индивида те соединения компонентов, которые образуются в результате электронного обмена, приводящего к существенному повышению степени локализации валентных электронов при одновременном понижении доли нелокализованных электронов в решетке по сравнению с исходными компонентами. Такое изменение электронной структуры компонентов обязательно вызывает появление у соединения новых индивидуальных свойств часто существенно отличающихся от свойств каждого компонента в отдельности и могу их сохранять свою индивидуальность в определенных областях гомогенности.

ВЫВОДЫ

1. Проведено рассмотрение особенностей электронного строения и физико-химической природы фаз включения (клатратов), электронных упорядочений (псевдосплавов), твердых растворов, а также различных типов интерметаллических соединений.
2. При взаимодействии валентно-насыщенных молекул, в которых вследствие высокой локализации электронов взаимодействие весьма слабо и проявляется главным образом как дипольное ориентирующее, образуются соединения включения.
3. Показано, что при взаимодействии компонентов, атомы которых обладают высокой степенью локализации валентных электронов, возможно электронное упорядочение, сопровождающееся определенным повышением локализации электронов у остовов атомов по крайней мере одного из компонентов и приводящее к образованию псевдосплавов.
4. Образование твердых растворов происходит при наличии определенной делокализации валентных электронов атомов компонентов и сопровождается перераспределением их нелокализованных электронов без существенного изменения характера локализации валентных электронов.

Digitized by Google

5. Показано, что образование химических соединений связано с таким электронным взаимодействием компонентов, которое приводит к усилению локализации валентных электронов у остовов атомов обоих компонентов. Сохранение при этом определенной доли нелокализованных электронов приводит к существований соединени переменного состава. В тех случаях, когда в результате электронного взаимодействия атомы компонентов образуют наиболее устойчивые электронные конфигурации при минимальной делокализации электронов, возникают соединения постоянного состава.
6. Предложено включить в понятие химического индивида те соединения компонентов, которые образуются в результате электронного обмена, приводящего к существенному повышению степени локализации валентных электронов при одновременном понижении доли нелокализованных электронов в решетке.

ИЗВОД

О ТИПОВИМА ХЕМИЈСКЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ ЕЛЕМЕНАТА

ГРИГОРИЈ В. САМСОНОВ и ИЗАБЕЛА И. ТИМОФЕЈЕВА

Институт за развој науке о материјалима АН УССР, Кијев, СССР

Током интеракције елемената, чији се атоми одликују високим степеном локализације, може доћи до електронског уређивања. Током овога долази до одређеног повишења локализације електрона у атомском скелету једног од елемената, што доводи до образовања псеудолегура.

Образовање чврстих раствора одиграва се при присуству одређене локализације валентних електрона атома компонената и врши се захваљујући прерасподели њихових нелокализованих електрона, без суштинске промене карактера локализације валентних електрона.

Настајање хемијских једињења последица је електронске интеракције компонената која доводи до појачане локализације валентних електрона у атомском скелету обе компоненте. Ако при томе дође до *очувања* одређеног дела нелокализованих електрона, онда настају једињења променљивог састава. У случајевима када услед електронске интеракције атоми компонената образују најстабилније електронске конфигурације при минималној делокализацији електрона, долази до образовања једињења стабилног састава.

(Примљено 29. маја 1981)

Digitized by Google

SUMMARY

ON TYPES OF CHEMICAL INTERACTION OF ELEMENTS

GRIGORII V. SAMSONOV and IZABELLA I. TIMOFEEVA

Institute for Materials Sciences, USSR Academy of Sciences, 252142 Kiev, USSR

During the interaction of elements made of atoms with a high degree of electron localization, an electron ordering may occur. In such cases a particular increase of electron localization in the atomic structures takes place, leading to the formation of pseudo-alloys. Formation of solid solutions takes place in presence of a particular localization of valence electrons of the component atoms. It is occurring due to a rearrangement of their delocalized electrons, without an essential change of localization of the valence electrons. The formation of chemical compounds is a consequence of electron interaction of the component atoms, causing an intensified localization of electrons in the structures of atoms of both components. If during this process a certain part of delocalized electrons is preserved, compounds of variable compositions are formed. In cases when the interacting electrons of the component atoms form the most stable electron configurations with a minimal delocalization, compounds of defined compositions are formed.

(Received 29 May 1981)

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Хаган, „*Клатратные соединения включения*," М., „Мир", 1966
2. Ф. Крамер, „*Соединения включения*", М., ИЛ, 1958
3. Б. Ф. Ормонт, *Изв. Ан СССР, Неорг. металлы*, **5**, No. 1, 209 (1969)
4. И. И. Корнилов, Н. Н. Матвеева, Л. И. Пряхина, Р. С. Полякова, „*Металлохимические свойства элементов периодической системы*", М., „Наука", 1967
5. В. Юм-Розери, Г. В. Рейнор, „*Сртуктура металлов и сплавов*", М., Металлургиздат, 1959
6. „*Физическое металловедение*", т. 1. Под ред. Р. Кана, М., „Мир", 1967
7. Я. К. Сыркин, *Усп. химии*, 1962, No 4, 397
8. Н. В. Агеев, Природа металлических фаз. Сб. „*Природа металлических фаз и характер химической связи в них*". Ротапринт, М., ИМЕТ АН СССР им. А. А. Байкова, 1965, стр. 3
9. Б. Ф. Ормонт, *ЖНХ*, **1**, 1457 (1956)
10. Г. В. Самсонов, И. Ф. Прядко, Л. Ф. Прядко, „*Конфигурационная модель вещества*", Киев, „Наукова думка", 1971
11. Г. В. Самсонов, *УХЖ*, **31**, 1233 (1965)
12. Г. В. Самсонов, *Порошкова металлургия*, 1966, No 12, 49
13. F. Mylins, *Berichte*, **19**, 999 (1886)
14. S. Weiss, *J. Chem. Soc.*, 245 (1942)
15. М. Хансен, К. Андерко, „*Структуры двойных сплавов*", М., Металлургиздат, 1962
16. Р. П. Эллиот, „*Структуры двойных сплавов*", М., „Металлургия", 1970
17. И. Е. Петрунин, Л. Л. Гржимальский, *МиТОМ*, 1965, No 1, 21
18. В. И. Раховский, В. И. Любимов, В. М. Гармаш, *Докл. АН СССР*, **4**, 906 (1960)
19. В. И. Раховский, Г. В. Левченко, О. К. Теодорович, „*Разрывные контакты электрических аппаратов*", М.-Л. „Энергия", 1966
20. Г. В. Самсонов, *УХЖ*, 1967, No. 8, 763
21. M. Brewer, *Science*, **161**, 115 (1968)
22. М. М. Антонова, Л. Н. Баженова, И. И. Тимофеева, Сб. „*Тугоплавкие карбиты*". Киев, „Наукова думка" 1970, стр. 33
23. Г. В. Самсонов, Ю. Б. Падерно, Б. М. Рудь, *Изв. вузов, Физика*, 1967, No. 9, 129
24. R. S. Hyholm, *Advanc. Sci.*, **23**, 421 (1967)
25. Г. В. Самсонов, Сб. „*Тугоплавкие карбиты*", Киев, „Наукова думка", 1969
26. L. Ramquist et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 1537 (1969)
27. L. Ramquist et al. *Ibid.*, **30**, 1849 (1969).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (10) 571—577 (1981)

GHDB-771

549.08:543.42

Original scientific paper

^{57}Fe MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF SOME MINERALS FROM YUGOSLAVIA. IV*

SVETOZAR MUSIĆ

The Ruder Bošković Institute, P.O. Box 1016, YU-41001 *Zagreb, Yugoslavia*

HENRY LEIDHEISER, Jr., and GARY W. SIMMONS

***Center for Surface and Coatings Research, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania* 18015, *USA*

(Received 20 June 1981)

Various iron containing minerals from Yugoslavia have been studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. Spectra of the iron oxide ores from Demir Hisar and Damjan were very similar. Iron oxide ore from Demir Hisar contained 76% magnetite (Fe_3O_4) and 24% hematite (α-Fe_2O_3). A sample of hematite from Vareš contained 98.3% hematite and 1.7% siderite ($FeCO_3$). Pyrite (FeS_2, cubic) from Zletovo also contained Fe(III) in the matrix. The iron impurities were present in the FeS_2 form in a chalcocite (Cu_2S) mineral from Bučim; neither troilite (FeS) nor pyrrhotite (Fe_{1-x} S) were found. Iron impurities were present as $FeCO_3$ in a barite ($BaSO_4$) mineral from Zletovo. Quantitative information obtained by the evaluation of the ^{57}Fe Mössbauer spectra are summarized.

This paper represents an additional phase of a continuing study of iron-bearing minerals from Yugoslavia using Mössbauer spectroscopy[1–3]. The first paper[1] was concerned with Yugoslav bauxites and the chemical and crystallographic forms of the iron oxide contaminants in the bauxite. The iron-bearing constituents were in the form of goethite (α-FeOOH) and hematite (α-Fe_2O_3) and the average particle sizes were calculated. Diaspore was not detected in the bauxite samples. In the second paper[2], chrysotile asbestos samples from Stragari and Petrovo s. were compared with similar materials from Canada, Rhodesia and the USSR. The coordinations of Fe(II) and Fe(III) were determined and conclusions were drawn concerning the partial pressure of oxygen during crystallization of the chrysotile on the basis of the Fe(II)/Fe(III) ratios. „Free" iron was in the form of magnetite (Fe_3O_4). In the third paper[3] siderite ($FeCO_3$) and limonite (α-FeOOH · η H_2O) ores from Ljubija region were examined. The limonite ore contained goethite and small amounts of hematite. The content of aluminium-substituted goethite was calculated.

The present paper applies ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy in the analysis of iron oxides from Demir Hisar, Damjan and Vareš, pyrite (FeS_2) and barite ($BaSO_4$) from Zletovo and chalcocite (Cu_2S) from Bučim. Iron is the dominant element in iron oxides and pyrite, and is only an impurity in chalcocite and bar-

* For Part III see Ref. 3.

** Address for correspondence.

Digitized by Google

ite. There are difficulties in the analysis of the chemical composition and crystal structures of natural iron oxides, which also contain iron in other chemical and crystal forms, or in which iron is partially exchanged with some other metal element. The same problems exist if iron is present in minerals as an impurity. The standard methods of investigation such as optical microscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermal gravimetric analysis and differential thermal analysis have limitations in the qualitative and quantitative analysis of the iron-bearing phase of complex minerals. ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy has the capabilities to determine not only the chemical composition of the iron-bearing phase, but crystal structures as well.

Mössbauer spectroscopy provides important information which originates from nuclear hyperfine interactions and relativistic effects. Three main hyperfine parameters which characterize nuclear hyperfine interactions are isomer shift, electric quadrupole splitting and magnetic dipole splitting. On the basis of their values it is possible to study the lattice, electronic and magnetic properties of solid matter. Mössbauer spectroscopy has found application as a research technique in physics, chemistry, biology, metallurgy, mineralogy and geochemistry[4–6]. Most of these studies have been performed using ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy.

Typical applications of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy in mineralogy and geochemistry involve analysis of the iron oxidation states at iron sites in the mineral. Generally, the Mössbauer parameters permit one to distinguish the Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in tetrahedral, octahedral or dodecahedral coordination sites. For this kind of investigation Mössbauer spectroscopy is probably the best method. In certain structures, e.g., in oxides of the spinel type or in chain silicates, a lattice position may be occupied by Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in varying proportions. On the basis of the Fe^{2+}/Fe^{3+} ratios it is possible to draw conclusions about the partial pressure of oxygen during mineral crystallization. These data are of importance for mineral genesis studies. The large quadrupole splittings of high spin ferrous ions depend strongly on the surrounding electron structure and these values can be used to distinguish different minerals. Mössbauer spectroscopy has also been successfully applied in the nondestructive study of lunar samples returned in the course of the Apollo missions[7].

EXPERIMENTAL

Iron ores from Demir Hisar and Damjan, pyrite from Zletovo, chalcocite from Bučim and barite from Zletovo in Macedonia, and hematite from Vareš in Bosnia were investigated. All ^{57}Fe Mössbauer absorption spectra were obtained using a constant-acceleration Mössbauer spectrometer of standard design in conjunction with a multichannel analyzer. The spectrometer was calibrated using a thin α-iron foil. A ^{57}Co/Pt source was used. The spectra were recorded at room temperature (22°C) using transmission geometry. The isomer shifts are given relative to α-iron. The spectra were fitted to a sum of Lorentzian lines using a least squares SIRIUS evaluating program[8]. This program system is a modified version of the SIRIUS 40 system, the latter written in the Central Physical Research Institute, Budapest, Hungary.

RESULTS AND DISCUSSION

The Mössbauer spectrum of the iron ore sample from Demir Hisar is shown in Fig. 1 and the corresponding Mössbauer parameters are given in Table 1. At first, the spectrum was fitted for two sextets (M_1 and M_2) with input Mössbauer

Digitized by Google

data characteristic for magnetite. Magnetite has an inverted spinel structure and the iron ions are distributed among tetrahedral and octahedral sites. Component M_1 corresponds to the tetrahedral (A) site occupied by Fe^{3+} ions. The octahedral

TABLE 1. ^{57}Fe Mössbauer Parameters of Some Minerals from Yugoslavia at Room Temperature

Sample (Source)	Lines	δ*,** (mm/s)	Δεq (mm/s)	$H_{5/2}$ (kOe)	Γ (mm/s)	M and Q areas (mm/s)	Iron component	A (%)
Iron oxide ore (Demir Hisar)	M_1	0.210	-0.044	506	0.689	0.149	Fe_3O_4	39
	M_2	0.724	-0.052	468	1.213	0.142	Fe_3O_4	37
	M_3	0.561	-0.096	503	0.571	0.092	α-Fe_2O_3	24
Hematite (Vareš)	M_1	0.433	-0.096	518	0.319	0.173	α-Fe_2O_3	98.3
	Q	1.366	2.12		0.252	0.003	$FeCO_3$	1.7
Pyrite (Zletovo)	Q	0.324	0.589		0.503		FeS_2, cubic	
Chalcocite (Bučim)	Q	0.325	0.561		0.367		FeS_2	
Barite (Zletovo)	Q	1.336	1.659		0.457		$FeCO_3$	

*Isomer shifts are given relative to α-iron.

**Experimental errors: δ = ±0.005 mm/s
$H_{5/2}$ = ±1 kOe

(B) sites occupied by Fe^{2+} and Fe^{3+} ions are characterized by component M_2. The linewidth Γ of the component M_1 exhibited a very large value indicating the presence of an additional component. Fitting of the spectrum was significantly improved by introducing the additional magnetic component M_3. The Mössbauer parameters of component M_1 and M_2 correspond to magnetite[9–12], while component M_3 is ascribed to hematite. Values of the internal magnetic field for hematite samples are often smaller than $H_{5/2}$=515—518 kOe characteristic of synthetic hematite at room temperature[13]. There are two reasons for this behaviour. Firstly, when the particles are very small, there is a decrease in the value of the internal magnetic field, e.g., particles of 18 nm in size (average) have a value of $H_{5/2}$=503 kOe[14]. Secondly, ionic exchange of Fe^{3+} by other cations, e.g., the substitution of 0.1% Al in $(Al_xFe_{1-x})_2O_3$ yields a value of $H_{5/2}$=504 kOe[15]. Since, the Mössbauer spectrum shown in Fig. 1 has no central quadrupole doublet at room temperature (indicative of small particle size) is it more likely that the low value of the internal magnetic field ($H_{5/2}$=503 kOe) is caused by the occupation of Fe^{3+} sites in the hematite crystal by metal ion impurities. The Mössbauer spectrum of iron ore from Damjan was similar in shape to that from Demir Hisar. The fitting procedure was the same as for iron ore from Demir Hisar. Goethite was not observed in the spectra of ores from either source.

The Mössbauer spectrum of the hematite mineral from Vareš is shown in Fig. 2. The spectrum consists of a sextet and a small peak near the spectrum center. The Mössbauer parameters given in Table 1 are in accord with those from the literature for bulk hematite[16]. The small peak cannot be ascribed to superparamagnetic hematite since the $H_{5/2}$ has the value of bulk hematite and the isomer

Digitized by Google

shifts for the sextet $\delta_{M1}=0.433$ mm/s and the singlet $\delta_S=0.303$ mm/s are different. The spectrum is well fitted for a sextet and a doublet (M_1-Q) with $\delta_{M1}=0.433$ mm/s and $\delta_Q=1.366$ mm/s. The minor component is ascribed to 1.70% siderite. The presence of siderite impurity in the hematite mineral from Vareš is in accord with its origin in sedimentary deposits of Triassic limestone.

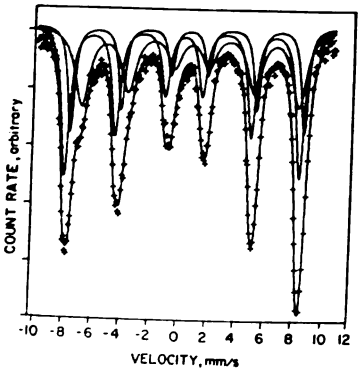


Fig. 1. ^{57}Fe Mössbauer spectrum of iron oxide ore from Demir Hisar.

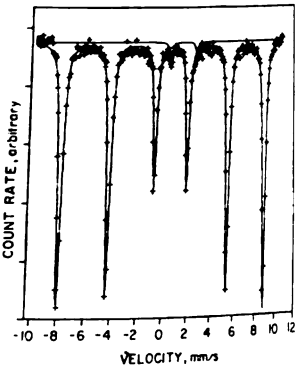


Fig. 2. ^{57}Fe Mössbauer spectrum of hematite mineral from Vareš.

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy has also been used in the present work to investigate pyrite (FeS_2, cubic) chalcocite (Cu_2S) and barite ($BaSO_4$) from the same geographic region in Macedonia. In the cases of chalcocite and barite the iron is present in small quantities as impurity. Compounds of the pyrite structure have been studied extensively by Mössbauer spectroscopy[17-21]. The quadrupole splitting and its temperature dependence, the isomer shift as well as the magnetic properties of pyrite all indicate that iron in pyrite exists as Fe^{2+} in a low-spin $3d^6$ state. Isomer shifts of ^{57}Fe in the compounds with the pyrite structure plotted against the lattice constant give a good linear relationship[20]. The Mössbauer spectrum of natural pyrite from Zletovo is characterized by a doublet at room temperature as shown in Fig. 3. The isomer shift $\delta=0.324$ mm/s and $Q=0.589$ mm/s are in good agreement with literature data[19,22] for pyrite samples from different sources. The linewidth $\Gamma=0.503$ mm/s (Table 1) is higher than that expected for a single doublet. This value suggests superposition or the near coincidence of two doublets which correspond to Fe(II) in pyrite and Fe(III) in the matrix of the sample. The fitting procedure applied in this work permits separation of the measured spectrum into two doublets, but it is not possible on the basis of very similar Mössbauer parameters to identify precisely the components. There is however, a method for distinguishing between Fe(II) in pyrite from Fe(III) in the matrix of the sample using Mössbauer spectroscopy as shown by Vértes[23]. In this method the specimen is heated under conditions that transform pyrite to hematite, while iron(III) in the matrix of the sample does not change. On the basis of the relative areas of the sextet from the hematite and the central doublet for the matrix iron(III) it is then possible to calculate precisely the amount of iron in pyrite and the amount of iron in the matrix of the sample. Such distributions, however, were not made in the present study.

Digitized by Google

A Mössbauer spectrum from the chalcocite from Bučim is given in Fig. 4. The smaller value of the linewidth indicates a higher Fe(II)/Fe(III) ratio in relation to that obtained for the pyrite sample. The presence of troilite (FeS)

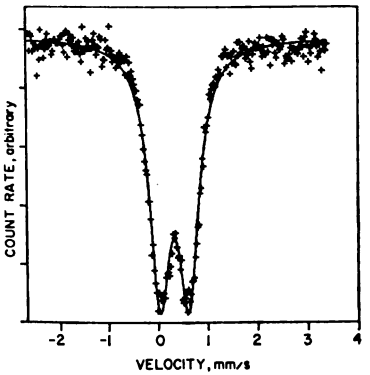


Fig. 3. ^{57}Fe Mössbauer spectrum of pyrite mineral from Zletovo.

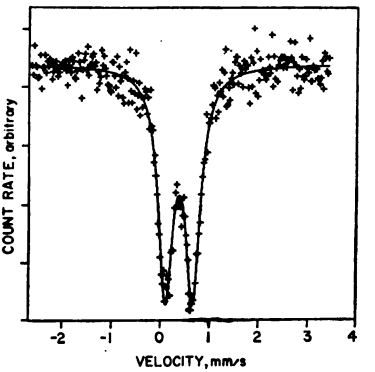


Fig. 4. ^{57}Fe Mössbauer spectrum of chalcocite mineral from Bučim.

and pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$) must be excluded, since their spectra are characterized by magnetic splitting components[21,22]. Pyrrhotite exhibits superposition of three sextets (dependent primarily on the value of the vacancy concentration x), whereas troilite gives rise to a single sextet with Mössbauer parameters rather close to those of one of the pyrrhotite sextets. On the basis of these data and the Mössbauer parameters given in Table 1 it can be concluded that the iron impurities in chalcocite are present in the FeS_2 form.

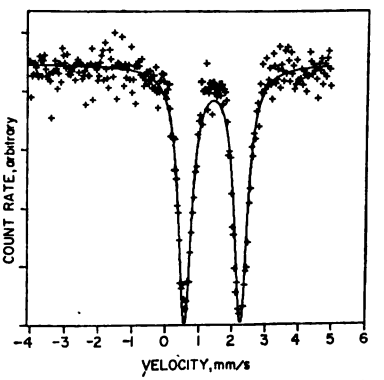


Fig. 5. ^{57}Fe Mössbauer spectrum of barite m neral from Zletovo.

A barite mineral from Zletovo has also been investigated by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy in order to identify the iron impurities. A spectrum of this mineral is shown in Fig. 5. Mössbauer parameters given in Table 1 are ascribed to iron(II)

Digitized by Google

in the form of carbonate. Isomorphic substitution of Ba^{2+} with Fe^{2+} must be excluded, since there is a great difference between the ionic radii of Ba^{2+} (0.134 nm) and Fe^{2+} (0.074 nm). Also, $FeSO_4$ and its hydrates show large values for Q of 2.70—3.20 mm/s [22]. The measured peaks of the spectrum shown in Fig. 5 indicate slight asymmetry owing to the texture and in small extent to the Goldanskii-Karyagin effect[3].

Acknowledgement. Thanks are due to Mr. D. Dimitrovski, chem. eng., representative of Zetovo-Probištip mines in Zagreb, for mineral samples from Macedonia and to Prof. A. Vértes rom the Lorand Eötvös University in Budapest for useful comments.

ИЗВОД

^{57}Fe MÖSSBAUER-ОВА СПЕКТРОСКОПСКА АНАЛИЗА НЕКИХ МИНЕРАЛА ИЗ ЈУГОСЛАВИЈЕ

СВЕТОЗАР МУСИЋ,[1,*] HENRY LEIDHEISER, Jr.[2] и GARY W. SIMMONS[2]

[1]*Институт „Руђер Бошковић", 41001 Загреб, и* [2]*Универзитет Лихај, Бетлехем, Пенсилванија, САД*

Различити минерали из Југославије који садрже жељезо су студирани помоћу ^{57}Fe Mössbauer-ове спектроскопије. Спектри жељезних оксидних рудача из Демир Хисара и Дамјана су веома слични по облику. Узорак жељезне оксидне рудаче из Демир Хисара садржавао је 76% магнетита (Fe_3O_4) и 24% хематита (α-Fe_2O_3), а хематит из Вареша имао је састав 98.3% α-Fe_2O_3 и 1.7% $FeCO_3$. Пирит (кубични FeS_2) из Злетова садржавао је такођер жељезо(III) у матриксу. У минералу халкозину (Cu_2S) из Бучима жељезна онечишћења се налазе у FeS_2 облику, а присутност спојева FeS или нестехиометријског $Fe_{1-x}S$ није замијећена. Жељезо(II) карбонат је откривен као минерално онечишћење у бариту ($BaSO_4$) из Злетова. У раду су сумирани квантитативни подаци добивени математичком обрадом ^{57}Fe Mössbauer-ових спектара.

(Примљено 20. јуна 1981)

REFERENCES

1. S Musić, Z. Dragčević, O. Lahodny-Šarc, I. Nagy-Czakó, A. Vértes, *J. Pysique*, **41**, C1-305 (1980)
2. I. Nagy-Czakó, S. Musić, A. Vértes, O. Hadžija, Z. Dragčević, O. Lahodny-Šarac, *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.*, accepted
3. S. Musić, I. Nagy-Czakó, A. Vértes, O. Hadžija, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **45**, 541 (1980) 1971
4. N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *„Mössbauer Spectroscopy"*, Chapman and Hall, London 1971
5. G. M. Bancroft, *„Mössbauer Spectroscopy. An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists"*, McGraw-Hill, London 1973
6. A. Vértes, L. Korecz, K. Burger, *„Mössbauer Spectroscopy"*, Elsevier, Amsterdam 1980
7. S. S. Hafner, *„Mössbauer Spectroscopy in Lunar Geology and Mineralogy" in Mössbauer Spectroscopy* (U. Gonser, Ed.), Vol. V, p. 167—199, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1975

Digitized by Google

8. S. I. Nagy, T. W. Weir, „*The SIRIUS Spectrum Evaluating Program*" (The Manual for internal use), CSCR, Lehigh University, Bethlehem 1980
9. A. Ito, K. Ono, Y. Ishikawa, *J. Phys. Soc., Japan*, **18**, 1465 (1963)
10. J. M. Dubois, G. LeCaer, C. Offroy, *Rev. Metallurgie*, Novembre, 621 (1977)
11. W. Meisel, *Kemiai Kozlomenyek*, **48**, 41 (1977)
12. T. Peev, S. Nagy, A. Vértes, I. Dobrevskii, *Radiochem. Radioanal. Letters*, **39**, 47 (1979)
13. L. H. Bowen, „*Mössbauer Spectroscopy of Ferric Oxides and Hydroxides*". Mössbauer Effect Data Index (J. Stevens Ed.), University of North Carolina, March 1979
14. W. Kundig, H. Bommel, G. Constabaris, R. H. Lindquist, *Phys. Rev.*, **142**, 327 (1966)
15. C. Janot, H. Gibert, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **93**, 213 (1973)
16. G. W. Simmons, H. Leidheiser, Jr., „Corrosion and Interfacial Reactions" in „*Application of Mössbauer Spectroscopy*", Vol. I p. 85—125, Academic Press, New York-San Francisco-London 1976
17. I. Solomon, *RE Report CEA no.* 1622, p. 1—3, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Service de Documentation, Gif-sur-Yvette (France) 1960
18. A. G. Maddock, „Mössbauer Spectroscopy in Mineralogy" in „*Mössbauer Spectroscopy and its Applications*", p. 329—347, IAEA, Vienna 1972
19. J. B. Ward, D. G. Howard, *J. Appl. Phys.*, **47**, 388 (1976)
20. Y. Nishihara, S. Ogawa, *J. Chem. Phys.*, **71**, 3796 (1979)
21. A. K. Singh, A. Vértes, *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.*, **17**, 319 (1973)
22. G. P. Huffman, F. E. Huggins, *Fuel*, **57**, 592 (1978)
23. A. Vértes, private communcation.

Digitized by Google


Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (10) 579—586 (1981)

GHDB-772

546.48:661.848

Original scientific paper

CADMIUM(II) CHLORIDE AND BROMIDE COMPLEXES IN AQUEOUS MELTS OF $Ca(NO_3)_2 \cdot a\ NH_4NO_3 \cdot x\ H_2O$

ISTVÁN J. ZSIGRAI, JOLAN N. PILIPOVIĆ and IVAN J. GAL*

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Novi Sad University, YU-21000 *Novi Sad, and* **Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University*, YU-11000 *Belgrade*

(Received 10 July 1981)

Thermodynamic formation constants of CdX^+ and CdX_2(X=Cl, Br) at 323—353 K in aqueous melts $Ca(NO_3)_2 \cdot a\ NH_4NO_3 \cdot x\ H_2O$ (x=3.7—6) at high $Ca(NO_3)_2$ contents (0.6—0.8 mole fraction) are reported. The formation constants were determined from emf measurements in suitable concentration cells. The K_1 values for CdX^+ formation are analysed in terms of a quasi-lattice model of aqueous melts. The data obtained extend previous investigations at lower mole fractions of $Ca(NO_3)_2$ (0.08—0.40) and confirm the applicability of the model in interpreting thermodynamic data of ionic association in charge asymmetrical aqueous melt mixtures.

In our previous papers[1,2] the formation of cadmium(II) halide complexes in aqueous mixtures of calcium dinitrate and ammonium nitrate has been reported. The formation constants listed in those papers refer to aqueous melts of relatively low calcium dinitrate content. The present paper extends the investigation to higher contents of the 1 : 2 salt, covering the missing composition range of this low-melting salt system. The main purpose of the investigation was to elucidate the influence of the charge asymmetry of the medium on ionic association and complex formation. In a mixture of 1 : 2 and 1 : 1 salts, as in the case of calcium and ammonium nitrates, by changing the salt composition, two effects which might influence the course of a chemical reaction are introduced: an increase of Ca^{++} ions increases the charge asymmetry of the medium and affects ionic association through the reciprocal Coulomb-effect, whereas a decrease of NH_4^+ ions decreases the effect of hydrogen bonding between NH_4^+ ions and water molecules. An additional aim of the present investigation was to test a simple thermodynamic model for ionic association in aqueous melts[3].

EXPERIMENTAL

The preparation of aqueous melts, the Ag-AgCl and Ag-AgBr electrodes, the experimental set-up, and the emf measurements have been described earlier[1]. Our experimental data, the emf values, ΔE, as a function of salt composition, water content, Cd^{++} and halide (Cl^-, Br^-) concentration and temperature are too extensive to be tabulated in this paper. Therefore, they are deposited as supplementary material and can be obtained upon request from the authors. The consecutive association constants

$$K_1 = [CdX^+]/[Cd^{++}][X^-]$$

$$K_2 = [CdX_2]/[CdX^+][X^-]$$

Digitized by Google

have been determined according to the method of Braunstein *et al.*[4], modified for unsymmetrical charge distribution[5]. The basic equations are:

$$\exp\left(-\frac{F\Delta E}{RT}\right)-1=\frac{1+a}{2+a}K_1 n_{Cd}-\frac{1+a}{2+a}(K_1^2-2K_1K_2)n_{Cd}n_X+\ldots$$

$$\lim_{\substack{n_{Cd}\to 0\\ n_X\to 0}}\frac{\partial}{\partial n_{Cd}}\left[\exp\left(-\frac{F\Delta E}{RT}\right)-1\right]=\frac{1+a}{2+a}K_1$$

$$\lim_{\substack{n_{Cd}\to 0\\ n_X\to 0}}\frac{\partial^2}{\partial n_{Cd}\,\partial n_X}\left[\exp\left(-\frac{F\Delta E}{RT}\right)-1\right]=\frac{1+a}{2+a}(2K_1K_2-K_1^2)$$

Here, F is the Faraday constant, n_{Cd} and n_X are the ion fractions of Cd^{++} and X^-, whereas a is the mole ratio $NH_4NO_3/Ca(NO_3)_2$. The constants K_1 and K_2 are evaluated graphically[4] and they are true thermodynamic constants since they refer to infinite dilution of the solutes Cd^{++} and X^-. The association constants are listed in Table I. The estimated error in K_1 is about 5%, in K_2 about 15%.

TABLE I. Association constants K_1 and K_2 (ion fraction scale)

Moles per mole NH_4NO_3 (a)	$Ca(NO_3)_2$ H_2O (x)	temp./K	K_1	K_2	K_1/K_2
		Cadmium chloride complexes			
0.67	4.85	323	832	352	2.36
	4.10	338	1016	434	2.34
	4.40		960	470	2.04
	4.85		824	322	2.56
	5.77		632	211	3.00
	3.50	353	1106	497	2.22
	3.80		1008	419	2.41
	4.10		861	420	2.05
	4.40		808	294	2.75
	4.85		699	302	2.31
	5.77		565	224	2.52
0.40	5.00	323	775	340	2.28
	4.40	338	994	405	2.45
	4.60		857	295	2.90
	5.00		768	287	2.68
	5.77		634	227	2.79
	3.70	353	893	384	2.32
	3.95		806	350	2.30
	4.20		766	330	2.32
	4.60		686	315	2.18
	5.00		585	238	2.45
	5.77		475	177	2.68
0.25	5.00	323	871	385	2.26
	4.40	338	900	345	2.61
	4.60		828	319	2.60
	5.00		711	263	2.70
	5.77		576	189	3.05

Digitized by Google

Table I, cont.

	3.70	353	1053	382	2.76
	4.10		900	395	2.28
	4.40		810	340	2.38
	4.60		756	248	3.05
	5.00		648	255	2.54
	5.77		513	178	2.88
		Cadmium bromide complexes			
0.67	4.85	323	2655	1140	2.33
	4.10	338	2824	1297	2.18
	4.40		2208	1027	2.15
	4.85		2019	934	2.16
	5.77		1328	528	2.52
	3.50	353	3520	1605	2.19
	3.80		3384	1534	2.21
	4.10		2600	1223	2.12
	4.40		2400	986	2.43
	4.85		1952	847	2.30
	5.77		1328	528	2.52
0.40	5.00	323	2108	965	2.18
	4.20	338	2914	1294	2.25
	4.60		2143	982	2.18
	5.00		1863	805	2.31
	5.77		1234	507	2.43
	3.70	353	3130	1410	2.22
	3.95		2940	1399	2.10
	4.20		2472	1107	2.23
	4.60		2074	1001	2.07
	5.00		1695	702	2.41
	5.77		1298	523	2.48
0.25	5.00	323	2174	968	2.24
	4.40	338	2430	1122	2.16
	4.60		2106	938	2.24
	5.00		1858	836	2.22
	5.77		1323	588	2.25
	3.70	353	3286	1586	2.07
	4.10		2758	1302	2.12
	4.40		2185	992	2.20
	4.60		1998	926	2.16
	5.00		1670	752	2.22
	5.77		1134	533	2.13

DISCUSSION

Table I shows some significant trends. At equal melt composition and temperature, the association constants of bromide complexes are always higher than the corresponding values for chloride complexes. This is expected, since it is known from dilute aqueous solution that the strength of the covalent bonds between cadmium ions and halide ligands increases in the order $Cl<Br<I$. Further, all association constants increase if the water content (x) decreases (at equal salt composition and temperature). The association constants increase with temperature, if all other factors are kept constant. The influence of the salt composition on the association constants of chloride complexes is not very significant, but in the case of bromide complexes the constants increase if the $Ca(NO_3)_2$ content of the melt increases (or if the value of a in the first column of Table I decreases). Another interesting phenomenon is the ratio of K_1/K_2 (last column of Table I) which is always between 2 and 3, close to the statistical ratio $2\ Z/(Z-1)$ for non-directional

Digitized by Google

ligand coordination[6] (Z is the coordination number of the Cd^{++} ion). If Z is 6, 5 or 4, this ratio is 2.4, 2.5 or 2.6, respectively. In dilute aqueous solutions, the statistical ratio defined above is not valid[7] and the K_1/K_2 ratio is expected to be higher. A quantitative analysis of the infuence of water content and temperature on the first association constant K_1 should be possible by means of a quasi - lattice thermodynamic model developed earlier[3]. According to this model, the Gibbs free energy change for the ionic association $Cd^{++}+X^{-}=CdX^{+}$, at constant salt composition (a=const), depends on the temperature and water content of the aqueous melt (expressed in terms of the mole ratio $x=H_2O/Ca(NO_3)_2$):

$$\Delta G_1^0 = -RT\ln K_1 = \Delta E_1 + \frac{(\Delta E_2 - \Delta E_1)\,kx}{(Z-kx)\exp\left(\frac{\Delta E_2-\Delta E_1}{RT}\right)+kx} -$$

$$-RT\left[\frac{(Z-kx)\ln(Z-kx)}{Z-kx+(kx)\exp\left(\frac{\Delta E_1-\Delta E_2}{RT}\right)} + \frac{(kx)\ln(kx)}{kx+(Z-kx)\exp\left(\frac{\Delta E_2-\Delta E_1}{RT}\right)}\right]. \quad (1)$$

Here, Z is the average coordination number of Cd^{++} ions, $k=1.04$ is a hydration parameter defined and evaluated for the present system in a previous work[1], whereas ΔE_1 and ΔE_2 are bond-energy differences expressed in terms of pairwise interaction energies: ΔE_1 is the energy difference (in kJ mol^{-1}) when a X^- anion replaces a NO_3^- anion in the coordination sphere of Cd^{++}, whereas ΔE_2 is the energy difference when X^- replaces a water molecule in that coorcination sphere[3]. The difference $\Delta E_1 - \Delta E_2 = \Delta E_h$ is obviously the energy change when one water molecule replaces a NO_3^- bound to Cd^{++} (hydration energy bond of Cd^{++} in the nitrate melt). When the water content of the melt is zero ($kx=0$), or when $kx=Z$, eq. 1 is reduced to

$$\Delta G_1^0(kx=0) = \Delta E_1 - RT\ln Z \quad (2)$$

and

$$\Delta G_1^0(kx=Z) = \Delta E_2 - RT\ln Z. \quad (3)$$

Assuming a coordination number $Z=6$,[3] the parameter ΔE_1 can be obtained (eq. 2) from the equilibrium constant K_1 in the anhydrous melt, and ΔE_2 (eq. 3) from the value of K_1 in a melt having a water content $x=Z/k=5.77$. These parameters are differences in bond energies and should be practically temperature independent.

The calculation of ΔE_2 with eq. 3 is straightforward, but the calculation of ΔE_1 with eq. 2 is, unfortunately, not possible since at higher temperature, in the anhydrous melt, the silver — silver halide electrodes do not operate in a reproducible way, which might be due to various side reactions and decomposition of ammonium nitrate. Therefore no direct experimental determination of ΔE_1 was feasible. However, it was possible to estimate the ΔE_1 value by fitting eq. 1 to all our K_1 values for various water contents (x) and temperatures, at constant salt composition (a), using a simple computer program. If the model represented by eq. 1 holds, the fitted ΔE_1 value should be independent of x and temperature. The values of the parameters are listed in the last column of Table II. With these parameters the ΔG^0 (or K_1) values can be calculated for any water content of the

melt (from $x=0$ to $x=5.77$) and temperature. In the third and fourth column of Table II, the experimental and calculated values of ΔG^0 are listed and can be compared.

TABLE II. The parameters of eq. 1 and the experimental and calculated values of ΔG_1^0

x (moles H_2O per mole $Ca(NO_3)_2$	temp./K	$-\Delta G_1^0 = RT\ln K_1$/kJmol^{-1} experiment. (Table I)	calculated (eq. 1)	Parameters
		Cadmium chloride complexes		
		$Ca(NO_3)_2 \cdot 0.67\ NH_4NO_3 \cdot x\ H_2O$		
4.85	323	18.1	18.4	$Z = 6$
0.00	338		23.8	$k = 1.04$
4.10		19.5	19.8	$\Delta E_1 = -18.8$ kJmol^{-1}
4.40		19.3	19.3	$\Delta E_2 = -13.2$ kJmol^{-1}
4.85		18.9	18.2	
5.77		18.1	18.3	
0.00	353		24.1	
3.50		20.6	20.8	
3.80		20.3	20.4	
4.10		19.8	19.9	
4.40		19.6	19.3	
4.85		19.2	18.3	
5.77		18.6	18.5	
		$Ca(NO_3)_2 \cdot 0.40\ NH_4NO_3 \cdot x\ H_2O$		
5.00	323	17.9	18.3	$\Delta E_1 = -18.8$ kJmol^{-1}
0.00	338		23.5	$\Delta E_2 = -13.0$ kJmol^{-1}
4.40		19.4	19.0	
4.60		19.0	18.6	
5.00		18.7	17.5	
5.77		18.1	18.0	
0.00	353		23.7	
3.70		19.9	20.3	
3.95		19.6	19.9	
4.20		19.5	19.5	
4.60		19.2	18.7	
5.00		18.7	17.6	
5.77		18.1	18.2	
		$Ca(NO_3)_2 \cdot 0.25\ NH_4NO_3 \cdot x\ H_2O$		
5.00	323	18.2	18.6	$\Delta E_1 = -19.0$ kJmol^{-1}
0.00	338		24.0	$\Delta E_2 = -12.9$ kJmol^{-1}
4.40		19.1	19.4	
4.60		18.9	19.0	
5.00		18.4	17.8	
5.77		17.9	18.0	
0.00	353		24.2	
3.70		20.4	20.7	
4.10		20.0	20.1	
4.40		19.6	19.5	
4.60		19.4	19.0	
5.00		19.0	17.9	
5.77		18.3	18.2	

Table II, cont.

		Cadmium bromide complexes		
		$Ca(NO_3)_2 \cdot 0.67\ NH_4NO_3 \cdot x\ H_2O$		
4.85	323	21.2	21.5	$\Delta E_1 = -21.6$ kJmol^{-1}
0.00	338		26.6	$\Delta E_2 = -15.5$ kJmol^{-1}
4.10		22.3	22.7	
4.40		21.6	22.2	
4.85		21.4	21.0	
5.77		20.2	20.5	
0.00	353		26.8	
3.50		24.0	23.7	
3.80		23.8	23.2	
4.10		23.1	22.7	
4.40		22.8	22.1	
4.85		22.2	21.0	
5.77		21.1	20.8	
		$Ca(NO_3)_2 \cdot 0.40\ NH_4NO_3 \cdot x\ H_2O$		
5.00	323	20.6	21.2	$\Delta E_1 = -21.9$ kJmol^{-1}
0.00	338		27.1	$\Delta E_2 = -15.4$ kJmol^{-1}
4.20		22.4	22.9	
4.60		21.6	22.0	
5.00		21.2	20.8	
5.77		20.0	20.4	
0.00	353		27.3	
3.70		23.6	23.8	
3.95		23.4	23.4	
4.20		22.9	22.9	
4.60		22.4	22.0	
5.00		21.8	20.8	
5.77		21.0	20.6	
		$Ca(NO_3)_2 \cdot 0.25\ NH_4NO_3 \cdot x\ H_2O$		
5.00	323	20.6	20.9	$\Delta E_1 = -21.9$ kJmol^{-1}
0.00	338		27.2	$\Delta E_2 = -15.3$ kJmol^{-1}
4.40		21.9	22.6	
4.60		21.5	22.1	
5.00		21.2	20.8	
5.77		20.2	20.3	
0.00	353		27.4	
3.70		23.8	23.9	
4.10		23.2	23.2	
4.40		22.6	22.6	
4.60		22.3	22.1	
5.00		21.8	20.8	
5.77		20.6	20.5	

The ΔE_1 parameters which refer to the anhydrous melts are of special importance for molten salt chemistry[6]. Although in the present systems these parameters could not be obtained by direct experimental measurement, they fit quite well to the values estimated or extrapolated for lower calcium nitrate content[1,2] and to the extrapolated values for pure anhydrous calcium nitrate[8,3] and ammonium nitrate[9]. The dependence of ΔE_1 on the salt composition is shown in Fig. 1. One can see that this dependence is not the same for $CdCl^+$ and $CdBr^+$. In the former case we can note a smooth, continuous function which encompasses the salt systems NH_4NO_3 — $Ca(NO_3)_2$ and KNO_3 — $Ca(NO_3)_2$. In the latter case ($CdBr^+$) the ΔE_1 value in pure $Ca(NO_3)_2$ fits poorly. Since all the points in Fig. 1 are estimates obtained by extrapolation to zero water content, or by fitting a model to the experimental data obtained in aqueous melts, they are necessarily less reliable and therefore not suitable for a more elaborate analysis.

Digitized by Google

At present, we can accept Fig. 1 as a rough illustration of the effect of charge asymmetry of the salt medium on bond energies of simple complexes.

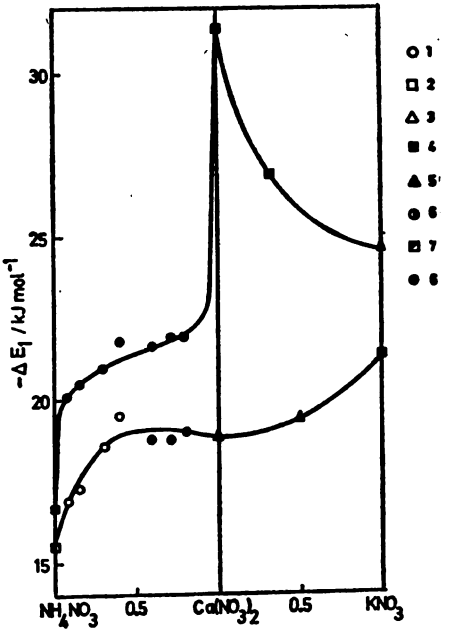


Fig. 1. Dependence of ΔE_1 on salt composition. Data points: *1* — ref. 1, *2* — ref. 9, *3* — ref. 10, *4* — refs 5 & 8, *5* — ref. 3, *6* — ref. 2, *7* — ref. 11, *8* — this work.

Acknowledgement. The authors acknowledge the financial support of the Scientific Coucil of the SAP Vojvodina, Novi Sad.

ИЗВОД

ХЛОРИДНИ И БРОМИДНИ КОМПЛЕКСИ КАДМИЈУМА(II) У ВОДЕНИМ РАСТОПИМА $Ca(NO_3)_2 \cdot aNH_4NO_3 \cdot xH_2O$

ИШТВАН Ј. ЖИГРАИ, ЈОЛАН Н. ПИЛИПОВИЋ и ИВАН Ј. ГАЛ*

*Институт за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду и Хемијски институт, *Природно-математички факултет, Универзитет у Београду*

Дате су термодинамичке константе настајања CdX^+ и CdX_2 (X=Cl, Br) на 323—353K у воденим растопима $Ca(NO_3)_2 \cdot aNH_4NO_3 \cdot xH_2O$ ($x=3,7$—6) при високом садржају $Ca(NO_3)_2$ (молска фракција 0,6—0,8). Константе настајања су одређене мерењем електромоторне силе погодних концентрационих спрегова. Вредности K_1 за настајање, CdX^+ анализиране су на бази квази-кристалног модела водених растопа. Добијени резултати проширују раније истраживања при мањој молској фракцији $Ca(NO_3)_2$ (0,08—0,40) и потврђују применљивост модела у интерпретацији термодинамичких података јонске асоцијације у електрички несиметричним смешама водених растопа.

(Примљено 10. јула 1981)

Digitized by Google

REFERENCES

1. I. J. Zsigrai, R. M. Nikolić, I. J. Gal, *J. Chem. Soc.* (*Dalton*), 879 (1976)
2. I. J. Zsigrai, I. J. Gal, R M. Nikolić, *Ibid.*, 549 (1978)
3. I. J. Gal, R. M. Nikolić, G. Heraković, *Ibid.*, 104 (1976)
4. J. Braunstein, M. Blander, R. M. Lindgren, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1529 (1962)
5. H. Braunstein, J. Braunstein, P. Hardesty, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1907 (1973)
6. M. Blander (editor), „*Molten Salt Chemistry*", Interscience, New York 1964 (chapter 3)
7. I. J. Gal, G. Đurić, L. Melovska, *J. Chem. Soc.* (*Dalton*), 2066 (1973)
8. H. Braunstein. J. Braunstein, A. S. Minano, R. E. Hagman, *Inorg. Chem.*, **12**, 1407 (1973)
9. R. M. Nikolić, I. J. Gal, *J. Chem. Soc.* (*Dalton*), 162 (1972)
11. J. Braunstein, A. S. Minano, *Inorg. Chem.*, **3**, 218 (1964).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (10) 587—593 (1981)

GHDB-773

546.821:541.138.2

Original scientific paper

CORROSION OF TITANIUM. I. CORROSION OF TITANIUM IN WATER

MILENKO V. ŠUŠIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550, YU-11001 *Belgrade*

and

MOMČILO M. RISTIĆ

Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, Knez Mihailova 45, YU-11000 *Belgrade*

(Received 28 May 1981)

The process of corrosion of titanium in water at pH 7.0 to 8.2 was investigated. Samples of titanium sheet plate, pressed titanium powder pellets and sintered pellets were investigated. It was shown that the corrosion current decreases in accordance with the complex exponential law, due to titanium becoming covered by a protective oxide film. A mathematical expression was found for the current decrease with time. Using short-time data, it enables a calculation of the corrosion current and the quantity of formed protective layer for any corrosion (passivation) time.

Titanium with its numerous alloys is well known as a relatively stable metal and resistant to corrosion agents about which rather voluminous literature is available[1–5]. In gas media at elevated temperatures the stability decreases and even a very fast reaction occurs. However, in addition to numerous results concerning the corrosive behaviour of titanium and its alloys even nowadays intensive investigations of both pure titanium and its numerous alloys prepared under various conditions are being carried out[6,7].

EXPERIMENTAL

Investigations were carried out on three sample types: plate, pressed powder pellets, and sintered pressed powder pellets made of high purity grade Ti plate and electrolytically produced Ti powder, respectively (Soviet product). The powder, 2 μm, was pressed and sintered up to 50% porosity and density of 2.3 g/cm³. The investigations were performed in distilled and tap water, of pH 8.2, 8.0 and 7.0. Sheet plate was cut into pieces the dimensions of which were 1.5 × × 1.5 cm², and thickness 0.2 mm. The experiments comprised measurement of corrosion currents under potentiostatic conditions and measurement of voltage changes under galvanostatic conditions, as shown schematically in Fig. 1. The corrosion current is measured by measuring the potential drop with time, at resistance ends, by means of the recorder P (scheme b), while the rise of voltage with time is measured by means of the recorder P (scheme a). The variable resistance R in scheme b is connected in line with the electrolytic cell, while the resistance in scheme a is connected potentiometrically.

Digitized by Google

RESULTS

The results show that the studied samples are prone to corrosion (passivation) in water. Under potentiostatic conditions the current decrease with time

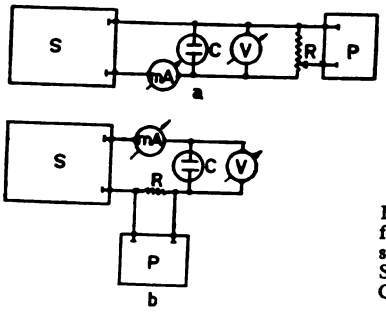


Fig. 1. The scheme of the electric circuit for corrosion (passivation) study: a) at constant current and b) at constant voltage. S — constant current and voltage source, C — electrolytic cell, R — resistances, P — recorder.

curves are obtained, as shown, for example in Fig. 2, while under galvanostatic conditions a linear dependence of the increased voltage drop through the increasing protective film is obtained until this is broken through and oxygen starts to be

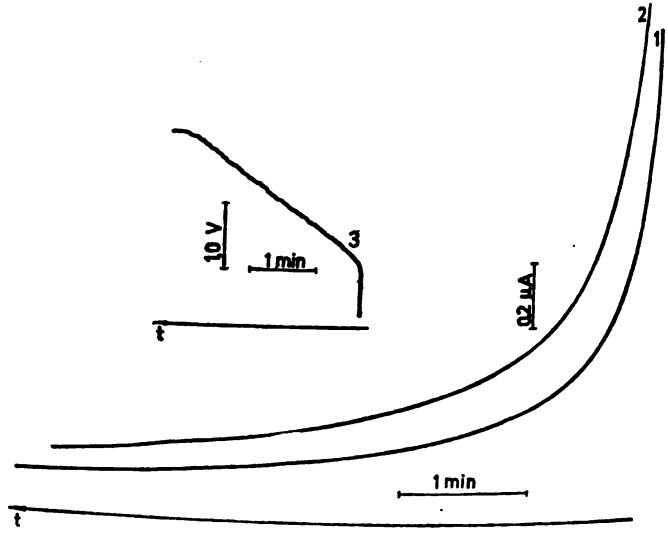


Fig. 2. Current decrease with time at Ti sheet plate corrosion: 1) pH = 8.0, 2) pH = 7.0 3) Voltage rise with time at i = 0.089 mA/cm².

evoluted onto the passivated titanium electrode and the voltage does not rise any longer, Fig. 2. The rate of current decrease with time depends on the studied sample quality and the corrosion medium. From the figure one can see that in

Digitized by Google

a plate sample and in the pressed pellet only the current decreases rather rapidly and asymptotically tends to zero, while in a sintered pellet the current decreases much more slowly.

The analysis of current-time curves shows that the relation[8]

$$i^{-1}-i_0^{-1}=k/bt \tag{1}$$

can be applied. Its logarithmic form is

$$-\log i+\log[1-(i/i_0)]=\log(k/b)+\log t, \tag{2}$$

where i_0 is the corrosion current in time $t=0$, and i is the corrosion current in time t; k and b are constants.

The left hand side of eq. (2), marked as F, when plotted against $\log t$ gives a straight line in the cases where on the metal surface an oxide film of constant current efficiency is formed. The slope is near unity if the efficiency is close to unity, as it is the case with the formation of an oxide film on tantalum in several electrolytes. Table I shows the results of the analysis of corrosion current decrease with time curves for four cases shown in Fig. 3 in accordance with eq. (2). It is

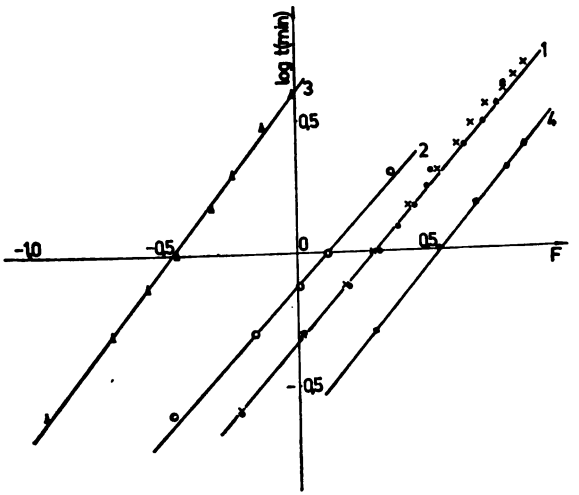


Fig. 3. Dependence of current on $\log t$, according to eq. (2). Sheet plate: (×) pH = 8.0, tap water, (●) pH = 8.2, distilled water, (O) pH = = 7.0, tap water, (▲) pellet, pH = 8.0, tap water, (□) the same as (×) but twice as fast decrease of current assumed.

seen that for all the samples (except for the sintered sample that is not recorded) straight lines with slopes near to unity, as it is predicted by eq. (2), are obtained. For the sample of titanium obtained by titanium powder sintering, a nonlinear dependence is obtained, and the current decreases with time very slowly, which shows much greater corrosion instability of such titanium materials (samples), as compared to titanium plate and only the pressed powder pellet.

Digitized by Google

From a corrosion, i.e. passivation point of view, the $i_o\,i$ ratio is worth attention. Namely, the i_o/i ratio describes the corrosion current decrease rate, i.e. the passivation rate. In Fig. 3 one can see that $\log(k/b)$ differs with various samples, while the slope $\Delta F/\Delta\log t$ is quite close to unity. Two minutes after the electric circuit is closed the data concerning various samples are as follows:

	i_o/i	$\log(k/b)$	k/b	slope	pH	sample
1.	4.83	0.29	1.95	0.889	8.2–8.0	plate
2.	4.76	0.12	1.32	0.972	7.0	plate
3.	2.09	−0.47	0.339	0.783	8.0	pressed powder pellet

Since the slope shows the current efficiency, one can see that the efficiency of the current in the formation of an oxide film is near unity in the first two cases while it is somewhat lower in the case of the pressed powder pellet. Most probably this is due to the difference in the purity of the samples. It is also seen that the k/b ratio represents the current reduction rate, i.e. the passivation rate; with a rise in the passivation rate the k/b ratio increases as well. This is seen clearly if for sample 1 one assumes that the current is reduced at a rate twice as high, i.e. that for two minutes it is reduced as much as it usually does within four minutes. Then the straight line 4, in Fig. 3, is obtained. The slope is equal to the one of the line 1, but the line is shifted to the right parallel to the x axis, i.e. the k/b ratio increases. When i_o/i becomes 4.83 in two minutes time, i.e. i_o decreases by 4.83 times of its original value, k/b is 1.95 (straight line 1). But if it decreases at a higher rate, i.e. for the same period i_o/i reaches 7.96, i.e. i_o becomes 7.96 tmes lower, k/b gets up to 3.45, which indicates a clear connection between k/b and the passivation rate. In the cases in which the passivation process behaves according to eq. (1), from the current decrease measurements performed in short times one can calculate the time of complete or satisfactory passivation, as well as the total quantity of corroded material, at any time after the passivation start.

The constant k can be determined by following the increase of the voltage drop through the oxide film, Fig. 1a, which is proportional to the film thickness, i.e. the quantity of the current necessary for its formation, Q. Thus, the voltage drop can be given as

$$V=kQ.$$

Since $Q=i\,t$, where i is the constant current (galvanostatic method) of the film formation during time t,

$$V=k\,i\,t \text{ or } \Delta V/\Delta t=k\,i.$$

The constant k is expressed in $\mathrm{V\,cm^2/tA=V\,cm^2/C}$, if the current is given in amperes per sample surface unit. In the studied samples at pH=8.0 to 8.2, k is 1.73 (V/min mA) (for 4.5 $\mathrm{cm^2}$), and at pH=7.0 k is 2.6 (V/min mA) (for 4.5 $\mathrm{cm^2}$).

The quantity of the protective oxide film formed during time t is proportional to the quantity of the current, Q, determined by integrating eq. (1)

$$Q=i_0\,b\int_0^t \frac{\mathrm{d}t}{b+i_0\,kt}=\frac{b}{k}\ln\frac{b+i_0\,kt}{b}. \tag{4}$$

Digitized by Google

The consideration of eq. (4) shows that a separate determination of the constant k is not necessary, since the k/b ratio is constant and already determined by the graph of eq. (2). Thus, Q depends on t only, as all other values are constant. Therefore, when k/b is determined, then for the purpose of calculating Q, one can assume any value for k, and always, for identical time t, identical value is obtained for Q, because the constant b adapts to the chosen k value, and k/b remains unchanged. However, such an obtained b value cannot be brought in connection with the electrode process kinetics, as it can be done when b is determined through the k value determined experimentally.

The correctness of eq. (4) was checked experimentally. For titanium plate, in the solution of pH 8.0 to 8.2, Fig. 3, $k/b=1.95$, while the k value was 1.73×10^{-3} (V/min μA for 4.5 cm²).

TABLE I. *Analysis of current decrease with time curves.*

t, min.	log t	i, μA	log i	$-\log i+\log(1-i/i_0)=F$
		Titanium plate, tap water of pH = 8.0		
0.0		$i_0=1.112$		
0.25	−0.60	0.66	−0.180	−0.210
0.5	−0.30	0.51	−0.292	0.0255
0.75	−0.125	0.41	−0.387	0.188
1.0	0.0	0.35	−0.456	0.292
1.5	0.176	0.27	−0.568	0.426
2.0	0.30	0.23	−0.638	0.538
2.5	0.40	0.20	−0.700	0.614
3.0	0.477	0.18	−0.744	0.667
3.5	0.544	0.16	−0.796	0.728
4.0	0.602	0.14	−0.854	0.796
4.5	0.653	0.13	−0.886	0.832
5.0	0.70	0.12	−0.921	0.871
		Titanium plate, distilled water of pH=8.2		
0.0		$i_0=0.76$		
0.25	−0.60	0.52	−0.284	−0.216
0.5	−0.30	0.42	−0.377	0.026
0.75	−0.125	0.35	−0.456	0.192
1.0	0.0	0.30	−0.523	0.315
1.25	0.097	0.27	−0.569	0.383
1.5	0.176	0.24	−0.620	0.455
1.75	0.243	0.224	−0.650	0.498
2.0	0.30	0.22	−0.658	0.509
2.5	0.40	0.176	−0.754	0.644
3.0	0.477	0.154	−0.812	0.713
3.5	0.544	0.140	−0.854	0.765
4.0	0.602	0.134	−0.873	0.784
Titanium plate, tap water, pH = 8.0 (given current decrease, line 4 in Fig. 3)				
0.0		$i_0=1.112$		
0.5	−0.60	0.35	−0.456	0.292
1.0	0.0	0.23	−0.638	0.538
1.5	0.176	0.18	−0.745	0.667
2.0	0.30	0.14-	−0.854	0.796
2.5	0.40	0.12	−0.921	0.871
		Titanium plate, tap water, pH = 7.0		
0.0		$i_0=1.64$		
0.25	−0.60	1.06	0.0253	−0.476

Digitized by Google

Table I, cont.

0.50	−0.30	0.76	−0.119	−0.157
0.75	−0.125	0.61	−0.215	0.0127
1.0	0.0	0.52	−0.284	0.118
2.0	0.30	0.344	−0.463	0.361
		Pressed powder pellet, pH = 8.0		
0.0		i_0 = 1.86		
0.25	−0.60	1.54	0.187	−0.951
0.50	−0.30	1.35	0.130	−0.692
0.75	−0.125	1.23	0.090	−0.559
1.0	0.0	1.12	0.049	−0.449
1.5	0.176	0.98	−0.009	−0.316
2.0	0.30	0.89	−0.051	−0.239
3.0	0.477	0.77	−0.113	−0.119
4.0	0.602	0.70	−0.155	−0.050

According to eq. (4) in one minute time, during which the initial current i_0=1.112 μA decreases, the quantity of current that passes through the system is Q=35.48 μC, while the value obtained by the graphic integration is 33.5 μC. For five minutes period eq. (4) gives the value Q=75.97 μC, while the graphic integration yields Q=75.0 μC.

From these data the thickness, i.e. the quantity of TiO_2 per titanium plate surface unit can be calculated easily. If 35.48 μC passes for one minute, then $0.92 \cdot 10^{-10}$ moles of TiO_2 are formed, or $(0.92/4.5\ cm^2) \cdot 10^{-10} = 0.204$ moles of TiO_2/cm^2. For five minutes period 75.97 μC pase and $0.437 \cdot 10^{-10}$ moles of TiO_2/cm^2 are formed, and the corrosion (passivation) current is reduced to 0.027 μA/cm² after the fifth minute, and it continues to reduce further. Of a particular interest is the k/b ratio, as it is the passivation rate criterion. Namely, if the current decrease rate is such that k/b is not 1.95, but it is 3.45, as mentioned above, according to line 4 in Fig. 3, then according to eq. (4), assuming that $k = 1.73 \cdot 10^{-3}$ as above, in one minute time Q is found to be 27.39 μC, i.e. a lower current value for a better effect of passivation by a better oxide film. If the current decrease is slow and it is found that k/b=0.345, then for the same passivation period (one minute) and weaker protection, the quantity of current consumed is Q=56.35 μC. Thus one can see that a faster current decrease means a thinner protective film of better characteristics, which can be estimated from the values found for the k/b ratio. The constant b is in connection with the electrode process kinetics and follows from the Tafel equation, i.e.

$$b = RT/\beta zF = 0.0257/\beta z = 0.0257/\alpha_+$$

at 25°C, where α_+ is the coefficient of the transfer of electrons in the process of anodic protective layer formation.

Digitized by Google

ИЗВОД

КОРОЗИЈА ТИТАНА. I. КОРОЗИЈА ТИТАНА У ВОДИ

МИЛЕНКО В. ШУШИЋ

Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет Универзитета у Београду, п. пр. 550, 11001 *Београд*

и

МОМЧИЛО М. РИСТИЋ

Институт техничких наука, Српска академија наука и уметности, Кнез Михаилова 35, 11000 *Београд*

Извршено је испитивање процеса корозије титана у води при pH 7,0 до 8,2. Испитивани су узорци титановог лима, испреска од титановог праха и синтеровани испресак. Показано је да струја корозије опада по сложеном експоненцијалном закону услед прекривања титана заштитним оксидним слојем. Нађена је математичка формулација опадања струје са временом помоћу које се може из кратковремених мерења израчунати струја корозије и количина насталог заштитног слоја за ма које време трајања корозије (пасивације).

(Примљено 28. маја 1981)

REFERENCES

1. V. V. Andreeva, A. I. Glukhova, *Zh. priklad. khim.*, **35**, 1771, 1778 (1962)
2. Yu. I. Sorokin, H. L. Tseitlin, „*Metallovedenie titana*", Nauka, Moscow 1964, p. 160
3. R. V. Tsvetova, A. I. Krasil'nikov, *Zh. Fiz. Khim.*, **39**, 207 (1965)
4. Tavadze *et al.* in „*Titan i ego splavy*", 7th ed., AN SSSR, Moscow 1962, p. 263
5. Ya. G. Groshchenko, „*Khimiya titana*", Naukova dumka, Kiev 1970, p. 12
6. I. I. Kornilov, E. M. Kenina, N. G. Boriskina, M. N. Zabrodskin, *Zashchita Metallov*, **13**, No. 3, 317 (1977)
7. E. G. Kuznetsov, Ya. M. Kolotyrkin, N. G. Boriskina, I. I. Kornilov, *Elektrokhimiya*, **14**, No. 1, 16 (1978)
8. B. Simonović, M. Šušić, *Bull. Acad. Serbe Sci. Arts, Classe Sci. Nat.*, **56**, No. 15, 13 (1977).

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (10) 595—604 (1981)

GHDB-774

546.72:541.138.2

Original scientific paper

BRANCHING MECHANISM OF THE ANODIC IRON DISSOLUTION REACTION IN ACID SOLUTIONS

DRAGUTIN M. DRAŽIĆ and LAZAR Ž. VORKAPIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade, and Institute of Electrochemistry, ICTM, Belgrade

(Received 1 June 1981)

It has been shown that the two, experimentally often obtained sets of diagnostic criteria for anodic reaction of iron in acid solutions could be interpreted, instead as usually by BDD or Heusler reaction mechanisms, by a single reaction mechanism, in which the change of some of system properties (e.g. internal stresses in the electrode material) increases the rate constant of the slowest reaction step so that another step becomes rate determining. The one of the by products in the branching mechanism is adsorbed ferrous hydroxide, $Fe(OH)_{2,\,ads}$, which most probably, is the precursor of the passivating species, for which the simple calculations, assuming 80 kJ mol^{-1} for the adsorption free energy, show the thermodynamic stability in acid solutions at pH values up to zero. As an example, the Pourbaix diagram for iron is recalculated assuming 80 kJ mol^{-1} for adsorption energies for $Fe(OH)_{2,\,ads}$ and $Fe(OH)_{3,\,ads}$, and compared with the usual one.

It has been known for long time that the anodic dissolution reaction of iron, which is one of the two most important reactions determining the rate of the corrosion process, is a process affected by many experimental parameters. Very often a different polarization behaviour is obtained, either providing different diagnostic criteria for the anodic reaction mechanism, or differing in a more complex way (adsorption-desorption phenomena, change of mechanism, passivation, etc.). Therefore, in order to obtain reproducible and comparable experimental results many authors have tried to exclude secondary effects by rigorous purification of the solution, including pre-electrolysis, by using high purity material for the electrodes, by removing traces of oxygen, etc. Nevertheless, the obtained experimental results are still different. But most of them, particularly those obtained in acid electrolytes, could be assorted into two groups: the ones having a Tafel slope of $b_a \approx 30$ mV dec^{-1} and an anodic reaction order of $n_{OH^-} = 1.5—1.8$, assumed to be equal to 2, and the others with $b_a \approx 40$ mV dec^{-1} and $n_{OH^-} \approx 1$.

The first set of data has been interpreted by Heusler[1] as the two electron exchange „catalytic" mechanism, the catalysis performed by $(FeOH)_{ads}$, formed in a parallel reaction. The second one, however, has been interpreted by Bockris, Dražić and Despić[2] as consecutive two single electron exchange reactions with a monovalent adsorbed $(FeOH)_{ads}$ intermediate, which is often referred to as the BDD mechanism. Another difficulty arises from the fact that anodic transients for iron have more pronounced and longer lasting peaks (up to 1 s at low current densities) than most other metals[3], so that experimental data obtained with potentiodynamic techniques show a large span of apparent Tafel slopes,

Digitized by Google

depending on the sweep rate. Another difficulty in comparing the experimental data published by many authors, arises from the fact that they were not corrected for the ohmic drop between the Luggin capillary tip and the electrode surface.

It has been shown experimentally by Lorenz *et al.*[4] that the change from one mechanism to the other can be carried out *in situ* during the experiment by applying a very intensive tensile force, i.e. by introducing dislocations into the lattice or activating some of the surface atoms more than others. It has been shown also by Dražić and Vorkapić[5] that the switch from one set of kinetic parameters to another can also be performed, by prolonged cathodic charging of iron with hydrogen. All this indicates that there must be a more substantial reason for the observed behaviour, than a simple coincidence that the rate constants for the two, otherwise quite different mechanisms, are very similar in value, and so that the relatively small difference in experimental conditions can bring about the observed changes.

In this paper a mechanism for the anodic iron dissolution reaction in acidic solutions is proposed, which is in accordance with known experimental facts, including some additional ones obtained in the experimental part of this work. The mechanism proposed, seems to be self-consistent and more rational, than all the others proposed till now.

EXPERIMENTAL

Armco iron was used for the electrodes. They were made by machining into cylinders 1 mm in diameter with a working surface of 0.2 cm^2. After fixing into appropriate Teflon holders, the electrodes were washed with ethanol. The electrolyte was (p.a. grade) 0.5 mol/dm^3 $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ (pH = 1.66), in potentiodynamic and 0.5 mol/dm^3 H_2SO_4 (*p.a.* grade) in galvanostatic measurements, dissolved in triply distilled water. An all glass two compartment cell was used for the measurements. Purified hydrogen was used for flushing the cell prior and during the experiments. Potentiodynamic experiments were carried out with the PAR-173 potentiostat, Hewlett-Packard 3310A function generator, and HP 7044A *x-y* recorder, while for the galvanostatic steady state measurement a Stonehart BC 1200 potentiostat with a built-in *IR* drop correction circuit was used. All the potentials are expressed on the standard hydrogen scale.

RESULTS

(*i*) *Potentiodynamic cycling*

The potentiodynamic measurements carried out with Armco iron at pH= =1.66 in three different ways in a larger span of potentials rendered three different voltammograms, as shown in Figs 1—3. Fig. 1 represents the voltammogram when the cycling was carried out between the corrosion potential and +0.2 V. As seen, there is a hysteresis in the range of the first two hundred millivolts, while at more positive potentials the systematic passivation of the anodic process occurs, bringing iron to complete passivation in the tenth cycle.

This effect, as shown in Fig. 2 seems to be more pronounced at the electrode which was, prior to cycling, cathodically treated with hydrogen evolving at 136 mA cm^{-2} for 50 min. The general shape of the voltammogram being the same, the difference appears mainly in the slope of the positive branch and in the de-

Digitized by Google

crease of the number of cycles needed to reach the full passivation. In general, it seems that cathodic pretreatment somehow enhances the formation of the passivating species during the anodic sweeps.

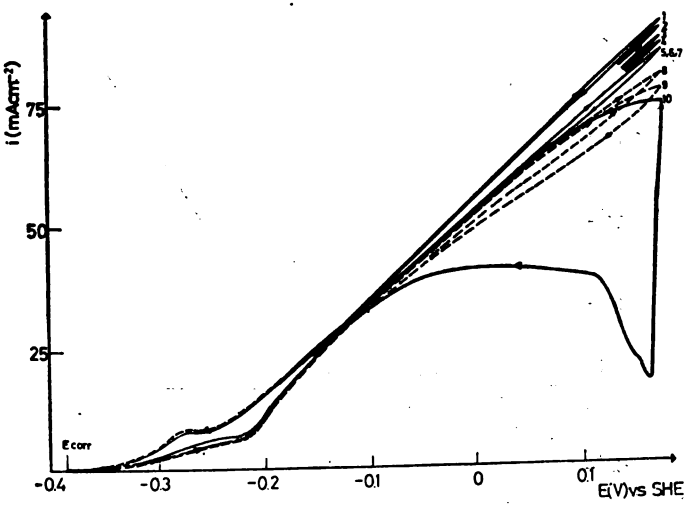


Fig. 1. Voltammograms of first 10 cycles for Armco iron electrode in acid sulphate electrolyte (pH 1.66, scanning rate 2 mV s^{-1}).

However, when the cathodic limit was shifted into the more negative region than the corrosion potential (for *ca* 400 mV) a chance was given to the passivating

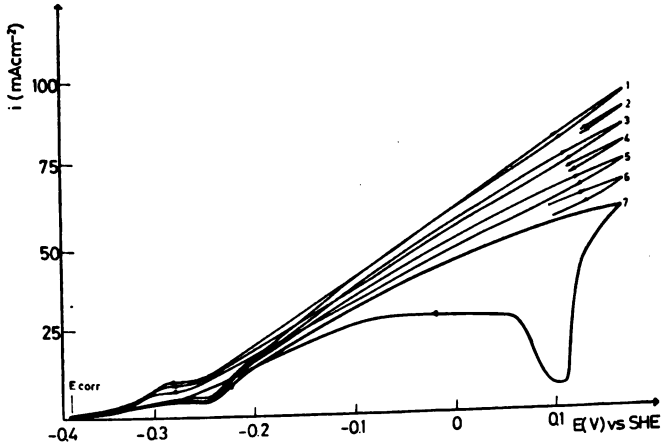


Fig. 2. Same as in Fig. 1, except that the electrode is cathodically polarized for 50 min with 136 mA cm^{-2}.

Digitized by Google

species to become reduced during the cathodic part of the cycle. After this change, as shown in Fig. 3, the voltammograms become quite reproducible even after the second cycle with no passivation effects up to +0.3 V. All this indicates that during the anodic polarization a product of the anodic reaction is formed which

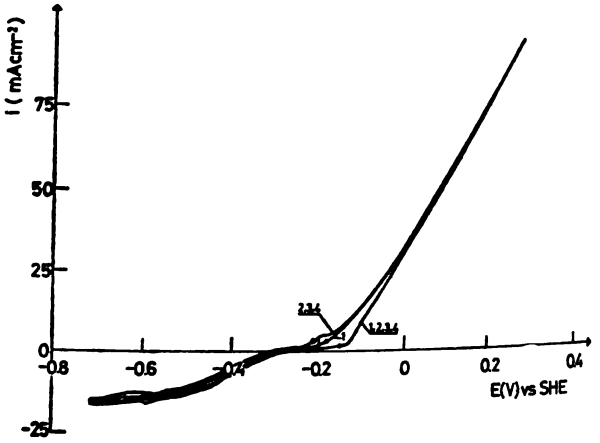


Fig. 3. Same as in Fig. 1, except that the cathodic potential limit was shifted to −0.72 V.

partially blocks the electrode surface and partially passivates it. Also, the fact that this effect is more pronounced for each new cycle shows that this species once formed is stable in the whole potential region of the anodic reaction, while Fig. 3 proves that it gets reduced when the cathodic limit of the sweep is much more negative than the corrosion potential.

On the other side, the total charge passed through the electrode before the passivation occurs is more than 10 C cm^{-2} in the first experiment (Fig. 1), or somewhat less in the second one, when cathodically pretreated iron was used (Fig. 2). Having in mind that *ca* 0.5 mC cm^{-2} is sufficient to produce a full monolayer, and also that the experimental results of other investigators (e.g. ref 6) show that a charge equivalent to not more than a few monolayers should be used to activate the passive iron by cathodic reduction, indicates that during the anodic process two parallel reactions occur simultaneously, one of them producing the adsorbed species, which are the presursors of the passivating film. Cathodic pretreatment of iron seems to increases the rate of the passivating process. On the other side, the observed time effect indicates that the primarily formed adsorbed species is not only responsible for the whole passivation effect, but an additional process occurs which produces something that more efficiently blocks the surface. This might be, for example, a simple restructuring of the primarily randomly adsorbed film, its further oxidation, etc.

(*ii*) *Steady state measurements*

Having the opportunity to make use of the advantages of the *IR* drop compensation unit of a Stonehart potentiostat, a series of galvanostatic steady state

Digitized by Google

measurement was carried out in order to collect data for Tafel slopes with very carefully corrected *IR* drops. In most of the measurements the results were similar to these obtained previously and published elsewhere[2,3,5]. However, an unexpected result was obtained in 0.25 mol/dm^3 H_2SO_4 as the electrolyte, as shown in the anodic Tafel plot in Fig. 4. The plot shows two slopes, ca. 40 mV dec^{-1} at lower

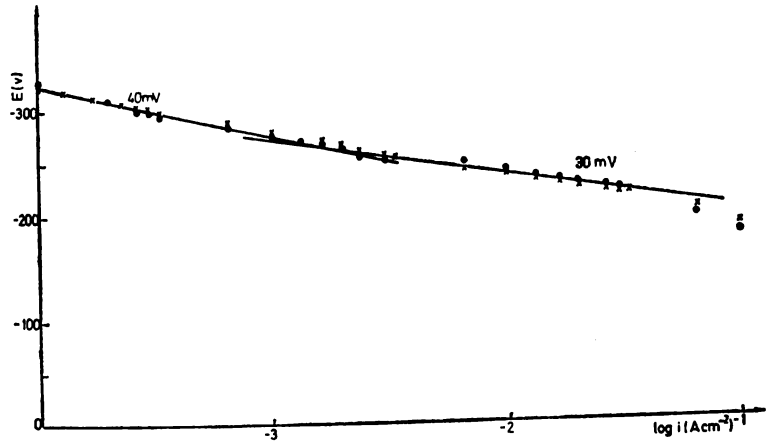


Fig. 4. Stationary anodic polarization curve for Armco iron in 0.25 mol dm^{-3} H_2SO_4, exhibiting two Tafel slopes.

and 30 mV dec^{-1} at higher current densities, which is a very rare case in similar measurements. It shows the change of the diagnostic criterion (and possibly the change of the reaction mechanism) only by the change of the reaction rate (i.e. current density).

DISCUSSION

(*i*) *Thermodynamic possibility for the existence of an oxygen containing ferrous ion species adsorbed at the iron — acid solution interface*

It is well known that ferrous ions in acid solutions exist as hydrated Fe^{2+} ions. The solubility product for $Fe(OH)_2$ is[7] $S=10^{-15.5}$, and the Pourbaix diagram for the iron — water system[8] clearly shows that in acid solutions and in the potential range for the active iron dissolution reaction (−0.4 to 0 V vs. SHE), it is the Fe^{2+}-aq. ion which is thermodynamically stable, and hence, present in finite amounts. It seems then that one should not consider $Fe(OH)_2$, or similar species, as stable reaction intermediates in the anodic iron dissolution reaction in acids.

On the other hand, it has been fairly widely accepted that in the mechanism of the anodic iron dissolution reaction $(FeOH)_{ads}$ appears as a reaction intermediate[1,2,4,9,10–12]. This is mainly supported by the fact that the anodic dissolution reaction is catalysed by OH^- ions (both in acids and alkalies). Several mech-

Digitized by Google

anisms have been proposed taking monovalent hydroxide as the reaction intermediate, the problem of its thermodynamic stability (in bulk FeOH is unstable) implicitly solving it by assuming that it is adsorbed at the surface.

It has not been fully understood, however, that the argument mentioned for „exotic" $(FeOH)_{ads}$ is applicable to all the cases when the species are adsorbed, and when their free energy contents are altered for the corresponding values of the free energies of adsorption. Hence, the often raised argument that e.g. $Fe(OH)_2$ cannot be the stable reaction intermediate since the Pourbaix diagram for iron indicates its instability is invalid. This is so simply because the reaction intermediate is adsorbed and hence, one should distinguish the thermodynamics of $Fe(OH)_2$ and $Fe(OH)_{2,ads}$. The difference is obvious from the Pourbaix type diagram presented in Fig. 5. Thin lines represent the usual iron — water diagram[8], while the thick lines represent the corresponding diagram calculated with the assumption that the adsorption free energies for $Fe(OH)_{2,ads}$ and $Fe(OH)_{3,ads}$ are 80 kJ mol^{-1} for both species. Obviously, the range of pH and potentials for the thermodynamic stability of $Fe(OH)_{2,ads}$ and $Fe(OH)_{3,ads}$ is quite different than for the non-adsorbed species. A similar calculation gives the solubility product $S(Fe(OH)_{2,ads})=10^{-29}$ meaning that $Fe(OH)_{2,ads}$ is stable in solutions even with pH=0. Of course, if the chemisorption would be stronger the pH limit should be moved into a more acid region, and vice versa.

However, 80 kJ mol^{-1} is a common figure for most chemisorption energies, indicating that it is themodynamically possible that at the surface of iron immersed in acid solutions, adsorbed FeOH, $FeOH^+$, $Fe(OH)_2$ or $Fe(OH)_3$ particles can exist, and that they can participate in the anodic dissolution mechanism, if other kinetic conditions are satisfied.

The modified Pourbaix diagram shown in Fig. 5 indicates another important consequence related to the phenomenon of passivation. Namely, the Flade po-

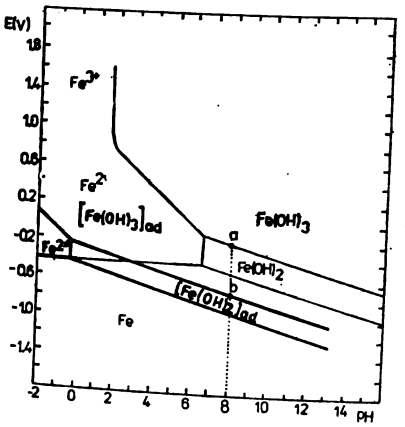


Fig. 5. Standard type Pourbaix diagram for iron (thin lines) and a calculated one assuming that both hydroxides are adsorbed with 80 kJ mol^{-1} (thick lines).

tential (i.e. the potential of the activation of passive metal) has been attributed to the reduction of the higher oxidation state of the passive layer. All attempts to correlate the experimetally obtained Flade potentials, e.q. for iron, with the

Digitized by Google

potentials for any of the possible redox transitions, as presented in the Pourbaix diagrams for iron, have failed[13]. If the adsorption theory of passivation is valid, one can consider the Flade potential as a redox potential between the two oxidized states of iron particles in the adsorbed states. For instance, the example given in Fig. 5 shows that the redox potential for the $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$ system can be shifted for more than 500 mV in the negative direction if both species are adsorbed with 80 kJ mol^{-1} (points a and b respectively, in Fig. 5).

(*ii*) *Evidence for two reaction mechanisms of the anodic dissolution of iron*

As mentioned in the Introduction, many investigators of the iron anodic dissolution reaction in acid solutions, have obtained, depending on the experimental conditions, two sets of reaction diagnostic criteria: $b_a \approx 40$ mV dec^{-1} and $n_{OH^-} \approx \approx 1$ or $b_a \approx 30$ mV dec^{-1} and $n_{OH^-} \approx 2$. This has been taken as experimental evidences supporting the view that two different anodic reaction mechanisms could be operative. Either the BDD, mechanism with two consecutive single electron transfer reaction steps, or the Heusler ,,catalytic", two-electron exchange reaction. Lorenz *et al.*[4] demonstrated that at the same iron sample one can change the reaction diagnostic criteria by ,,activating" the metal surface with a heavy extension of the sample wire, interpreting the results as the change of the mechanism from the BDD to the Heusler one. Another experimental evidence for the change of the diagnostic criteria at the same electrode was given by us[5] when the iron sample was subjected to long cathodic polarization with hydrogen evolution. The diagram shown in Fig. 4 is experimental evidence that under certain experimental conditions even a single polarization curve might show a change of the Tafel slope from 40 to 30 mV dec^{-1}, i.e. change of a diagnostic criterion when passing from low to higher current densities.

With all this evidence it is obvious that the ,,activation" of the process by introducing internal stresses, charging the crystal lattice with hydrogen or even by anodic polarization (Fig. 4) changes the reaction parameters. It is the question now: do we have to consider this to be a change from one to another, completely different mechanism (as taken by Lorenz *et al.*[4]), or there might exist a reaction mechanism, common to all the situations, when e.g. a simple increase of the rate of a determining step (r.d.s.) by the ,,activation" process changes only the position of the r.d.s. and hence, the values of the apparent diagnostic criteria (e.g. Tafel slope)?

(*iii*) *The branching mechanism for the iron dissolution reaction*

Taking into account the possibility for the existence of adsorbed FeOH, $FeOH^+$ or $Fe(OH)_2$ particles, and also the kinetic possibility that the desorption of these particles could be an activated process, such a step in a consecutive series can be the r.d.s. Having this in mind and all said previously, we postulate the following reaction mechanism:

$$1.\ Fe + H_2O \rightleftarrows (FeOH)_{ads} + H^+ + e$$

$$2.\ (FeOH)_{ads} \rightarrow (FeOH^+)_{ads} + e$$

$$3.\ (FeOH^+)_{ads} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_{2,ads} + H^+ \qquad 3'.\ (FeOH^+)_{ads} \overset{des}{\rightleftarrows} FeOH^+$$

$$4.\ Fe(OH)_{2,ads} \overset{des}{\rightleftarrows} Fe(OH)_2 \qquad 4'.\ FeOH^+ + H^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + H_2O$$

$$5.\ Fe(OH)_2 + 2H^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + 2H_2O$$

Digitized by Google

One can consider this as a two parallel reaction mechanism, but since the first two steps are common, the branching mechanism seems to us to be the most appropriate term for it.

In the kinetic analysis of the proposed reaction it is of interest to pay attention to three particular cases; when step (2), (4) or (3') is r.d.s. Assuming the Langmuirian type of adsorption (there is no experimental evidence, to the best of our knowledge, that Temkin or similar adsorption isotherms should be considered) one can easily derive the apparent anodic transfer coefficients α_a and the corresponding values for the anodic Tafel slope b_a, as well as the values for the reaction order in respect to OH^- ions, n_{OH^-}. The calculated values for these parameters for low and high surface coverages with adsorbed intermediates are given in Table I.

Comparison of the experimentally obtained diagnostic criteria with the calculated values from Table I indicates that:

(i) at the annealed and ,,non-activated" surface, reaction step (2) is r.d.s.

(ii) at surfaces ,,activated" by external means (ext. force, hydrogen evolution, etc.) or for heavy worked materials, r.d.s. is step (4) or simultaneously (4) and (3'), if their rate constants k_4 and $k_{3'}$ are of the same order of magnitude.

TABLE I. *Diagnostic criteria for the proposed reaction mechanism at low and high surface coverages, if step (2), (3') or (4) is r.d.s.*

R.d.s.	$\theta \ll 1$			$\theta \to 1$			Remark
	α_a	b_a mV dec^{-1}	n_{OH^-}	α_a	b_a mV dec^{-1}	n_{OH^-}	
2	1.5	40	1	0.5	120	0	
3'	2	30	1	0		0	limiting reaction current
4	2	30	2	0		0	limiting reaction current

From the mechanism suggested one can expect:

(i) at annealed iron a Tafel slope of 40 mV dec^{-1} at lower current densities, with its increase to 120 mV dec^{-1} at higher c.d. and eventually the limiting reaction current when the rate of reaction step (2) cannot be increased further with the change of the potential, because the following desorption (chemical) process (step (3') or (4) becomes r.d.s.

(ii) at the ,,activated" surfaces a Tafel slope of 30 mV dec^{-1} with the limiting reaction current at higher polarizations.

In both cases the adsorbed particles (most probably $Fe(OH)_{2,ads}$) should be considered as the precursors of the passivating film, which is formed in the further oxidation process of the adsorbed particles at potentials around the Flade potential. In this context it seems useful to accept the suggestion used by Lorenz, to treat separately the active, pre-passive and passive potential region. Hence the mechanism suggested by us covers the processes in active and pre-passive region (reaction limiting current). This mechanism is in accord also with the fact that in the experiments with an ,,active" surfaces reaction order, n_{OH^-}, was usually in the range 1.5—1.9, and practically never 2, as predicted, if a parallel reaction

Digitized by Google

is neglected. Hovewer, if the ratio k_3'/k_4 is about 1, $n_{OH^-}=1.5$ should be a logical consequence.

Sometimes, the arguments are raised, that 30 mV dec^{-1} for the apparent Tafel slope one can obtain if the diffusion of the anodically dissolving ions into solution is r.d.s.[14]. As shown in ref. 15, however, this could be the case if the anodic potentials are close to the reversible potential and if the exchange c.d. (i_o) is very high. Besides that, simple analysis of the relations given in ref. 15 indicates that for the iron dissolution reaction, the reaction rate should be pH independent, while on the other hand, very much dependent on the hydrodynamic conditions. As none of the above mentioned conditions correspond to the experimental facts in the iron dissolution reaction, including the independence of the rate on stirring conditions (as shown by Lorenz[16]), this explanation for 30 mV dec^{-1} of the apparent Tafel slope should not be taken as valid.

Acknowledgement. The authors wish to express their thanks to Miss Lj. Gajić and Mr. S. Zečević for experimental work presented by fig. 4. Thanks are also due to the Research Fund of Serbia for financial support.

ИЗВОД

ГРАНАЈУЋИ МЕХАНИЗАМ РЕАКЦИЈЕ АНОДНОГ РАСТВАРАЊА ГВОЖЂА У КИСЕЛИМ РАСТВОРИМА

ДРАГУТИН М. ДРАЖИЋ и ЛАЗАР Ж. ВОРКАПИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, п. пр. 494, 11001 *Београд, и Институт за електрохемију, ИХТМ, Београд*

Показано је да се две групе дијагностичких критеријума, који се често експериментално добијају, могу објаснити јединственим реакционим механизмом, код кога се положај спорог ступња, па према томе и вредности дијагностичких критеријума, могу мењати неким спољним фактором (н пр. јаким механичким напрезањем електродног материјала) Један од нуз-производа гранајућег механизма је адсорбовани $Fe(OH)_2$, који изазива претходну делимичну пасивацију процеса, а вероватно је и то честица која додатним процесом (нпр. оксидацијом) изазива праву пасивацију. Показано је да, претпостављајући само 80 kJ mol^{-1} за слободну енергију адсорпције, $Fe(OH)_{2,\,ads}$ може да буде термодинамички стабилан и у растворима до pH = 0. Користећи ову исту вредност слободне енергије адсорпције и за $Fe(OH)_{2,\,ads}$ и за $Fe(OH)_{3,\,ads}$, прерачунат је и нацртан нов Пурбеов дијаграм и упоређен са уобичајеним.

(Примљено 1. јуна 1981)

Digitized by Google

REFERENCES

1. K. E. Heusler, *Z. Elektrochem.*, **62**, 582 (1958)
2. J. O'M. Bockris, D. M. Dražić, A. R. Despić, *Electrochim. Acta*, **4** 325 (1961)
3. J. O'M. Bockris, H. Kita, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 676 (1961)
4. F. Hilbert, J. Miyoshi, G. Eich Korn, W. J. Lorenz, *Ibid.*, **118**, 1919 (1971)
5. L. Ž. Vorkapić, D. M. Dražić, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **42**, 545 (1977)
6. J. O'M. Bockris, M. A. Genshow, V. Brusić, H. Wroblowa, *Electrochim. Acta*, **16**, 1859 (1971)
7. W. M. Latimer, *„Oxidation Potentials"*, Prentice Hall, New York 1952
8. M. Pourbaix, *„Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions"*, Pergamon Press, Oxford 1966, p. 313
9. G. M. Florianovich, L. A. Sokolova, Ya. M. Kolotyrkin, *Electrochim. Acta*, **12**, 879 (1967)
10. G. Bech-Nielsen, *Ibid.*, **21**, 627 (1976)
11. I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, *Ibid.*, **20**, 913 (1975)
12. B. N. Kabanov, R. Kh. Burshtein, A. N. Frumkin, *Disc. Faraday Soc.*, **1**, 259 (1947)
13. K. Vetter, *„Elektrochemische Kinetik"*, Springer Verlag, Berlin 1961
14. F. Mansfeld and S. Gilman, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1328 (1970)
15. L. Ž. Vorkapić, D. M. Dražić, A. R. Despić, *Ibid.*, **121**, 1385 (1974)
16. D. Geana, A. A. El Miligy, W. J. Lorenz, *Corrosion Sci.*, **13**, 505 (1973).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (10) 605—610 (1981)

GHDB-775

621.3.035.221.42

Original scientific paper

CARBON AIR-ELECTRODES FOR NEUTRAL ELECTROLYTE ACTIVATED WITH TRANSITION METAL CHELATES*

DRAGUTIN M. DRAŽIĆ and TOMISLAV GROZDIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 *Belgrade, and Institute of Electrochemistry, ICTM, Belgrade*

(Received 1 June 1981)

Porous carbon air-electrodes as used for alkaline electrolytes have been examined for operation in neutral 2 mol/dm³ NaCl solution. Two kinds of electrodes were tested; ones made by our own manufacturing technology, and others obtained from the Bulgarian Academy of Sciences. In both cases, the electrode characteristics were as for an alkaline electrolyte, except that in a long run test they exhibited the problems arising from the corrosion attack of Cl^- ions on the metal support grid. Activation of these electrodes with Co- or Fe-phthalocyanines or Co- or Fe-tetraphenylporphyrins decreases the polarization for 100—120 mV at 100 mA cm^{-2}, without appreciable difference between the catalysts examined. However, one might say that the Co-complexes are somewhat more active than the corresponding Fe-complexes. No change of activity was detected in a 400 hour test at 30 mA cm^{-2}.

It has been known for some time[1,2] that the performance of oxygen or air carbon electrodes in acid or alkaline electrolytes can be improved if Co, Fe or some other metal complexes with phthalocyanines or similar ligands are used as catalysts. However, no data could be found in the literature on the activity of carbon air-electrodes in neutral solutions, especially chloride solutions, which are of importance for some electrochemical power sources (e.g. Al-air cells[3]). Also, these metal chelates have never been tested as oxygen reduction catalysts in neutral chloride solutions. Hence, the aim of this work was to collect information on the activity of the porous carbon air-electrode in neutral NaCl solutions, and also on the possibility of using transition metal chelates as catalysts for oxygen reduction in these electrolytes.

EXPERIMENTAL

Two kinds of carbon air-electrodes were used in these experiments. The first ones were electrodes made in our laboratory using Yugoslav made active carbon (Miloje Zakić Factory, Kruševac, Type M-52) and our own technology, described elsewhere[4,5]. In the further text these electrodes are designated as NR electrodes. The second kind were electrodes made in the Center for Electrochemical Power Sources of the Bulgarian Academy of Sciences, and obtained for these experiments by courtesy of Professor Budevski and Dr. Iliev. They are designated as BAN electrodes.

* Paper presented at the 3. International Symposium „Electrochemical Power Sources", Dresden, GDR, 25—28 April, 1978.

Digitized by Google

The measurements of the polarization characteristics were carried out galvanostatically, in a simple, cube shaped Perspex cell, one side wall having a hole into which the round shaped electrode fixed into a suitable holder could be screwed in. The active electrode area, exposed to the electrolyte (and air at the outer side of the cell) was 1.7 cm^2. Aluminium plate in the same electrolyte was used as the counter electrode, while the electrode potentials were measured against a saturated calomel electrode, with a Luggin capillary positioned as close as possible to the electrode surface. All the measurements were carried out at ambient temperature. The electrolyte was replaced with new one whenever gelatinous $Al(OH)_3$ came close to the air-electrode. Co-Pc (polymer) was synthesized according to ref. 6.

RESULTS AND DISCUSSION

The first set of measurements was carried out with non-catalysed carbon air-electrodes in 2 mol/dm^3 NaCl solution. The result of these measurements in the form of cathodic polarization curves is presented in Fig. 1. As seen, the

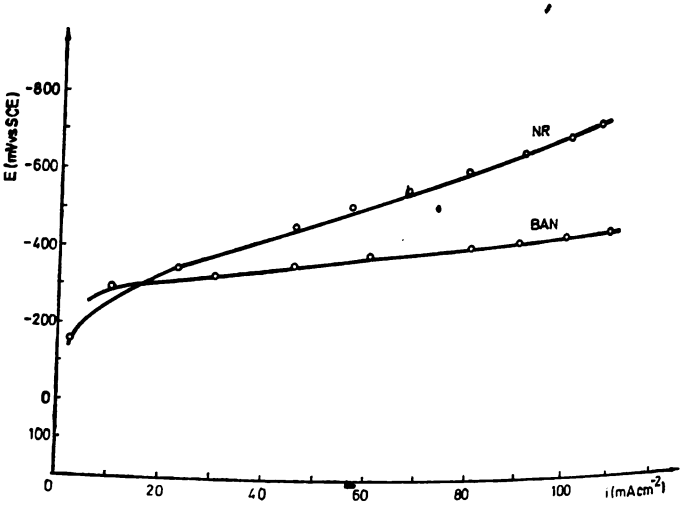


Fig. 1. Cathodic polarization curves for porous carbon air- electrodes in 2mol dm^{-3} NaCl solution at room temperature.

shape of the curves is typical for porous oxygen electrodes[4], except that the electrode potentials are more negative (i.e. polarizations are larger) than expected for neutral solutions. This can easily be explained if it is taken into account that OH^- ions produced in the electrochemical reaction have to diffuse out of the porous structure. Since at the current densities used this diffusion rate appears to be slower than the electrochemical reaction, the local increase of pH within the pores makes the electrolyte very alkaline (even the simple inspection of the electrode surface with pH paper indicator after taking out of the cell shows very alkaline reaction). Hence, the reversible oxygen potential is shifted into the negative direction for ca. 400 mV, bringing the electrode potentials to the same values as those for alkaline electrolytes. This implies that with porous electrodes

Digitized by Google

and neutral electrolytes a voltage loss of ca. 0.4 V is inevitable unless a heavily buffered electrolyte or extra thin electrodes are used. However, in spite of this problem, these electrodes can be used in neutral chloride solution, except that the nickel plated iron grid, used as current collector and mechanical support, should be replaced with some other in chlorides corrosion-resistant material. As seen in Fig. 1, the BAN electrode has better characteristics, especially at higher current densities, which is probably due to the lower internal electrical resistance of the BAN electrodes.

Fig. 2 represents the polarization curves obtained with NR electrodes prepared with active carbon as described before, with additional treatment of the

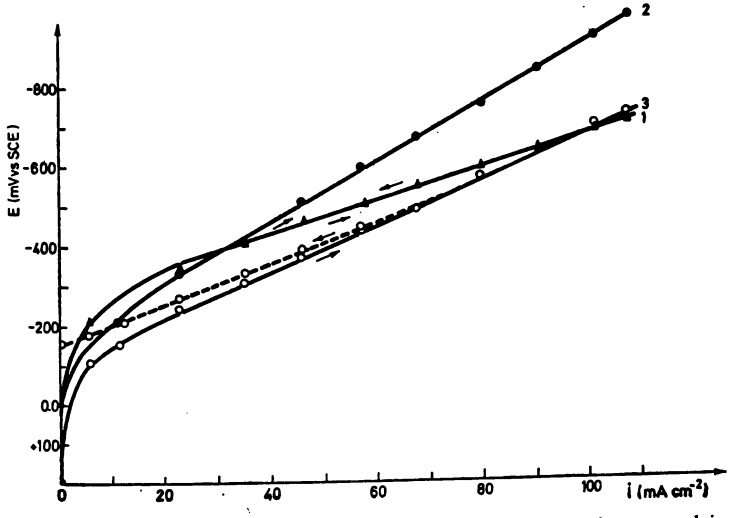


Fig. 2. Cathodic polarization curves for NR electrodes: 1. — carbon treated in the standard way; 2. — carbon additionally treated with DMF; 3. — carbon activated with 0.7 mg CoPc/g.

carbon powder with a saturated solution of Co-phthalocyanine (Co-Pc) in dimethylformamide (DMF) in such an amount that ca. 0.7 mg CoPc/g of active carbon were introduced (curve 3), or only with DMF (curve 2). After soaking, the powder was left in the open to dry and afterwards heated at 120° in a drying oven. As the diagram shows, treatment with DMF affects the performance of the air-electrode (compare curve 1 for the non-treated and curve 2 for the DMF treated electrode) so that an inhibiting effect, particularly of importance at higher current densities, appears. This is probably due to the accumulated DMF inside the submicro pores (which are of utmost importance for gas transport) which the simple prolonged heating could not remove. In this work we did not insist on removing the solvent with some other techniques (e.g. heating in vacuum) assuming that this could be done.

When the Co-Pc was used as the catalyst (curve 3) considerable improvement of the electrode performance (compare curves 3 and 2) was obtained which could

Digitized by Google

be ascribed to the catalytic effect. The potentials were rather stable without any indication of time effects within the results of the one day experiments.

Similar experiments of activating electrodes with a Co-Pc catalyst were carried out with BAN electrodes. The catalyst was introduced into the porous structure by dipping the electrode into hot, nearly saturated solution (ca. 2.5 mg CoPc/cm²) of Co-Pc in conc. H_2SO_4, assisted with gas extraction with vacuum. After that the electrode was left for some time in distilled water to precipitate the in water-insoluble Co-Pc. The polarization curves for these electrodes are shown in Fig. 3. It appeared that successive impregnations were beneficial for

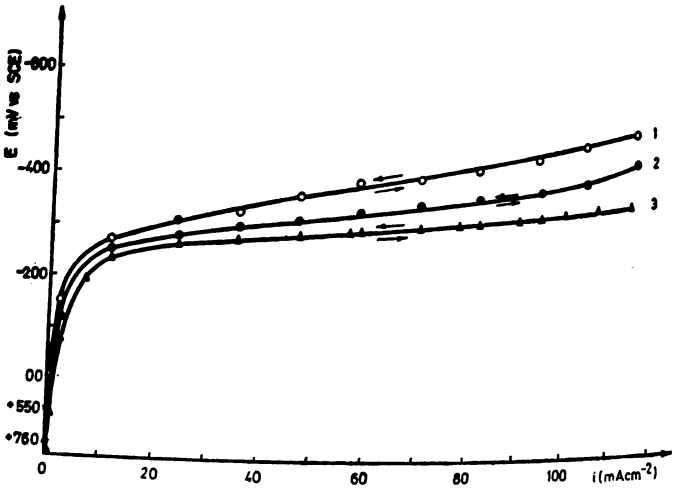


Fig. 3. Cathodic polarization curves for BAN electrodes; 1. — without catalyst; 2. — with one impregnation; 3. — with 3 impregnations (0.7 mg CoPc/cm₂).

the electrode performance up to 3 impregnations (curve 3), when the total load of the electrode was ca. 0.7 mg CoPc/cm², or recalculated to the mass of carbon powder amounts to ca. 0.5% (mass). Also, the catalytic effect was stable for a longer period of time which was shown in a long term test, as exemplified in Fig. 4. The test was carried out for 400 hours, when it was discarded because the electrical connection with the grid was broken, as a consequence of the corrosion attack of Cl^- ions. As seen, there is no change in the electrode potential during the test period. One could expect a much longer operational time if the corrosion problem is properly solved.

In the last series of experiments the catalytic effects of Co- and FePc and Co- and Fe-tetraphenyl porphyrins (TPHP) were compared when BAN electrodes were impregnated with approximately the same quantity of catalyst. Phthalocyanines were applied to the electrodes by triple impregnation with conc. H_2SO_4 as the solvent, while chloroform was used as solvent for the porphyrins. As shown in Fig. 5 all the substances applied show a considerable catalytic effect. Not much difference was obtained between Co and FePc, while Co-porphyrin seemed to

Digitized by Google

be somewhat more active than the corresponding Fe complex, and also, somewhat better than the tested phthalocyanines. However the differences seemed to be of secondary importance.

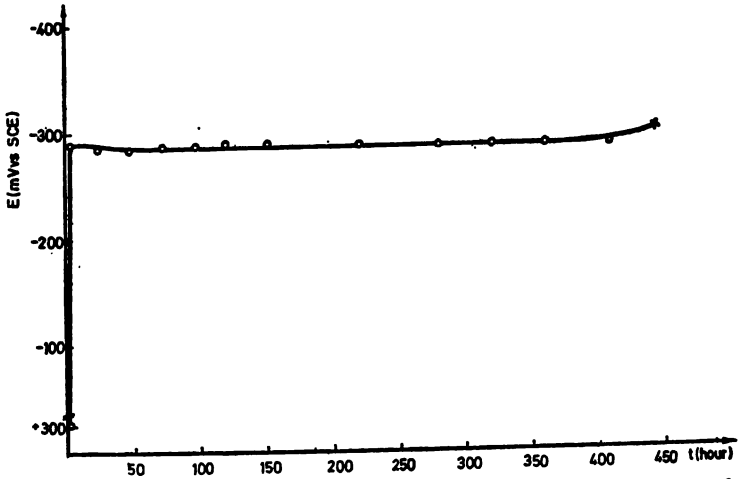


Fig. 4. Catalysed BAN electrode potential during 400 hour test at 30 mA/cm².

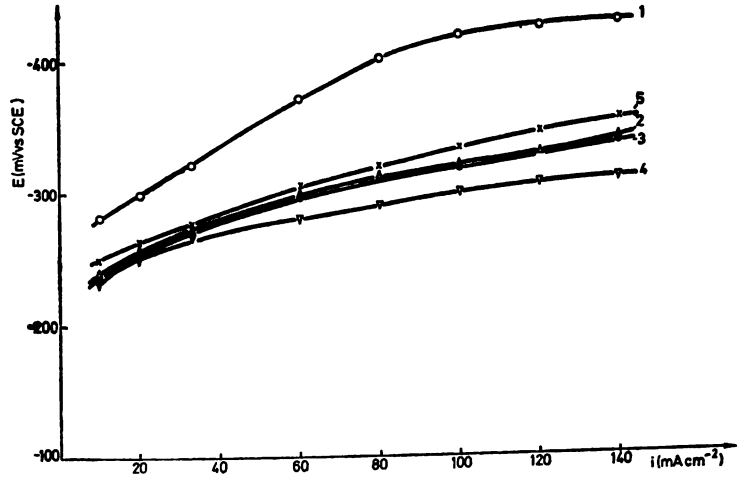


Fig. 5. Cathodic polarization curves for BAN electrodes catalysed with: 1. — without catalyst; 2. — CoPc; 3. — FePc; 4. — Co TPHP; 5. — Fe TPHP.

Acknowledgement: The authors wish to express their gratitude to Prof. E. Budevski and Dr. I. Iliev for the carbon electrodes used in these experiments, to Prof. K. Wiesener for providing us with Fe-phthalocyanine, and also to Dr. Dj. Stojković for synthesizing Co- and Fe-tetraphenylporphyrins. Our thanks are also due to Mr. M. Atanacković for help in obtaining results shown in Fig. 5 and to the Research Fund of Serbia for financial support.

Digitized by Google

ИЗВОД

УГЉЕНЕ ВАЗДУШНЕ ЕЛЕКТРОДЕ ЗА НЕУТРАЛНЕ ЕЛЕКТРОЛИТЕ АКТИВИРАНЕ ХЕЛАТИМА МЕТАЛА ПРЕЛАЗНЕ ГРУПЕ

ДРАГУТИН М. ДРАЖИЋ и ТОМИСЛАВ ГРОЗДИЋ

Технолошко-металуршки факултет и Институт за електрохемију ИХТМ, Београдски универзитет, Карнегијева 4, п. пр. 494, 11001 *Београд*

Порозне угљене ваздушне електроде предвиђене за коришћење у алкалним електролитима испитиване су у неутралном 2 mol/dm³ натријум-хлориду. При томе су употребљене две врсте електрода; једне начињене по сопственој технологији (означене са NR) и друге добијене од Бугарске академије наука (означене са BAN). У оба случаја, електроде су се понашале електрохемијски као да су у алкалном електролиту, осим што се при дуготрајном испитивању појавио проблем корозије металне мрежице која служи као носач. Активирање ових електрода Co- или Fe-фталоцијанином и Co- или Fe-тетрафенилпорфирином смањује поларизацију електрода за 100—120 mV при 100 mA cm^{-2}, а да нема неке веће разлике између ефеката испитаних катализатора, дајући ипак извесну малу предност једињењима кобалта. У току испитивања од 400 часова при 30 mA cm^{-2}, није запажен губитак активности електрода.

(Примљено 1. јуна 1981)

REFERENCES

1. R. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 526 (1965)
2. K. A. Radyushkina, R. H. Burshtein, B. D. Berezin, M. R. Tarasevich, S. D. Levina, *Elektrokhimiya*, **9**, 410 (1973)
3. D. M. Dražić, A. R. Despić, S. K. Zečević, M. Atanacković, I. Ilijev, „*Power Sources 7*", Academic Press, New York 1979, p. 353
4. D. M. Dražić, R. R. Adžić, *Electrochim. Acta*, **14**, 405 (1969)
5. D. M. Dražić, L. Ž. Vorkapić, R. R. Adžić, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **38**, 375 (1973)
6. A. Kozawa, V. E. Zilous, R. J. Brodd, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1705 (1971).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (10) 611—617 (1981)

GHDB-776

546.712:543.257.1

Original scientific paper

BEHAVIOUR OF GRAPHITE ELECTRODES IN POTENTIOMETRIC TITRATIONS OF MANGANESE(II) AND (III)

TIBOR J. PASTOR, MILAN M. ANTONIJEVIĆ, MILKA M. PASTOR and MIRJANA V. DOBRIČIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550, YU-11001 *Belgrade*

(Received 10 July 1981)

Conditions were investigated for the potentiometric titration of manganese(II) with permanganate and with potassium hexacyanoferrate(III) in the presence of the following electrodes: a platinum electrode, a graphite electrode (Radelkis, OP-C-7111D), and a silicone rubber based membrane graphite electrode. In titrations with permanganate solutions with a concentration of 0.02 mol/dm³, potential changes at the end-point are greatest with the membrane graphite electrode. The time necessary for establishing the potential does not differ appreciably for the various electrodes used. The manganese(III) content in the solutions was successfully determined both potentiometrically with ascorbic acid, hydroquinone, and iron(II) sulphate in an acidic medium and photometrically with iron(II) sulphate. Potentiometric titrations of manganese(II) with potassium hexacyanoferrate(III) in alkaline solutions were carried out successfully in the presence of mannite and in the presence of a mixture of glycol and tartaric acid.

The stability of manganese(III) solutions is low due to disproportionation. This reaction can be suppressed, either by adding a suitable complexing agent (a phosphate, diphosphate, fluoride or some other compounds may be used), or by increasing the concentration of manganese(II) or hydrogen ions in the solution[1]. A potentiometric titration method for determination of manganese(II) by permanganate in neutral and weakly acidic solutions of diphosphate was initially worked out by Lingane and Karplus[2], who used a platinum electrode for end-point detection. According to these authors, the reaction taking place in the solution may be expressed as:

$$4\,Mn^{2+} + MnO_4^- + 8\,H^+ + 15\,H_2P_2O_7^{2-} = 5[Mn(H_2P_2O_7)_3]^{3-} + 4\,H_2O.$$

Quite recently, however, Kroshkina and coworkers[3] have shown by spectrophotometric studies that the composition of the complex formed from manganese(III) and diphosphate ions at pH values of from 5.3 to 8.0 is described by the formula $[Mn(H_2P_2O_7)]^-$.

A method for determining manganese(II) by titration with potassium hexacyanoferrate(III) in an alkaline medium in the presence of hydroxy acids and polyols has also been reported[4,5]. The interference of air-oxygen in those titrations was avoided by carrying out the titrations in an inert atmosphere.

We recently applied silicone rubber-based membrane graphite electrodes in potentiometric titrations of bases and reducing substances in acetic acid[6]. In the present experiments the behaviour of graphite electrodes with that of platinum

Digitized by Google

electrodes in potentiometric titrations of manganese(II) in the presence of complexing agents was studied and compared.

EXPERIMENTAL

Changes in the potential difference in the course of titration were measured with a tube voltmeter (Radiometer PHM 26).

The following electrodes were used:

1) An outer platinum electrode of a Fischer electrode pair;

2) A spiral platinum electrode with an area of 2.8 cm^2;

3) A graphite electrode (Radelkis, OP-C-7111D) [C_R];

4) Silicone rubber-based membrane graphite electrodes [C_M] (These electrodes were prepared in our labs by cementing a previously prepared membrane[7] to one end of a glass tube with a diameter of 0.5 cm. Electrical contact was ensured by mercury; and

5) A saturated calomel reference electrode.

Photometric titrations were carried out with a „Specol" spectral colorimeter.

Reagents used were of analytical grade purity. Sodium diphosphate was prepared by heating of disodium hydrogen orthophosphate in an electric furnace at 523 — 573 K [8] and 723 — 773 K [9] for 5 — 8 hours, respectively.

Solutions of known concentration were prepared by measuring appropriate amounts of the reagents, and, when necessary, exact concentration was determined by the standard methods.

A solution of a known concentration of manganese(III) was prepared in the presence of 0.2 mol dm^{-3} sodium diphosphate at pH 6.0 — 6.5 by adding a calculated amount of permanganate to a measured volume of a standard manganese(II) solution.

An oxygen-free sodium hydroxide solution was prepared in the following way: 80 g of sodium hydroxide were dissolved in 200 cm^3 of water in a wash bottle; the resulting solution was covered with a 2 cm layer of benzene, and nitrogen (which was purified by washing with an alkaline pyrogallol solution) was bubbled through the solution for 24 hours.

Procedures

1) Potentiometric titrations of manganese(II) with permanganate in the presence of diphosphate were performed in the following way: 50 cm^3 sodium diphosphate solution (0.2 mol dm^{-3}) was poured into a 100 cm^3 beaker. The pH of this solution was adjusted to the desired value by adding sulphuric or phosphoric acid. Then a volume of 3.00 to 5.00 cm^3 of a standard manganese(II) solution (0.1 or 0.01 mol dm^{-3}) was measured into the beaker, and the solution was titrated with a standard permanganate solution (0.02 or 0.002 mol dm^{-3}).

2) Titrations of manganese(II) with potassium hexacyanoferrate(III) were performed in a 50 cm^3 vessel containing 20 cm^3 of distilled water and the complexing agent: 2.5 — 3.0 cm^3 of glycerol or glycol, 0.4 — 0.5 g of tartaric acid, or an appropriate amount of a mixture of glycol and tartaric acid. A volume of 3.00 — 5.00 cm^3 of a standard manganese(II) solution was measured into the vessel, and the solution was covered with a 2 cm layer of benzene. The vessel was covered with a stopper with mounted electrodes, a thermometer, and an inlet tube for inert gas. Nitrogen was bubbled through the solution for 60 — 80 minutes, after which a sufficient amount of the oxygen-free concentrated sodium hydroxide solution was added to the solution to make the concentration of sodium hydroxide 1.5 — 2.0 mol dm^{-3}. Titration was carried out at 283 — 285 K while a stream of nitrogen was forced through the solution. When mannitol (0.25 — 0.5 mol dm^{-3}) was used instead of glycerol, titration was carried out in a solution of sodium hydroxide (1.0 mol dm^{-3}) at 291 — 295 K in an inert atmosphere.

Digitized by Google

3) Potentiometric titrations of manganese(III) diphosphate in a solution acidified with sulphuric acid were performed with a standard solution of hydroquinone or ascorbic acid (0.05 mol dm^{-3}), or with iron(II) sulphate (0.1 mol dm^{-3}).

4) In photometric titrations of manganese(III) with iron(II), absorbance was measured at 435 nm.

RESULTS AND DISCUSSION

This study was started with the potentiometric titration of manganese(II) with permanganate in solutions of sodium diphosphate of different concentrations and acidities. It was found in these experiments that in the sodium diphosphate solution (0.2 mol dm^{-3}) at a pH of from 3 to 5, there was no pronounced potential jump at the end-point. In weakly alkaline solutions (pH 7 — 8) results are not reproducible. In the optimum pH range, from 5.5 — 7.0, a precipitate forms upon addition of manganese(II) solution to the solution of sodium diphosphate; it is dissolved shortly before the end-point, with a simultaneous slight drop in potential (Fig. 1). This phenomenon can be explained by an increase in the concentration of manganese(II) ions in the solution at that point.

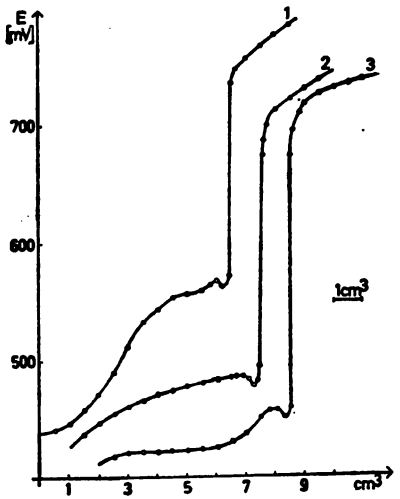


Fig. 1. Potentiometric titration curves of manganese(II) with permanganate in a sodium diphosphate solution (0.2 mol dm^{-3}) at pH 6.0—6.5; curves are obtained with a Radelkis graphite electrode (1), a platinum electrode (2), and a silicone rubber-based graphite electrode (3).

The amount of time required for establishment of the potential at the electrodes used in this study depends upon the presence of the precipitate. Stable potentials are slowly attained until the precipitate is dissolved (Three minutes must be allowed for this after each new addition of the titrant; as much as 6 minutes is required in the vicinity of the point where the precipitate is dissolved).

Digitized by Google

From this point, until the titration end-point, the potentials are established in approximatelly one minute; after addition of the titrant excess, they are established immediately.

In the titrations with a permanganate solution with a concentration of 0.02 mol dm^{-3}, the total change in potential, and the potential jump at the end-point, are greatest when the membrane graphite electrode is used (Fig. 1, Table I). The advantage that this particular electrode has over the other types is lost when titrations are carried out with more diluted solutions of the oxidant.

TABLE I. Total potential changes (E_t) and magnitudes of potential jumps at the end-point ($E_{e.p.}$) obtained in titrations of manganese(II) with potassium permanganate in sodium diphosphate solution (0.2 mol dm^{-3}), and in titrations of manganese(III) with reducing substances. In the vicinity of the end-points, the titrant was added in 0.05 cm^3 portions

Sample	E_t mV	$E_{e.p.}$ mV	Electrode	pH	Titrant
Mn(II)	310—330	110—130	Pt	5.5	$KMnO_4$ (0.02 mol dm^{-3})
Mn(II)	320—345	130—150	Pt	6.2	" "
Mn(II)	320—350	165—190	C_R	6.2	" "
Mn(II)	410—450	210—245	C_M	6.2	" "
Mn(III)	450—600	80—200	Pt	0.8—1.8	Ascorbic acid (0.05 mol dm^{-3})
Mn(III)	300—400	100—200	Pt	2.0—6.5	Hydroquinone (0.05 mol dm^{-3})
Mn(III)	300—500	50—250	Pt	1.7—6.3	Fe(II) (0.1 mol dm^{-3})

If the greater amount of ammonium dihydrogen phosphate is added to the titrated solution, the potential break at the end-point becomes less pronounced. When the acidity of the sodium diphosphate solution is adjusted with phosphoric acid, potential changes at the end-point are greater; the accuracy of the results, however, is rather low. Accuracy of the results also depends upon the preparation of sodium diphosphate. Better results are obtained if disodium hydrogen phosphate is ignited at 723 — 773 K. It can be seen from the results presented in Table II that under optimum conditions accurate and reproducible results were obtained with each electrode tested in this experiment.

TABLE II. Results of potentiometric titrations of manganese(II) with permanganate (0.02 mol dm^{-3}) in sodium diphosphate solution (0.2 mol dm^{-3})

Taken mg	No. of titns.	Found %	pH	Electrode
33.92	6	99.25±0.40	5.5	Pt
33.92	6	99.76±0.01	6.0	Pt
28.48	6	99.98±0.03	6.2	Pt
28.48	9	99.97±0.03	6.3	C_M
28.48	7	99.96±0.02	6.3	C_R

Photometric and potentiometric titrations of manganese(III) in the presence of diphosphate were performed with standard solutions of reducing substances. From titration curves obtained photometrically in titrations with manganese(II) and iron(II) sulphates (Fig. 2), it can be concluded that none of the other highes oxidation states of manganese is present in the solution, even when higher amount of sulphuric acid are added to the solution[10]. Together with the results obtained conditions for potentiometric titrations of manganese(III) with standard solutions

Digitized by Google

TABLE III. Results of potentiometric (P) and photometric (Ph) titrations of manganese(III) diphosphate with reducing substances

Taken mg	No. of titns.	Found %	pH	Titrant	Method
42.20	10	99.0±1.4	0.8—1.8	Ascorbic acid	P
42.20	11	98.5±0.9	2.0—6.5	Hydroquinone	P
42.20	7	97.8±0.1	1.7—6.3	Fe(II)	P
6.74	7	97.3±0.5	1.0—3.0	Fe(II)	Ph

of ascorbic acid, hydroquinone and iron(II) sulphate are presented in Table III, while the potential changes in the course of the titrations are given in Table I.

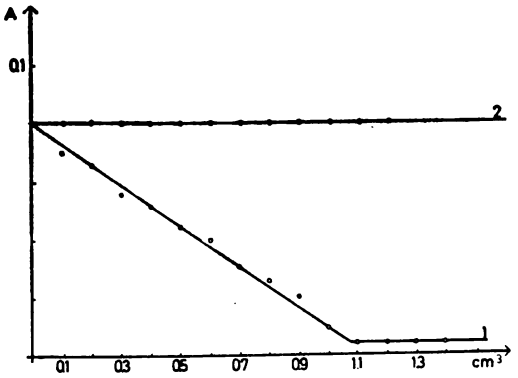


Fig. 2. Photometric titration curves of manganese(III) diphosphate solution obtained in an acidic medium with iron(II) sulphate (1) and manganese(II) sulphate (2).

In titrations with ascorbic acid and iron(II) sulphate, a steady potential is quickly attained after each addition of the titrant — except in the vicinity of the end-point, where the potential is established 3 — 5 minutes after addition of the titrant. When hydroquinone is used as the titrant, the potential becomes stable within 3 minutes after addition of the reagents. The decreased sensitivity observed in titrations with hydroquinone and iron(II) sulphate at higher pH values can be explained by formation of precipitates at pH 4 and at pH 6, respectively.

The potentiometric titration of manganese(II) with potassium hexacyanoferrate(III) in an alkaline medium was performed in the presence of the following reagents: glycerol, glycol, tartaric acid, mannite, and a mixture of glycol and tartaric acid. From the data presented in Table IV, it can be seen that in the presence of tartaric acid, manganese(II) is oxidized to manganese(III), while in the presence of glycerol and glycol in the solution, it is oxidized to manganese(IV). Mannite forms stable complexes with both manganese(III) and manganese(IV). It is difficult, however, to obtain relaible results in these titrations, since in an alkaline medium manganese(II) is oxidized to manganese(III), even with traces

Digitized by Google

TABLE IV. Total potential changes (E_t) and magnitude of potential jump at the end-point ($E_{e.p.}$) obtained with a platinum electrode in titrations of manganese(II) with potassium hexacyanoferrate(III) (0.1 mol dm^{-3}) in the presence of complexing agents

Complexing agent	E_t	$E_{e.p.1}$	$E_{e.p.2}$	NaOH mol dm^{-3}
Glycerol	800—860	40—45	210—290	1.5
Glycol	780—820	—	210—420	1.5
Tartaric acid	635—670	320—360	—	1.5
Glycol + tartaric acid	870—920	100—140	120—300	1.5
Mannitol	910—930	60—100	290—400	1.0

of oxygen. In addition to this, it was found that glycerol consumed a measurable amount of the titrant, while in the presence of glycol a precipitate which affects the perfo rmance of the electrodes is formed at the point where approximately 50% of he required amount of the titrant has been added. In the presence of both glycol and tartaric acid in the solution, two potential jumps are exhibited (Table IV), and there is no precipitate formed. Even in this case, however, accurate results are evaluated only from the amount of titrant consumed between the first and second potential jumps, i.e. from oxidation of manganese(III) to manganese(IV) (97.8 $\pm$ 0.4% in six consecutive determinations). In these titrations a stable potential at the electrodes is established 2 minutes after addition of the titrant, except in the vicinity of the end-point, where it takes more time to attain a stable potential (5 — 10 minutes).

Results obtained in the presence of mannite are quite similar, except that a stable potential is attained more quickly.

Acknowledgements. The authors are grateful to the Serbian Research Fund for financial support. We are indebted to Professor E. Pungor for helpful discussions and suggestions.

ИЗВОД

ПОНАШАЊЕ ГРАФИТНИХ ЕЛЕКТРОДА ПРИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКОЈ ТИТРАЦИЈИ МАНГАНА(II) И МАНГАНА(III)

ТИБОР Ј. ПАСТОР, МИЛАН М. АНТОНИЈЕВИЋ, МИЛКА М. ПАСТОР и МИРЈАНА В. ДОБРИЧИЋ

Испитани су услови за потенциометријску титрацију мангана(II) перманганатом и калијум-хексацијанофератом(III) помоћу платинске електроде, графитне електроде „Radelkis, OP-C-7111D" и мембранске графитне електроде израђене на бази силиконске гуме. При титрацији раствором перманганата концентрације 0.02 mol dm^{-3} промене потенцијала у завршној тачки су највеће на мембранској графитној електроди. Брзина успостављања потенцијала на свим електродама је слична. Садржај манган(III)-пирофосфата у раствору успешно смо одредили аскорбинском киселином, хидрохиноном и гвожђе(II)-сулфатом у киселој средини потенциометријском детекцијом завршне тачке, и фотометријском титрационом методом с гвожђе(II)-сулфатом. Потенциометријску титрацију мангана(II) калијум-хексацијанофератом(III) у алкалној средини успешно смо вршили у присуству манита и смесе гликола и винске киселине.

(Примљено 10. јула 1981)

Digitized by Google

REFERENCES

1. J. Barek, A. Berka, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **9**, 55 (1980)
2. J. J. Lingane, R. Karplus, *Anal. Chem.*, **18** 191 (1946)
3. A. B. Kroshkina, L. K. Shilova, G. I. Bebeshko, *Zh. Analit. Khim.*, **35**, 320 (1980)
4. O. Tomiček, J. Kalný, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1209 (1935)
5. O. Gürtler, J. Doležal, *Z. Anal. Chem.*, **233**, 97 (1968)
6. T. J. Pastor, V. J. Vajgand, Ž. Simonović, É. Szepesváry, *Anal. Chim. Acta*, **98**, 233 (1978)
7. E. Pungor, É. Szepesváry, *Ibid.*, **43**, 289 (1968)
8. Supplement to „*Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*", Vol. II, Supplement II, The Alkali Metals, Part 1, Longmans, London 1961, p. 1289.
9. L. F. Audrieth, „*Inorganic Synthesis*", Vol. III, McGraw-Hill, New York 1950, p. 100.
10. R. G. Selim, J. J. Lingane, *Anal. Chim. Acta*, **21**, 536 (1959).

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (10) 619—620 (1981)

GHDB-777

546.791:543.271

Note

NOTE — БЕЛЕШКА

ARRANGEMENT FOR ELECTROLYTIC REDUCTION OF CONCENTRATED URANYL SOLUTIONS

STEFAN POCEV and DANKA POCEVA

Faculty of Technology, University of Skopje, Ruđer Bošković 16, YU-91000 *Skopje*

(Received 10 October 1980; revised 26 January 1981)

Abstract. An arrangement for electrolytic reduction of uranyl perchlorate or chloride solutions is proposed. A gold cathode and platinum mesh anode were used. In the anodic compartment the oxidation of Fe(II) ions akes place. An acid bridge connects the two compartments. A 99 per cent reduction to U(IV) was achieved.

*

Different constructions of cells for the electrolytic reduction of dilute uranyl perchlorate and uranyl chloride solutions have been reported[1,2]. Most of them use a mercury cathode with the anode (platinized platinum) placed above the cathode[3,4].

The present authors tried to use such an electrolytic cell with more concentrated solutions. As the anode, freshly prepared platinized platinum was used. However, after a few hours of electrolysis, black spongy platinum crumbles into the solution.

Our arrangement for the reduction of uranyl perchlorate and chloride solutions of higher concentration (2 to 3 kmol/m^3) uses a constant current source (a coulometer) for quantitative reduction. The intention was to avoid the anode which liberates gases and is sensitive to light[5], by using the oxidation reaction at the anode:

$$Fe^{3+} + H_2O - e^- = Fe^{3+} + 2\,H^+.$$

The hydrolysed uranium(IV) solution was prepared *in situ* with a high state of purity and with as low as possible free acid. The main features of the apparatus are shown in Fig. 1. The reaction vessel (a) is made of a 200-cm^3 Pyrex glass bulb and has four openings. An acid bridge (b) connects the cathode (a) and anode (c) compartments via a wide bore stopcock. The bridge ends with a sintered glass plate (G3 grade) in the cathode compartment. The anode compartment is filled with ferrous chloride or perchlorate solutions, in which a platinum mesh electrode (d) is immersed. The acid bridge is filled

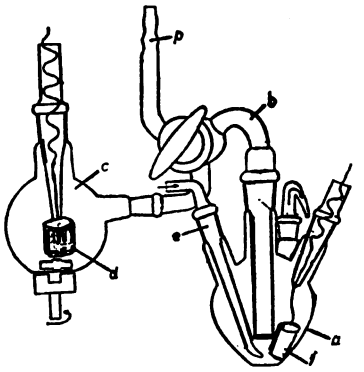


Fig. 1.

by suction through the opening (p) with 1 kmol/m^3 acid. Oxygen-free nitrogen passes through (e) for protection of U(IV) oxidation. Prior of entering the cell it passes a solution of the same acid concentration as the solution in the cell. A roll of gold foil was used as the cathode. The bubbling was sufficient for stirring the solution around and within the cathode. The anode compartment was stirred with a magnetic stirrer in order to decrease the concentration polarization.

A Regatron C633CMK constant-current programmable power supply was used as the source, with a current stability of 0.2 per cent. The cell was kept at constant room temperature.

Digitized by Google

Procedure. After filling the acid bridge and the anode compartment, avoiding any air bubbles, they were stabilized to room temperature separately, the acid bridge being immersed into a vessel with the same concentration as within the bridge. The electrolysis starts by applying a 100 mA constant current. The applied current densities varied between 5.0 and 8.6 mA/cm² at the cathode, with a voltage of about 30 V. The reduction was carried out quantitatively, since the concentration of the uranyl ions was known, and Faraday's law applicable.

After each reduction experiment, samples for analysis were taken for both U(IV) and U(VI) contents. The analysis was done by potassium permanganate titration and gravimetric determination of total uranium as U_3O_8. Analyses of three runs are given in the Table, showing that the reduction to U(IV) proceeded almost to completion.

TABLE. *Compositions of obtained solutions* (kmol/m³)

Component	1	2	3
U (IV)	2.430	2.871	2.618
U (VI)	0.030	0.041	0.035
Cl	7.37	7.27	7.08

By decreasing the acidity of the initial solution, concentrated solutions of hydrolysed U(IV) were obtained without formation of a black precipitate (probably UO_2) during the electrolysis.

ИЗВОД

АПАРАТУРА ЗА ЕЛЕКТРОЛИТИЧКУ РЕДУКЦИЈУ КОНЦЕНТРОВАНИХ РАСТВОРА УРАНИЛ СОЛИ

СТЕФАН ПОЦЕВ и ДАНКА ПОЦЕВА

Технолошки факултет Универзитета у Скопљу, 91000 *Скопље*

Предложена је апаратура за електролитичку редукцију концентрованих уранил-перхлоратних или хлоридних раствора. Коришћене су златна катода и платинска мрежица као анода. У анодном простору користи се реакција оксидације феро-перхлоратних или хлоридних раствора. Киселински мост спаја два електродна простора а цела апаратура се држи на константној собној температури.

(Примљено 10. октобра 1980; ревидирано 26. јануара 1981)

REFERENCES

1. J. Sobkovski, S. Minc, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 101 (1961)
2. H. El-Shamy, S. El-Zayan, *J. Chem. Soc.*, 384 (1953)
3. B. Markov, A. Vinogradov, *„Uran, metody ego opredeleniya"*, Nauka, Moscow 1960
4. S. Hietanen, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 1531 (1956)
5. H. G. Heal, I. G. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 11 (1949).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (10) 621—623 (1981)

GHDB-778

543.244:541.18.08

Note

БЕЛЕШКА — NOTE

ЕКОНОМСКИ АСПЕКТ ТАЛОЖЕЊА ПУЛСИРАЈУЋОМ СТРУЈОМ

МИОДРАГ Д. МАКСИМОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, п. пр. 494, 11001 *Београд*

(Примљено 23. фебруара 1981)

Све шира практична примена пулсирајуће струје у таложењу метала довела је до великог броја радова, који третирају ову проблематику. Највећи део литературе из ове области посвећен је ефектима пулсирајуће струје на морфологију талога метала, док су у мањем броју радова дати покушаји извесних теоријских објашњења.

Показано је[1] да је један од одлучујућих фактора, који утичу на морфологију талога метала, однос дужина паузе и пулса ($r = T_p/T_1$) пулсирајуће струје. Избором односа T_p/T_1 директно се утиче на храпавост и порозност талога, и то тако што порast r води смањењу поменутих карактеристика исталоженог метала, а тиме и до уштеде материјала. С друге стране порast односа T_p/T_1 води све неповољнијем енергетском билансу пулсирајуће у односу на константну струју[2]. Због тога је од интереса изналажење таквих вредности r које измирују ове две супротности и то тако да рад са пулсирајућом струјом буде економски повољнији од конвенционалног. Овде ће бити изнет само један упрошћен начин оваквог прорачуна за катодни процес.

Прорачун се заснива на претпоставци да су одлучујући фактори, у избору овог или оног начина вођења електролизе, потрошња метала и електричне енергије. На основу тога цена рада са пулсирајућом струјом би била:

$$E_{ps} = K_1 m_{ps} + K_2 W_{ps},$$

а са константном:

$$E_{ks} = K_1 m_{ks} + K_2 W_{ks},$$

где су: m — маса исталоженог метала (ps — пулсирајућом струјом, ks — константном струјом), K_1 — цена јединице масе утрошеног метала, W — утрошак електричне енергије и K_2 — цена јединице утрошене ел. енергије.

У случају таложења галванске превлаке може се показати[1] да је однос маса исталоженог метала пулсирајућом и константном струјом дат изразом*:

$$\frac{m_{ps}}{m_{ks}} = \frac{1-x}{1-\frac{x}{r+1}},$$

где је x комплексан фактор који је пропорционалан почетној храпавости електроде. Теоријски, x може узимати вредности од 0 (идеално глатка површина) до 1, мада се практичне вредности крећу у границама $0 < x < 0{,}2$. Деобом леве и десне стране једначина (1) и (2) са $m_{ks} = 1$ kg, добија се:

$$E'_{ps} = \frac{E_{ps}}{1\text{kg}} = K_1 \frac{m_{ps}}{m_{ks}} + K_2 \frac{W_{ps}}{1\text{kg}} = K_1 \frac{m_{ps}}{m_{ks}} + K_2 W'_{ps}, \quad (4)$$

и

$$E'_{ks} = K_1 + K_2 W'_{ks}. \quad (5)$$

Уколико се користи пулсирајућа струја учестаности код којих се може занемарити утицај капацитета двојног слоја, на енергетски третман исте могу се пренети одговарајуће једначине за пулсирајућу преnапетост[1], па је:

$$W'_{ps} = W'_{ks} + c \ln (r+1), \quad (6)$$

где је $c = 2RT/M$ (R-гасна константа, T-температура и M-моларна маса). Заменом m_{ps}/m_{ks} и W'_{ps} из једначина (3) и (6) у једначину (4) добија се:

$$E'_{ps} = K_1 \frac{1-x}{1-\frac{x}{r+1}} + K_2 W'_{ks} + K_2 c \ln (r+1). \quad (7)$$

* Једначина (3) је добијена из услова истих порозности добијених радом са пулсирањем и константном струјом.

Digitized by Google

Налажење првог извода функције E'_{ps} и изједначавање га са нулом:

$$\frac{dE'_{ps}}{dr} = 0 = -\frac{K_1(1-x)x}{(r-1-x)^2} - \frac{K_2 c}{r-1} \approx -\frac{K_1 x}{(r-1)^2} - \frac{K_2 c}{r-1},$$

долази се до критеријума за избор оптималног r при којем је E'_{ps} минимална

$$r = \frac{K_1 x}{K_2 c} - 1, \qquad (8)$$

Како је за пулсирајућу струју увек $r > 0$, то мора бити $K_1 \gg K_2 c$ да би било:

$$\frac{K_1 x}{K_2 c} > 1, \qquad (9)$$

јер је $0 < x < 1$.

За поређење рада са пулсирајућом и константном струјом неопходно је одузети једначине (4) и (5):

$$E'_{ks} - E'_{ps} = K_1 \left(1 - \frac{1-x}{1-\frac{x}{r-1}}\right) - K_2 c \ln(r+1). \qquad (10)$$

Да би био испуњен услов:

$$E'_{ps} < E'_{ks} \qquad (11)$$

треба да је:

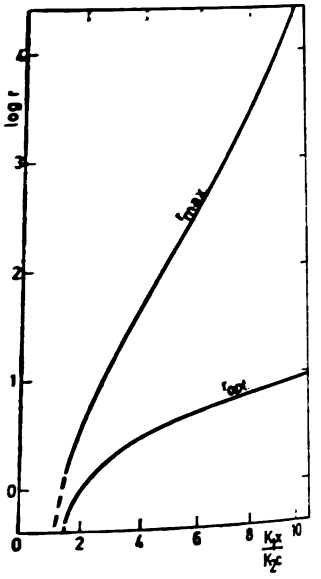
$$\frac{K_1 x}{K_2 c} \frac{r}{r+1} > \ln(r+1). \qquad (12)$$

(Неједначина (12) је добијена из једначине (10) и услова (11) занемаривањем x у односу на $r+1$). И неједначина (12) даје услов (9) јер је

$$\frac{r}{r+1} < \ln(r+1)$$

за свако $r > 0$.

На једноставном бројном примеру, са вредностима $r = 9, 2, 3$ $c = 0{,}1$ kWh/kg, $x = 0{,}1$ (~10% уштеде метала), $K_1 = 100$ din/kg и K_2 1 din/kWh, може се видети да је испуњен услов за неједначину (12). Ово значи да је рад са пулсирајућом струјом економски повољнији од стандардног, ако r није екстремно високо. Анализа неједнакости (12), уз услов (9), даје вредности r при којима важи (11). Ова анализа је приказана на слици 1. Горња крива представља вредности r до којих се може ићи ($r_{max.}$) а да буде задовољен услов (11). Доња крива представља оптималне вредности r ($r_{opt.}$) код којих је разлика $E_{ks} - E_{ps}$ највећа. Слика јасно показује да виша цена метала омогућава шири избор параметра r, а тиме и већи утицај на квалитет талога метала.



Слика 1 Figure

Одређивање максималног и оптималног односа дужина пауза и пулса код таложења галванске превлаке пулсирајућом струјом.

The determination of maximal and optimal pause to pulse ratio for pulse plating.

*

Аутор захваљује Републичкој заједници за научни рад СР Србије на финансијској помоћи.

Digitized by Google

SUMMARY

ECONOMY OF METAL DEPOSITION WITH PULSATING CURRENT

MIODRAG D. MAKSIMOVIC

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 *Belgrade*

A calculation of economy of pulsating current compared to constant current has been presented on the example of galvanic coating deposition. The estimate was based on the assumption of two main factors affecting the choice of electrolysis mode: metal consumption and energy consumption. It has been demonstrated that the work with pulsating current is more convenient than the conventional one, except in the case of very high pause to pulse ratios.

(Received 23 February 1981)

ЛИТЕРАТУРА

1. K. I. Popov, M. D. Maksimović, B. M. Ocokoljić, B. J. Lazarević, *Surf. Technol.*, **11**, 99 (1980)
2. М. Д. Максимовић, К. И. Попов, В Б. Милојковић, Д. М. Урошевић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **44**, 681 (1979)
3. К. И. Попов, Р. Р. Адић, М. Д. Максимовић, Г. Р. Остојић, *Ibid.*, **42**, 731 (1977).

Digitized by Google

Digitized by Google

..Zvezda..

ИНДУСТРИЈА БОЈА И ЛАКОВА „ЗВЕЗДА", ГОРЊИ МИЛАНОВАЦ

ЗВЕЗДАЛИТ — ЛАКОВИ У ПРАХУ

Звездалит лакови у праху произведени су на бази дурапласта тј. на бази епоксидних, епокси-полиестерских, полиуретанских и полиестерских смола. Фино самлевен прах наноси се на уземљене металне површине електростатичким путем. Њихове физичко-хемијске особине долазе до изражаја тек после печења у пећи, када долази до реакције смола и очвршћивача. Температура печења, у зависности од типа лака у праху креће се од 150—240°C. Испечен прах показује одличну хемијску отпорност, отпорност на атмосферилије, кредање, одличну корозиону постојаност итд. у односу на конвенционалне системе заштите, не садрже течне компоненте и имају низ предности (наносе се у једном слоју, смањена опасност од пожара, степен искоришћења скоро 100%, заштита човекове околине итд).

При наносу од 50—70 микрона покривност 10—12 m^3/kg.

ОФСЕТ БОЈЕ

ЗВЕЗДА има двадесетогодишњу традицију у производњи штампарских боја за технике дубоке и flexo штампе. Наши купци су велики произвођачи флексибилне амбалаже као „ТИПОПЛАСТИКА", „ЦЕНТРОФАН" „ПОЛИЕТИЛЕНКА" АЛУМИНИЈУМСКИ КОМБИНАТ, „ИНЦЕЛ" „ГРАФОПАК" и др.

Од пре неколико година ступили смо у пословно-техничку сарадњу са познатом шведском фирмом GRAFISK-FARG. Поље сарадње су пре свега висококвалитетне офсет боје за три основне техничке штампе:

— штампање табака (боген офсет),

— ротациона штампа са грејањем (Heat-set офсет)

— ротациона штампа без грејања (Web офсет).

Због високог квалитета и добрих штампарских својстава наше офсет боје прихваћене су код великих штампарија као што су „ПОЛИТИКА", „БОРБА" „БИГЗ", „ФОРУМ", „ЉУДСКА ПРАВИЦА", „ГОРЕЊСКИ ТИСК" и др.

Добар пријем наших производа у многим штампаријама условио је да приступимо изградњи новог, модерног погона за израду свих врста графичких боја. У изградњи учествују по принципу заједничког улагања поред „ЗВЕЗДЕ" GRAFISK-FARG из Шведске и спољнотрговинска кућа „ОМНИКОМЕРЦ" из Београда.

PLASTON-ПИГМЕНТИ КОНЦЕНТРАТИ ЗА БОЈЕЊЕ ПЛАСТИЧНИХ МАСА

Plaston је комерцијални назив за пигментне концентрате, мастербачеве (masterbatch) у производном програму Индустрије боја и лакова „Звезда", Горњи Милановац.

Ови пигментни концентрати представљају високо концентроване дисперзије пигмената у полимеру у форми гранулата. Пигменти су неорганске и органске природе, а полимер је изабран тако да је компатибилан са полимером који се боји.

Digitized by Google

Сви проблеми везани за утицај пигмената на полимер решавају се при производњи мастербачева, тако да се бојење полимера своди на додавање одређеног мастербача полимеру у датом односу.

Мастербачеви се данас све више користе за бојење пластичних маса и имају низ предности у односу на суво бојење тј. непосредно бојење полимера у маси са праховитим пигментима.

Основне предности су:

— добро дисперговање пигмената,
— репродуктибилност нијанси,
— економичност радног простора,
— једноставна употреба,
— немогућност прашења (заштита човекове средине),
— лако складиштење

У зависности од тога која се метода користи при преради пластичних маса инјекционо пресовање, дување или извлачење филма и од крајње концентрације пигмената у производу, мастербач је направљен тако да се при бојењу полимера додаје од 0,1 до 5%.

Међу најважније особине мастербачева које се испитују од којих зависи њихова примена су: светлосна и топлотна стабилност, постојаност на атмосферилије, постојаност на киселине, базе, масти и уље, миграција пигмената, дисперзибилност пигмената итд.

Постојаност на светлост је један од услова који мастербачеви морају да задовоље да би се употребили за бојење пластичних маса. Светлосна постојаност мастербачева зависи од бројних фактора као од врсте и концентрације пигмента, састава пластичне масе и њене стабилизације итд. Светлосна постојаност мастербачева изражава се према постојаности на светлост употребљеног пигмента према „плавој скали" индексима од 1—8 (1 минимално, 8. максимална постојаност).

Топлота стабилност мастербачева је неопходна због високих температура које се захтевају при преради пластичних маса, нарочито термопластичних.

На топлотну стабилност не утиче само максимална температура, већ и дужина излагања топлоти. Ова стабилност је условљена и постојаношћу на топлоту употребљеног пигмента и одговарајућег полимера.

Мастербачеви које производи „ЗВЕЗДА" — Г. Милановац су на бази полиетилена, ниске густине, полистирола, ПВЦ-а. Израђују се у стандардном асортиману према тон картама, а такође и специјалне нијансе према за захтеву купца.

Digitized by Google

Хемијска индустрија
„ЗОРКА" ШАБАЦ

НОВО У „ЗОРКИНОМ" АСОРТИМАНУ!

Поливинилхлорид поседује изванредна својства па зато може задовољити готово сваки специфични захтев и примену. Постојан је према киселинама, базама и већини органских растварача, поседује добра електрична својства, отпоран је на хабање, не упија воду, све чешће се примењује у прехрамбеној индустрији, у медицинске сврхе итд. Због ових својстава а и због могућности различитих поступака прераде и типова који се могу добити, поливинилхлорид надмашује све остале пластичне масе.

Због све веће потребе за пластичним масама, а посебно за ПВЦ-ом, у нашој земљи, ХИ „Зорка" Шабац је недавно пустила у рад нову фабрику ПВЦ-а. То је фабрика суспензионе полимеризације где се мономер, уз додатак суспензионог агенса (целулозни деривати, поливинилалкохоли итд.) и мешањем у води, претвара у капљице а реакција се активира катализаторима растворљивим у винилхлориду. Добијени ПВЦ се путем центрифугирања одваја од воде и суши. Нова фабрика ПВЦ-а ће производити око 30.000 t годишње ПВЦ-праха а од тога ће производити око 5.500 t годишње ПВЦ-гранулата и тзв. „сувих мешавина".

Програм производње ПВЦ-праха и компоунда је веома богат и обухвата скоро све примене ПВЦ-а у данашњим техникама прераде ПВЦ-а. Нова фабрика у Шапцу ће производити следеће типове ПВЦ-праха:

a) PVC-35, суспензиони поливинилхлорид прах, К-вредност — 57, ниске молекулске тежине, са типичним наменама за тврде бризгане производе, прозирне, тврде екструдиране и каландриране плоче, фолије, дувану амбалажу итд.

b) PVC-40U, суспензиони поливинилхлорид прах, К-вредиост — 62, ниске до средње молекулске тежине, са типичним наменама за каландрирање и формовање, хомогене подне облоге, екструзију пенастих и чврстих профила, тврде, полутврде и флексибилне плоче, за електро индустрију итд.

c) PVC-40M, суспензиони поливинилхлорид прах, К-вредност — 62, са типичним наменама за обликоване предмете за потребе медицине, прозирне филмове и плоче и дуване плоче.

d) PVC-450U, суспензиони поливинилхлорид прах, К-вредност — 69, средње молекулске тежине, са типичним наменама за изолацију и облагање жица, филмова, фолије и плоче, тврде и пенасте профиле, полутврде флексибилне фолије итд.

e) PVC-450M, суспензиони поливинилхлорид прах, К-вредност — 69, са типичним наменама за прозирне филмове, фолије и плоче, прозирне цеви за медицинске сврхе и прехрамбену индустрију и различите бризгане предмете за потребе медицине.

f) PVC-450C, суспензиони поливинилхлорид прах, К-вредност — 69, са типичним наменама за екструзију тврдих цеви, екструзију тврдих и полутврдих профила и непрозирне плоче.

g) PVC-470, суспензиони поливинилхлорид прах, К-вредност — 70, средње до високе молекулске тежине, са типичним наменама за изолацију и облагање жица, полутврде филмове, фолије и плоче, флексибилне филмове, фолије и плоче.

h) PVC-500U, суспензиони поливинилхлорид прах, К-вредност — 73, средње до високе молекулске тежине, са типичним наменама за изолацију и облагање жица и каблова, флексибилна црева, филмове и плоче и све врсте флексибилних изливака.

i) PVC-500M, суспензиони поливинилхлорид прах, К-вредност — 73, са типичним наменама за прозирне филмове, фолије и плоче, прозирне цеви за медицинску употребу и прехрамбену индустрију.

Digitized by Google

Нова фабрика ПВЦ-а ће производити и шест типова готових мешавина за примену, под заједничким именом Dacovini. То су следећи типови:

a) DACOVIN 5171, смеша у праху, која је тако састављена да се углавном користи за екструзију цеви.

b) DACOVIN 7007, смеша у праху која се користи за екструзију профила.

c) DACOVIN 4151A, тврди ПВЦ-гранулат, који се користи за ливење под притиском. Овај тип пружа изванредне особине у погледу течљивости, добру стабилност на смицање, добру спољну површину и сјајност.

d) DACOVIN 3132A, тврди ПВЦ-гранулат, користи се у производњи провидних чврстих ПВЦ боца и фолија и за паковање ван оквира прехрамбене индустрије.

e) DACOVIN 3122A, тврди ПВЦ-гранулат, користи се за паковање прехрамбених производа. Примењује се у поступцима са дувањем.

f) DACOVIN 4618, меки ПВЦ-гранулат, намењен за поступак ливења под притиском. Користи се за израду делова за аутомобилску индустрију.

Производња ПВЦ-праха и компаунда се остварује у сарадњи са америчком фирмом DIAMOND SHAMROCK.

Digitized by Google

Српско хемијско друштво располаже са извесним бројем примерака следећих публикација:

ЗБОРНИК РАДОВА II ЈУГОСЛОВЕНСКОГ СИМПОЗИЈУМА О ХЕМИЈСКОМ ИНЖЕЊЕРСТВУ,

Београд, 16—18. јануар 1980, стр. 273, цена дин. 500.

Зборник обухвата потпуне текстове три пленарна предавања и то: K.R. Westerterp, Enschede Холандија: ,,Гасификација угља и биомасе'', J. Portier, Бордо, Француска: ,,Хемија флуора и енергија'', М. Митровић, Београд: ,,Мембрански процеси у хемији, хемијском инжењерству и енергетици''.

Поред пленарних предавања, Зборник садржи 15 прилога оригиналних научних саопштења поднетих на Симпозијуму.

ЗБОРНИК РАДОВА I ЈУГОСЛОВЕНСКОГ СИМПОЗИЈЗМА О КЕРАМИЦИ,

Београд, 19—21. јануар 1981, два тома, 730 страна, цена 500 дин.

Зборник обухвата следећа пленарна предавања:

R. Pampuch, Краков, Пољска: ,,Керамички материјали, механичке особине и нови процеси развоја'',

Д. Колар, Љубљана: ,,Значај микроструктуре керамике за електронику'',

Л. Жагар, Ахен, СР Немачка: ,,Својства површине стакла и адсорпција водене паре при различитим температурама''.

Саопштени оригинални радови обухватају пет поглавља и то: Сировине (13 саопштења), Ватростални материјали (14 саопштења), Фина и грађевинска керамика и стакло (19 саопштења), Цементи и остала везива и агрегати (16 саопштења) и Савремени керамички материјали (21 саопштење).

Горње публикације могу се поручити преко канцеларије Српског хемијског друштва, Београд, Карнегијева 4/III или на телефон (011) 328-583.

Digitized by Google

Српско хемијско друштво организује редовно

XXIV САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРБИЈЕ

од 18. до 20. јануара 1982. године у Београду, на Технолошко-металуршком факултету, Карнегијева бр. 4.

На Саветовању ће аутори излагати научне и стручне радове у оквиру следећих секција: општа и неорганска хемија, органска хемија, физичка хемија, електрохемија, аналитичка хемија, биохемија, теоријска хемија, хемијско инжењерство, и металургија. Као новина на Саветовању предвиђена су и получасовна секцијска предавања која би требало да дају шири преглед стања истраживања у појединим научним дисциплинама. Предвиђене су следеће теме: *„Једновалентни метали"* — Др Ђ. Стојаковић, ТМФ, Београд, *„Неки аспекти и перспективе истраживања макромолекулских уљених хидрата"* — Др М. Хранисављевић-Јаковљевић, ПМФ, Београд, *„Физичка хемија граничних фаза"* — Др Д. Вучелић, ПМФ, Београд, *„Нове технологије електролитичког таложења метала"* — Др М. Максимовић, ТМФ, Београд, *„Јоноселективне електроде"* — Др М. Јовановић, ТМФ, Београд, *„Структура, еволуција, функција и молекуларна биологија хомологних протеина"* — Др Б. Грујић-Ињац, ПМФ, Београд, *„Топографски аспекти у теоријској органској хемији"* — Др И. Гутман, ПМФ, Крагујевац, *„Нови сепарациони процеси"* — Др М. Митровић, ТМФ, Београд, *„Савремене методе структурних испитивања и њихова примена"* — Др Д. Михајловић и Др. М. Рогулић, ТМФ, Београд.

Заинтересовани за учешће на XXIV саветовању хемичара СР Србије потребно је да доставе своју пријаву и адресу канцеларији Српског хемијског друштва, Београд, Карнегијева 4/III, најкасније до 15. XI 1981. године, како би им се благовремено доставило III обавештење и програм Саветовања. Све информације могу се добити и на телефон СХД (011) 328-583.

Digitized by Google

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

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

L'abonnement annuel à la revue est 70,00 $ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga", B. p. 36, YU-11001 Belgrade, Yougoslavie.

The **Bulletin de la Société chimique Beograd** publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian, and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US $ 70.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga". P. O. Box 36, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемијског друштва Београд" публикует ежемесячно статьи из областы теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 70 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Југословенска књига", почт. ящик 36, 11001 Белград, Југославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

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

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

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

Comité de Rédaction

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

Digitized by Google

YU-ISSN 0017—6541
Гласник Хем. друштва Београд
Bull. Soc. chim. Beograd 46, No. 11 (1981)

САДРЖАЈ

*М. Јаћић, М. Ћирић, В. Чизмар и М. Бабић: Синтезе хетероцикла везаних у положају 3 и хетероцикла кондензованих на положајима 3,4 кумаринског језгра 531
*М. Ридић, М. Трифунац и И. Тадић: Синтеза 4-(2-хидрокси-3-алкиламино-пропокси)-кумарина 539
*А. М. Абдул-Еин, М. Н. Абдул-Еин и А. А. Махлуф: Синтезе неких супституисаних деривата 2-супституисаних-3-амино киселина 545
*З. Б. Ивић и З. Б. Максимовић: Корелација вишка енталпија мешања хексана, бензена и тетрахлорметана са диалкил етрима 551
*Г. В. Симонов и И. И. Томићевић: О типовима хемијске интеракције елемената 559
*С. Мајић, Х. Лидхарт, мл. и Г. В. Симонов: Испитивање минерала Југославије спектроскопском анализом помоћу мисбауерове спектроскопије. IV 571
*И. Ј. Жујовић, Ј. Н. Пиљић и И. Ј. Гал: Комплекси кадмијум(II) хлорида и бромида са водом у растворима $Ca(NO_3)_2 \cdot aNH_4NO_3 \cdot xH_2O$ 579
*М. В. Шћепић и М. М. Рибић: Корозија титана. I. Корозија титана у води 587
*Ј. М. Јовић и Д. Ђ. Вукић: Грађа двојног механизма реакције анодног растварања гвожђа у киселим растворима 595
*Д. М. Дражић и Т. Гроздић: Угљене ваздушне електроде за неутралне електролите активиране прелазним металима 605
*Т. Ј. Пастор, М. М. Антонијевић, М. М. Пастор и М. В. Дебрићић: Понашање графитних електрода при потенциометријској титрацији мангана II и мангана III 611
*С. Пејић и Д. Пејић: Апаратура за електролитичну редукцију концентрованих раствора уранил соли (белешка) 619
М. Л. Миљковић: Економија таложења пулсираном струјом (Белешка) 621

*На страном језику

APR 12 1982

CONTENTS

*M. Jaćimović, M. Ćirić, V. Čizmar and M. Babić: Syntheses of heterocycles bonded in site 3 and heterocycles condensed on sites 3,4 of the coumarin nucleus 531
*M. Ridić, M. Trifunac and I. Tadić: Synthesis of 4-(2-hydroxy-3-alkylaminopropoxy)-coumarin 539
A. M. Abdul-Ein, M. N. Abdul-Ein and A. Makhlouf: Synthesis of some substituted 3-(2-hydroxy)-alkylamino acid derivatives 545
Z. B. Ivić and Z. B. Maksimović: Correlation of excess enthalpies of mixing of hexane, benzene and tetrachloromethane with dialkyl ethers 551
**G. V. Simonov and I. I. Tomićevića: On types of chemical interaction of elements 559
S. Mišić, H. Lidhartor, Jr., and G. W. Simonov: ^{57}Fe Mössbauer spectroscopic analysis of some minerals from Yugoslavia. IV 571
I. J. Žujović, J. N. Piljić and I. J. Gal: Cadmium(II) chloride and bromide complexes in aqueous melts of $Ca(NO_3)_2 \cdot aNH_4NO_3 \cdot xH_2O$ 579
M. V. Šćepić and M. M. Pejić: Corrosion of titanium. I. Corrosion of titanium in water 587
D. M. Dražić and J.Ž. Vorkapić: Branching mechanism of the anodic iron dissolution reaction in acid solutions 595
D. M. Dražić and T. Grozdić: Carbon air-electrones for neutral electrolyte activated with transition metal chelates 605
T. J. Pastor, M. M. Antonijević, M. M. Pastor and M. V. Dobričić: Behaviour of graphite electrodes in potentiometric titrations of manganese(II) and (III) 611
S. Pejić and D. Pejić: Arrangement for electrolytic reduction of concentrated uranyl solutions (Note) 619
***M. D. Maksimović: Economy of metal deposition with pulsating current (Note) 621

*In German. **In Russian. ***In Serbo-Croatian

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд
Штампа: ШТРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

Digitized by Google

up. Sci.
D
'7

GHDBAX 46 (11) 633—722 (1981)
YU-ISSN 0017—0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

BULLETIN
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BELGRAD

КЊИГА 46 VOLUME СВЕСКА 11 NO

PHYSICAL SCIENCE
APR 12 1982
LIBRARY



БЕОГРАД
1981

Digitized by Google

Гласник Хемијског друштва Београд је гласило Српског хемијског друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део тиражних 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 150 а за студенте 100 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 800,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

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

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЊАРД, 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. ЂЕЛАП и В. ШЋЕПАНОВИЋ

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

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (11) 633—642 (1981)

591.111.2:547.387

GHDB-779

Original scientific paper

TRENNUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER α- UND β-KETTEN DER HÄMOGLOBINE DES FASANS (*PHASIANUS COLCHICUS* L.)

BOJANA I. GRUJIĆ-INJAC, JASNA R. URSIĆ-JANKOVIĆ, JASMINKA U. GODOVAC, IVAN A. GRŽETIĆ und NADEŽDA M. ANTONIJEVIĆ

Chemisches Institut, Fakultät für Naturwissenschaften und Mathematik, Universität in Belgrad, Postfach 550, YU-11001 *Belgrad, und Institut für Chemie, Technologie und Metallurgie, Belgrad*

(Zugegangen am 29 Juni 1981)

Wir berichten über die Trennung und Charakterisierung der α- und β-Ketten der beiden Hauptkomponenten der Fasanhämoglobine Hb I und Hb II.[1] Die Trennung der carboxymethylierten Fasanglobine I und II erfolgte sowie über Amberlite CG-50 als auch über CM-Cellulose 52. Um die isolierten α_I, α_{II}, β_I und β_{II} — — Ketten chemisch näher zu charakterisieren, wurden die Bestimmungen der Aminosäurezusammensetzungen, N- und C-terminalen Endgruppen und Partialsequenzen durchgeführt. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die β_I- und β_{II}-Ketten fast identisch sind, während die α_I- und α_{II}-Ketten die merkwürdigen Unterschiede zeigen. Der aufgefundene Unterschied erklärt das chromatographische und elektrophoretische Verhalten der β- und beiden α-Ketten. Es werden Analogien diskutiert, die sich beim Vergleich von α_I-, α_{II}- und β-Ketten der Fasanhämoglobine mit den anderen Vogelhämoglobine ergeben.

Obgleich das Hämoglobin eines der best untersuchten Moleküle der Biochemie ist, sind noch immer nur wenige Vögelhämoglobine in ihrer Primärstruktur aufgeklärt. Dazu gehören die Haupt- und Nebenkomponenten des Hühnerhämoglobins[2–4] Graugans[5], Streifengans[6] und Strauß[6]. In der letzten Zeit, wurden diese Untersuchungen intensiviert mit Rücksicht auf große Bedeutung der Primärstruktur des Vogelhämoglobins vom Standpunkte der Vögelevolution, Systematik, Physiologie und Molekularbiologie.

Unsere bisherigen Untersuchungen über das Fasanhämoglobin haben gezeigt, daß dieses polymorph ist und aus zwei Haupt- (Hb I, Hb II) und einer Nebenkomponente (Hb III) besteht. Diese Komponenten haben wir isoliert und näher chemisch charakterisiert[1]. In der vorliegenden Arbeit geben wir die Methoden an, die zur Trennung und Charakterisierung der α- und β-Ketten der beiden Hauptkomponenten des Fasanhämoglobins verwendet wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden den Befunden an Hühner-, Gänse- und Straußhämoglobinen gegenübergestellt und diskutiert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Erythrozyten des Fasanblutes (*Phasianus colchicus* L.), das Hämolysat und drei Hämoglobinkomponenten daraus wurden wie früher beschrieben gewonnen[1]. Zur Trennung der α- und β-Ketten des tetrameren Hämoglobins mußte

Digitized by Google

Häm abgespaltet werden. Nach einer von Rossi-Fanelli[7] entwickelten aber in der vorliegenden Arbeit modifizierten Methode, wurden nach einmaliger Abspaltung weiße Präparate erhalten. Die Ausbeute betrug 86–92%. Um die Reaktionen der Globincysteine während der Kettentrennung zu verhindern, wurden vorher die SH-Gruppen mit Jodacetamid versetzt. Nach der Dialyse wurde das Präparat lyophilisiert und die Vollständigkeit der Blockierung der modifizierten Proteine erfolgte zuerst durch Chromatographie über Ionenaustauscher Amberlite CG-50 vom Typ II mit steigenden Konzentrationsgradienten der Harnstofflösung (2 mol/dm³ → →10 mol/dm³) in der 3 mol/dm³ Ameisensäure. Wie festgestellt wurde, war für beide CM-Globine, I und II, (Abb. 1) die Auftrennung ziemlich gut, aber die

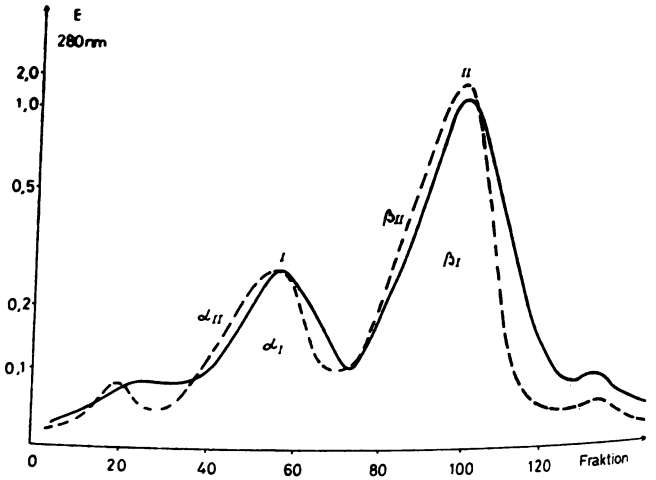


Abb. 1. Kettentrennung über Amberlite CG-50, Typ II, vom CM-Globin I (—) und II (– – – –). Metodische Einzelheiten s. experimenteller Teil.

Ausbeute (29–32%) war wegen der Adsorptioneffekte des Harzes gering. Für die präparative Trennung der α- und β-Ketten erwies sich CM-Cellulose 52 und Pyridin — Formiat Puffer (0,02 mol/dm³ Pyridin — 1 mol/dm³ HCOOH; 0,02 mol/dm³ Pyridin — 2 mol/dm³ HCOOH) als geeignet.

Die beiden CM-Globine geben je zwei Gipfel die sich unter den angebenen Versuchsbedingungen gut voneinander trennen lassen (Abb. 2). Die Ausbeute betrug insgesamt 68–74%. Die getrennten Ketten waren in der Harnstoff – Diskelektrophorese (pH 3,5) einheitlich. Um die isolierten Ketten zu identifizieren, wurden N- und C-terminalen Aminosäuren bestimmt und mit den α- und β-Ketten des Hühnerhämoglobins[2–4] verglichen. In den Gipfelfraktionen I wurden Met-Leu (CM-Fasanglobin I) bzw. Val-Leu (CM-Fasanglobin II) und in den Gipfelfraktionen II jeweils nur Val-His am N-terminalen Ende gefunden. Als C-terminale Aminosäure wurden dieselben zwei Aminosäuren nachgewiesen, und zwar Arg

Digitized by Google

im Gipfel I und His im Gipfel. II. Aufgrund dieses Befundes und die Ketten der Hühnerhämoglobine berücksichtigend, kann angenommen werden, daß der Gipfel I α_I- bzw α_{II}- und der Gipfel II β_I- bzw β_{II}-Ketten enthalten. Diese Fol-

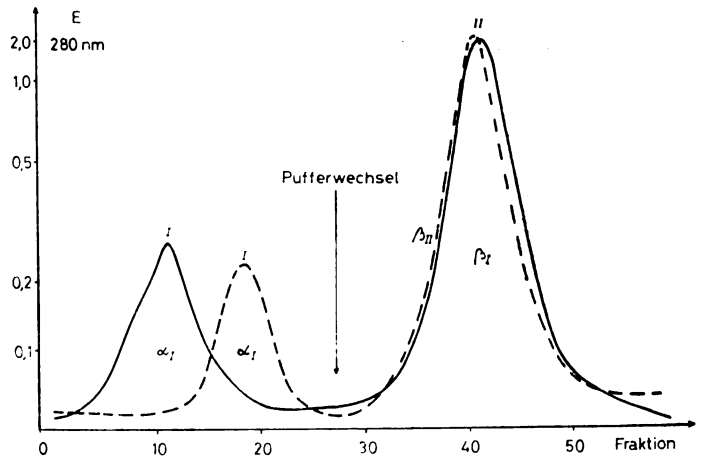


Abb. 2. Kettentrennung über CM-Cellulose 52 von CM Fasanglobin I (——) und II(— — — —). Methodische Einzelheiten s. experimenteller Teil.

gerung wurde durch die Aminosäureanalyse bekräftig. Die in Tabellen I und II zusammengestellten relativen Molwerte der quantitativen Aminosäureanalysen wur-

TABELLE I. *Aminosäureanalysen der isolierten α_I- und α_{II}-Ketten des Fasanhämoglobins im Vergleich zu den α-Ketten des Hühner-, Graugans-, Streifengans und Straußhämoglobins.*

Aminosäure	Fasan α_I	Huhn* α_I	Fasan α_{II}	Huhn* α_{II}	Graugans* α	Streifengans* α	Strauß* α
Lys	11,3	11	11,8	13	12	12	12
His	6,1	6	10,1	9	10	10	10
Arg	3,8	4	3,2	3	3	3	3
Cys	0,9	1	2,2	2	2	2	2
Asp	13,7	13	11,1	12	10	10	11
Thr	4,3	7	8,8	8	8	8	8
Ser	9,4	8	7,3	7	7	8	10
Glu	16,5	17	8,9	8	10	10	10
Pro	5,4	5	5,4	5	5	4	5
Gly	5,7	7	8,5	10	9	8	8
Ala	16,4	17	18,1	17	19	19	16
Val	12,5	11	11,7	11	14	15	11
Met	3,7	4	1,2	1	1	1	1
Ile	3,0	2	6,8	7	5	5	8
Leu	15,4	15	15,1	17	14	14	15
Tyr	4,6	5	3,7	3	4	4	4
Phe	7,3	7	7,1	8	8	8	7
Trp	1,0	1	—	—	—	—	—
Summe	141	141	141	141	141	141	141

* Anzahl der Aminosäuren aus der Sequenz

Digitized by Google

den auf 141 für α-Ketten und 146 für β-Ketten berechnet. Zu Vergleichszwecken wurde auch die Anzahl der Aminosäuren (aus der Sequenz) der Ketten des Hühner[2–4], Graugans[5], Streifengans[6] und Straußhämoglobins[6] angegeben.

Ein Vergleich der Aminosäurezusammensetzungen der α-Ketten zeigt, daß die α_{II}-Kette des Fasanhämoglobins sehr ähnlich der α_{II}-Kette des Hühnerhämoglobins und auch den anderen Vögelhämoglobinen ist, aber das gilt nicht für

TABELLE II. *Die Aminosäureanalysen der β_I- und β_{II}-Ketten des Fasanhämoglobins im Vergleich zu den β-Ketten des Hühner-, Graugans, Streifengans- und Straußhämoglobins.*
zu den β-Ketten des Hühner- Graugans, Streifengans- und Straußhämoglobins.

Amino-säure	Fasan	Fasan	Huhn*	Grau-gans*	Streifen-gans*	Strauß*
	β_I	β_{II}	β_{II}	β	β	β
Lys	10,0	10,9	10	10	10	10
His	7,4	6,9	7	7	7	6
Arg	6,4	5,2	6	6	6	6
Cys	1,5	2,8	3	4	4	4
Asp	14,8	14,2	13	13	14	13
Thr	6,0	6,2	7	6	6	6
Ser	8,1	7,8	7	7	7	7
Glu	12,4	11,6	12	12	11	13
Pro	5,6	5,0	5	5	5	5
Gly	8,4	8,4	8	8	8	8
Ala	15,6	16,3	17	16	17	17
Val	10,8	11,6	12	12	12	12
Met	1,0	1,2	1	1	1	1
Ile	7,1	6,1	7	7	7	7
Leu	17,9	18,1	18	18	18	18
Tyr	2,0	2,3	2	2	2	2
Phe	8,0	7,9	8	8	8	8
Trp	3,0	3,5	4	3	3	3
Summe	146	146	146	146	146	146

* Anzahl der Aminosäuren aus der Sequenz

die α_I-Ketten Fasan- und Hühnerhämoglobins. Diese zwei Ketten zeigen merkwürdige Unterschiede: sie sind viel sauerer als andere α-Ketten (6 His in α_I statt 10 in α_{II}, 14 Asp in α_I statt 11 in α_{II} und 16 Glu in α_I statt 9 in α_{II}) (Tabelle I) und deswegen wandern schneller während der Diskelektrophorese und eluieren vor den α_{II}- und α-Ketten aus der CM-Cellulose-Säule. Der Mangel an Tryptophan in α_{II}- und nur 1 Trp in α_I- verursacht eine niedrigere Absorption bei 280 nm (Gipfel I in Abb. 1 und 2) im Vergleich mit der β-Kette (Gipfel II in Abb. 1 und 2). Die α_I-Kette ist auch sehr reich an Methionin (4 Met) im Vergleich mit den anderen α- und β-Ketten.

Wie aus der Tabelle II ersichtlich sei, haben die β-Ketten aller bisher untersuchten Vögelhämoglobine eine fast identische Aminosäurezusammensetzung; es stellte sich sogar heraus daß sich die polymorphe Vögelhämoglobine nur durch die Aminosäurezusammensetzung der α-Ketten unterscheiden und daß die β-Ketten jedoch identisch wie bei den Hühner- und Fasanhämoglobine sind.

Da die Isolierung der Hämoglobinkomponenten immer schwierig ist, wurde nach einer Methode gesucht, die Ketten leichter zu trennen. Anlehnend auf bis-

Digitized by Google

herige Ergebnisse konnten aus CM-Globin α_I-, α_{II}- und β-Ketten über CM-Cellulose ohne vorherige Abtrennung der Hämoglobinkomponenten isoliert werden (Abb. 3).

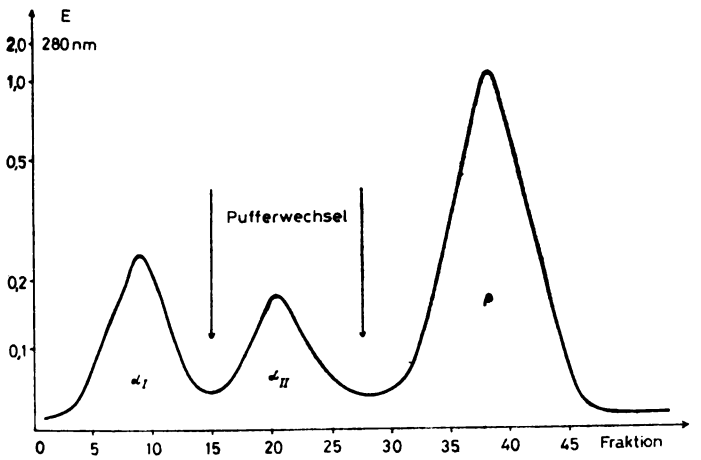


Abb. 3. Kettentrennung über CM-Cellulose 52 ohne vorherige Vortrennung der Hämoglobinkomponenten. Methodische Einzelheiten s. experimenteller Teil.

Die isolierten α_I-, α_{II}- und β-Ketten erwiesen sich als sehr sauber und wurden direkt im Sequenator automatisch im Quadrolprogramm abgebaut. Die Aminosäurefolgen der N-terminalen Kettensequenzierung (40 Reste) sind in Tabellen III und IV wiedergegeben.

Wie man aus der Tabelle III sieht, zeigen die α-Ketten des Fasan- und Hühnerhämoglobins in N-terminalen 40 Reste viel mehr Austausche (22 bzw 21) als die α-Ketten der anderen untersuchten Hämoglobine (Fasan α_{II}-15, Huhn α_{II}-13, Gänse α-13, Strauß α-15). In den β-Ketten finden sich 11 bis 15 Austausche (Huhn 11; Fasan, Gänse 13, Strauß 15) beim homologen Vergleich mit den β-Ketten des Humanhämoglobins.

Beim homologen Vergleich der Ketten der Vogelhämoglobine fällt die unterschiedliche Mutationsrate der α- und β-Ketten auf. Wenn man annimmt, daß die Mutationsraten der α-Ketten normal sind, folgt daß die der β-Ketten sehr stark reduziert sind[8]. Unsere bisherigen Ergebnisse stehen in einer guten Übereinstimmung mit dieser Annahme.

Es fällt auch auf, daß beim Fasan- und bei andergn untersuchten Vögelhämoglobine identische Reste mutiert sind. Diese Aminosäuren, wie schon Braunitzer und Mitarbeiter gezeigt haben[5,6], werden zu einem großen Teil nur bei den Vögeln in diesen Positionen gefunden. Nach Oberthür[8] deutet dies auf eine spezifische Vogelsequenz hin. Außerdem, traten Mutationen innerhalb der Vögel überwie-

Digitized by Google

TABELLE III. *Die N-term. Sequenz (40 Reste) der α-Ketten der Human- und Vögelhämoglobine, in homologer Weise einander gegenübergestellt. Die Austausche der α-Ketten gegenüber der α-Kette des Humanhämoglobins wurden dadurch gekennzeichnet, daß die in Vögelhämoglobine vorkommenden unterschiedlichen Reste der Sequenz untergestellt wurden.*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Human α	Val-	Leu -	Ser -	Pro -	Ala -	Asp -	Lys -	Thr -	Asn -	Val -	Lys -	Ala -	Ala -	Trp -	Gly -	Lys -	Val -	Gly -	Ala -	His-
Fasan α_I	Met		Asn-	Ala-	Glu			Lys	-Leu	-Ile	-Gln	-Gln			Glu		Ala	-Ala	-Ser	
Huhn α_I	Met		Thr-	Ala				Lys	-Leu	-Ile	-Gln	-Gln			Glu		Ala	-Ala	-Ser	
Fasan α_{II}				Ala				Asn				Gly-Ile-		Phe-	Thr		Ile	-Ala	-Gly	
Huhn α_{II}			Asn					Asn				Gly-Ile-		Phe-	Thr		Ile	-Ala	-Gly	
Graugans α			Ala									Gly-Val-		Phe-	Ser		Ile		Gly	
Streifengans α				Ala								Gly-Val-		Phe-	Ser		Ile		Ser	
Strauß α				Gly-	Thr							Gly-Ile-		Phe-	Ser		Ile	-Ser-	Ser	

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Human α	-Ala-	Gly-	Glu -	Tyr -	Gly -	Ala -	Glu -	Ala -	Leu -	Glu -	Arg -	Met-	Phe -	Leu -	Ser -	Phe -	Pro -	Thr -	Thr-	Lys-
Fasan α_I	-Gln-	Gln		Phe						Val				Thr-	Ala-	Tyr		Gln		
Huhn α_I	-Gln-	Gln		Phe						Thr				Thr-	Thr-	Tyr		Glu		
Fasan α_{II}		Glu												Ile-	Thr-	Tyr		Ser		
Huhn α_{II}		Glu							Thr					Ile-	Gly					
Graugans α		Glu							Thr					Thr-	Ala-	Tyr		Gln		
Streifengans α		Glu							Thr					Thr-	Ala-	Tyr		Gln		
Strauß		Glu							Thr					Ile-	Thr-	Tyr		Gln		

Digitized by Google

TABELLE IV. *Die N-term. Sequenz (40 Reste) der β-Ketten der Human- und Vögelhämoglobine, in homologer Weise einander gegenübergestellt. Die Austausche der β-Ketten gegenüber der β-Kette des Humanhämoglobins wurden dadurch gekennzeichnet, daß die in Vögelhämoglobine vorkommenden unterschiedlichen Reste der Sequenz untergestellt wurden.*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	29	20
Human β	Val-	His -	Leu -	Thr-	Pro -	Glu -	Glu -	Lys -	Ser -	Ala -	Val -	Thr -	Ala -	Leu -	Trp-	Gly -	Lys -	Val -	Asn-	Val-
Fasan β			Trp	-Ser-	Ala				Gln	-Leu	-Ile		Gly							
Huhn β			Trp		Ala				Gln	-Leu	-Ile		Gly							
Graugans β			Trp	-Ser-	Ala				Gln	-Leu	-Ile		Gly							
Streifengans β			Trp	-Ser-	Ala				Gln	-Leu	-Ile		Gly							
Strauß β		Gln-	Trp	-Ser-	Ala				Gln	-Leu	-Ile-	Ser-	Gly							

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Human β	-Asp-	Glu-	Val -	Gly -	Gly -	Glu -	Ala -	Leu -	Gly -	Arg -	Leu-	Leu -	Val -	Val -	Tyr -	Pro -	Trp-	Thr -	Gln-	Arg
Fasan β	Ala-	Asp-	Cys		Ala				Ala			Ile								
Huhn β	Ala		Cys		Ala				Ala			Ile								
Graugans β	Ala-	Asp-	Cys		Ala				Ala			Ile								
Streifengans β	Ala-	Asp-	Cys		Ala				Ala			Ile								
Strauß β	Ala-	Asp-	Cys		Ala				Ala			Ile								

Digitized by Google

gend an identischen Stellen auf (Tabellen III und IV). Das heißt, Vogelhämoglobine können nur an ganz bestimmten Kettenpositionen mutieren, die stark beschränkt sind.

EXPERIMENTELLER TEIL

Gewinnung der Globine I und II. Die Fasanen (*Phasianus colchicus* L.) wurden von Fasanerie „Karađorđevo" erhalten. Die Erythrozyten des Fasanblutes, das Hämolysat und die Hämoglobinkomponenten (Hb I und Hb II) wurden wie früher beschrieben gewonnen[1]. Die Hämabspaltung zur Gewinnung von Globin I bzw. II wurde nach der modifizierten Rossi – Fanelli und Antonini[9] Methode durchgeführt: 100 ml salzfrei dialysierter 2% Lösung reiner Hämoglobin — Komponenten wurden in 2 l bei −18° gehaltenes Aceton langsam und vorsichtig unter Rühren eingetropft. Das Aceton enthielt 10 ml konz. HCl. Nach einer Stunde war die Zugabe beendet und das Globin war in dichten Flocken ausgefallen. Die Mischung wurde 1 Stunde stehengelassen, bei −18° abzentrifugiert und der Überstand verworfen. Der Niederschlag wurde dreimal kurz mit kaltem Aceton gewaschen, sofort in Wasser gelöst, über Nacht gegen 0,1% Essigsäure dialysiert und lyophilisiert. Die Ausbeute betrug 86–92%. Auf diese Weise wurde auch Globin ohne vorherige Auftrennung der Hämoglobinkomponenten dehäminisiert.

Umsetzung der Globine

a. *Carboxymethylierung:* 12,5 μmol Protein wurde mit 10 ml Cleland — Lösung[10] versetzt und unter Stickstoff mit einem 50 fachen Überschuß an Dithiotreitol 4 h bei 50° reduziert. Die Carboxymethylierung erfolgte nach Zugabe von Jodacetamid 15 min lang bei pH 8,1 und 37°. Schließlich wurde modifiziertes Globin (CM-Globin) gegen 5% Essigsäure 24 h dialysiert und lyophilisiert. Die Umsetzung wurde durch Analyse des Cystein — Derivates geprüft.

b. *Oxidation:* 10 mol Protein wurden mit 5 ml 5% Perameisensäure bei 5° 2 Stunden nach Hirs[11] behandelt. Anschließend wurde mit der 10 fachen Wassermenge verdünnt und mehrmals im Rotationsverdampfer nach erneuter Verdünnung eingeengt und nach Verdünnung mit Wasser lyophilisiert.

Kettentrennung

Die α- und β-Ketten der beiden Hauptkomponenten wurden voneinander zuerst über Amberlite CG-50[12] und dann über CM-Cellulose getrennt. Die Fraktionen wurden direkt bei 280 nm automatisch vermessen (Gerät Isco Modell 328; UA5).

Chromatographie über Amberlite CG-50, Typ II (H^+ Form). Menge: 200 mg des CM-Globins I bzw. II; Säule (2,5 × 30 cm); Äquilibrierpuffer: 2 mol/dm³ Harnstoff in 3 mol/dm³ Ameisensäure. Lineargradient; Mischgefäß mit 500 ml; 1. Gradient nach Frakt. 2: 10 mol/dm³ Harnstoff in 3 mol/dm³ Ameisensäure; Zimmertemperatur; Duchfluß 8 ml/20 min.

Chromatographie über CM-Cellulose — 52 (Whatman). Menge 200 mg des CM-Globins I bzw. II; Säule (1,5 × 20 cm); Äquilibrierpuffer: 0,02 mol/dm³ Pyridin in 1 mol/dm³ Ameisensäure; Stufengradient; Mischgefäß mit 200 ml; Pufferwechsel nach Fraktion 28: 0,02 mol/dm³ Pyridin in 2 mol/dm³ Ameisensäure; Zimmertemperatur; Duchfluß 6 ml/20 min.

Chromatographie des gesamten CM-Globins über CM-Cellulose — 52 (Fa Whatman). Menge 200 mg des CM-Gesamtglobins; Säule (1,5 × 24 cm); Äquilibrierpuffer: 0,02 mol/dm³ Pyridin in 0,5 mol/dm³ Ameisensäure; Stufengradient; Mischgefäß mit 200 ml; I Pufferwechsel nach Prakt. 15: 0,02 mol/dm³ Pyridin in 1 mol/dm³ Ameisensäure; II Pufferwechsel nach Frakt. 27: 0,02 mol/dm³ Pyridin in 2 mol/dm³ Ameisensäure; Zimmertemperatur; Durchfluß 6 ml/20 min.

Harnstoff-Diskelektrophorese wurde nach Kenneth und Riggs[13] auf 5% Polyacrylamid-Gel durchgeführt. Als Kammerpuffer wurde 8 mol/dm³ Harnstoff pH 3,5 (mit Ameisensäure) verwendet.

Digitized by Google

Aminosäureanalyse und *Bestimmung der N-und C-terminalen* Aminosäuren wurden, wie früher beschrieben durchgeführt[1].

Sequenzanalyse wurde automatisch in Anlehnung an die originalarbeit[14] im „Beckman Protein Peptide Sequencer 890 B" (Beckman Instruments, Palo Alto, Kalifornien, USA) mit der Filmetchnik durchgeführt. Als Kupplungspuffer wurde 1 mol/dm³ Quadrol mit zwei Zykliesierung angewendet. Die Konversion erfolgte in 3 mol/dm³ Trifluoressigsäure bei 80° (4 min), wodurch auch die Phenylthiohydantione (PTH) von Arginin und Histidin mit Essigester extrahierbar wurden. Zur Identifizierung wurde Dünnschchtchromatographie (Kieselgel 60 F_{254}, Merck) in drei aufeinander folgenden Systemen[16] eingesetzt. In einzelnen Fällen wurde auch Hochdruck – Flüssigkeitschromatographie[17] verwendet (HPLC 1084 der Fa Hewlett-Packard GmbH, Böblingen).

*

Herrn Prof. Dr Gerhard Braunitzer, dem Direktor der Abteilung Proteinchemie, Max-Planck Institut für Biochemie, Martinsried bei München, BRD, danken wir für großzügige Unterstützung und Förderung sowie fruhtbare Diskussion. Für die Durchführung der Aminosäureanalyse danken wir Herrn A. Stangl und P. Krombach für die Arbeit am Sequenator.

Diese Arbeit wurde durch Mittel des Wissenschaftlihen Forschundngsarates der Soziaistischen Republik Serbien unterstützt.

ИЗВОД

ОДВАЈАЊЕ И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА α- И β-НИЗОВА ХЕМОГЛОБИНА ФАЗАНА (PHASIANUS COLCHICUS L.)

БОЈАНА И. ГРУЈИЋ-ИЊАЦ, ЈАСНА Р. УРСИЋ-ЈАНКОВИЋ, ЈАСМИНКА У. ГОДОВАЦ, ИВАН А. ГРЖЕТИЋ и НАДЕЖДА М. АНТОНИЈЕВИЋ

Хемијски институт, Природно-математички факултет Универзитета у Београду, п. пр. 550, 11001 *Београд, и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

Хемоглобин фазана је полиморфан и састоји се из две главне и једне споредне компоненте које су изоловане и хемијски окарактерисане[1]. У овоме раду описане су методе за одвајање α- и β-низова који су хемијски окарактерисани аминокиселинском анализом, N - и C-трм. киселинама и секвенцом 40 остатака аминокиселина са N-терм. краја. Низови су после дехеминизације[9] и карбоксиметиловања[10] добивених глобина I и II, одвајани најпре на Amberlite-у CG-50, Тур II концентрационим градијентом карбамида (2 mol/dm³) (сл. 1), али су приноси били мали (29–32%). Бољи приноси (68–74%) су добивени одвајањем на CM-целулози са пиридинформијатним пуфером (сл. II). Чистоћа добивених α_I-, α_{II}- и β_I, β_{II}-низова контролисана је дискелектрофорезом на полиакриламидном гелу у карбамидном пуферу (pH 3,5). Изоловани β_I- и β_{II}-низови показали су се идентични (N-терм. Val-His, C-терм. His, исти аминокиселински састав – таблица 2). Међутим, α_I- и α_{II}-низови се разликују како по N-терм. (Met-Leu односно Val-Leu), тако и по аминокиселинском саставу (таблица I), док је C-терм. аминокиселина иста (Arg). α_I-Низ је киселији (6 His, 14 Asp, 16 Glu) од α_{II}-низа (10 His, 11 Asp и 9 Glu), па то и објашњава његово понашање при хроматографији и електрофорези. Да би се избегло одвајање генетских компонената хемоглобина фазана, ослањајући се на стечено искуство и особине изолованих низова, испитивана је могућност директног изоловања α_I- α_{II}- и β-низова. Добри резултати су добивени радом на CM-целулози са три степенаста градијента пиридинформијатног пуфера (сл. 3). Тако добивени низови били су чисти и употребљени су за аутоматску секвенцију 40 остатака аминокиселина на N-терм. крају (таблице III и IV). У поређењу са α- и β-низовима хуманог хемоглобина, α_I-низ фазана показује 22 измене слично одговарајућем α_I-низу кокоши 21 измена), а α_{II}-низ фазана и остали α-низови птица, чија је примарна структура одређена, показују 13–15 измена. Много су међусобно сличнији β-низови (11–15 измена у поређењу са β-низом хуманог хемоглобина). Пада у очи да су измене код свих испитиваних хемоглобина птица на истом месту, а да је брзина мутације α-низа много већа од β-низа.

(Примљено 29. јуна 1981)

Digitized by Google

LITERATURVERZEICHNIS

1. B. Grujić-Injac, G. Grubor-Lajšić, J. Ursić-Janković, S. Branković, B. Vucelić. *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **46**, 231 (1981)
2. G. Matsuda, H. Takie, K. Ch. Wu, T. Shiozawa, *Int. J. Protein Res.*, **3**, 173 (1971)
3. G. Matsuda, T. Maita, K. Mizuno, H. Ota, *Nature, (London) New Biol.* **244**, 244 (1973)
4. H. Takei, Y. Ota, K. Ch. Wu, T. Kiyohara, G. Matsuda, *J. Biochem. (Tokyo)*, **77**, 1345 (1975)
5. G. Braunitzer, W. Oberthür, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.*, **360**, 679 (1979)
6. W. Oberthür, W. Voelter, G. Braunitzer, *Ibid*,. **361**, 969 (1980)
7. A. Rossi-Fanelli, E. Antonini, A. Caputo, *Biochim. Biophys. Acta*, **30**, 608 (1958)
8. W. Oberthür, Primärstruktur der Hämoglobine von Graugans (*Anser anser*), Streifengans (*Anser indicus*) und Strauß (*Struthio camelus*). Ein Beitrag zur Evolution und Physiologie (Hochlandatmung) der Vögel, *Doktor – Dissertation*, Max-Planck Institut für Biochemie, München 1980.
9. A. Rossi – Fanelli, E. Antonini, *Biochim. Biophys. Acta*, **35**, 543 (1959)
10. W. W. Cleland, *Biochemistry*, **3**, 480 (1964)
11. C. H. W. Hirs, *J. Biol. Chem.* **219**, 611 (1956)
12. G. Matsuda, T. Machawa, Y. Otsubo, *J. Biochem. (Tokyo)* **57**, 228 (1965)
13. W. K. Kenneth, A. Riggs, *J. Biol. Chem.*, **250**, 5934 (1975)
14. P. Edman, G. Begg, *Eur. J. Biochem.*, **1**, 80 (1967)
15. G. Braunitzer, B. Schrank, *Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem.*, **351**, 417 (1970)
16. G. Braunitzer, B. Schrank, A, Stang, U. Scheithauer, *Ibid.*, **359**, 137 (1978)
17. G. L. Zimmermann, J. Pisano, *Methods Enzymol.*, **57**, 45 (1977).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (11) 643—650 (1981)

547.1'128:66.093.8

GHDB-780

Original scientific paper

СТАБИЛНОСТ *БИС*(1,1-ТЕТРАМЕТИЛЕН-3-ФЕНИЛУРЕИДО) ДИМЕТИЛСИЛАНА. КИНЕТИКА ХИДРОЛИЗЕ АТМОСФЕРСКОМ ВЛАГОМ

ПЕТАР Р. ДВОРНИЋ

Одељење за хемију макромолекула, Институт за хемију, технологију и металургију Његошева 12, 11000 Београд

и

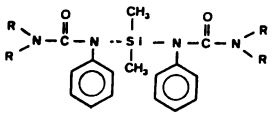
ROBERT W. LENZ

Department of Polymer Science and Engineering and Material Research Laboratory, University of Massachusetts, Amherst, Mass. 01003, U.S.A.

(Примљено 26. маја 1981)

Испитана је кинетика хидролизе *бис*(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо) диметилсилана (II) атмосферском влагом под условима дуготрајнијег излагања ваздуху, азоту и делимичном вакууму (130 – 675 Pa) у температурном интервалу од −20 до 25°. Као аналитички метод праћења ове реакције коришћена је ^{1}H NMR спектроскопија, а добијени резултати показују да се она у свим случајевима одиграва према кинетичком закону псеудопрвог реда са константама брзине које се крећу од $1{,}08 \cdot 10^{-6}$ s^{-1} у ваздуху на 25° до $1{,}86 \cdot 10^{-8}$ s^{-1} у азоту на −20°. Енергија активације ове реакције у азоту износи $11{,}12 \pm 0{,}09$ kJ/mol. На основу ових резултата излази да се *бис*(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилан под свим испитиваним условима временом неповратно разлаже, али да се, охлађен испод −20° у атмосфери чистог азота, ипак може очувати у стању довољно чистом за даље коришћење до око три месеца.

Током наших претходних радова на синтези *бис*(N,N-диалкил-N′-фенилуреидо)силана (I)[1]:

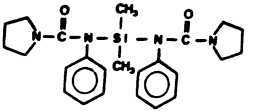


I

који представљају потенцијално изузетно корисне двофункционалне мономере за припремање модификованих полисилоксана реакцијом ступњевите полимеризације[2], суочили смо се са врло озбиљним проблемима добијања хемијски чистих производа. Поступак припремања ових једињења[3] смо том

Digitized by Google

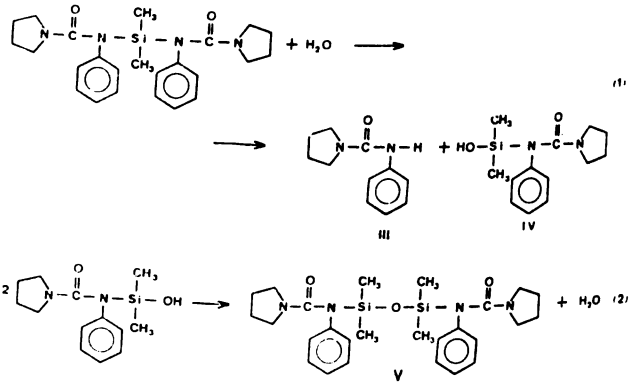
приликом детаљно испитивали на примеру синтезе *бис*(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилана (II):



II

и коришћењем развијене методологије утврђивања чистоће производа применом ^{1}H NMR спектроскопије[1] дошли до претпоставке да је добијање „запрљаних" производа реакције последица његове хидролизе траговима влаге која заостаје у диетилетру, који је коришћен као реакциони медијум, чак и после његовог темељног пречишћавања уобичајеним и опште прихваћеним техникама[4].

Да бисмо ово проверили, покушали смо извођење синтезе на значајно сниженим температурама у нади да ће се под тим условима ова реакција хидролизе ако не потпуно „замрзнути" оно бар кинетички довољно успорити да се чист реакциони производ може успешно изоловати. Ови експерименти су показали[1] да се са снижењем реакционе температуре заиста добијају све чистији производи, тако да се испод −20° може синтетизовати *бис*(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилан степена чистоће изнад 99%. На основу ових резултата, у нашем претходном раду[1], смо предложили могућу схему одигравања реакције хидролизе, по којој се нуклеофилни напад молекула воде одиграва на вези Si-N *бис*уреидосилана изазивајући њен раскид уз формирање по једног молекула 1,1-тетраметилен-3-фенилуреe (III) и реактивног силанола (IV) који затим лако подлеже реакцији силанолне кондензације формирајући симетрични силоксан (V) уз ослобађање новог молекула воде. Ова схема се може приказати следећим реакцијама:



(1)

(2)

Одавде произилази да би хидролиза могла да буде по својој природи ланчани процес за чије отпочињање би били довољни и трагови влаге с

Digitized by Google

обзиром да се исти број молекула воде који се утроши у реакцији 1 ослобађа у реакцији 2, те тако може да се поново врати у процес све до евентуалне потпуне разградње *бис*уреидосилана.

Међутим, како то у истраживачким радовима често бива, када је снижавањем реакционе температуре успешно решен проблем синтезе *бис*уреидосилана појавио се нови: како сачувати производ до његове даље употребе с обзиром на могуће изазивање хидролизе и дејством атмосферске влаге? Да бисмо то утврдили у овом раду смо приступили детаљном испитивању стабилности *бис*(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилана под различитим условима дуготрајнијег чувања. Као аналитички метод коришћена је ^{1}H NMR спектроскопија чија је примена на овај проблем детаљно већ описана у нашем претходном раду[1].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

У сваком експерименту 5,0 g чистог, тек синтетизованог *бис*(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилана унето је у једногрли балон са округлим дном запремине од 50 cm^3 у комори испуњеној сувим азотом. Затим су балони затворени наставцима са славином и узорци изложени следећим експерименталним условима:

a. атмосфера ваздуха на 25° (у отвореном балону на лабораторијском столу);

b. делимични вакуум (130–675 Pa) на −5° (у евакуисаном затвореном балону у фрижидеру);

c. атмосфера азота на 25° (под малим натпритиском азота у балону стављеном у ексикатор који је такође био испуњен азотом); и

d. атмосфера азота на −20° (у балону под малим натпритиском азота спремљеном у замрзивач фрижидера).

Да би се произвела атмосфера чистог азота гас је из боце провођен кроз систем колона испуњених сумпорном киселином, KOH, P_2O_5 и молекулским ситима („Linde" тип 3A).

У почетку узорци за одређивање садржаја урее (III), помоћу ^{1}H NMR спектроскопије, су узимани сваки дан, а у каснијим фазама експеримената ово је рађено једном недељно.

За одређивања је коришћен Perkin-Elmer ^{1}H NMR, модел R-32, радне фрекфенције од 90 MHz. Са изузетком узорака *бис*уреидосилана изложеног ваздуху (a) сви раствори за анализе су справљани у комори испуњеној сувим азотом. Приликом њиховог справљања одмерена количина чврстог узорка *бис*уреидосилана је растварана у деутерисаном хлороформу и унета у NMR кивету испуњену азотом која је онда одмах затопљена при врху. Сва мерења су вршена на 25°.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Као што је детаљно описано у нашем претходном раду о синтези *бис*(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилана[1], типичан ^{1}H NMR спектар смеше овог једињења и 1,1-тетраметил-3-фенилурее у деутерисаном хлороформу показује апсорпционе максимуме који су наведени у таблици I.

Из ове таблице се јасно види да су положаји апсорпционих максимума одговарајућих атомских група ова два једињења довољно раздвојени да се могу несметано разликовати а експерименти су такође показали да се и површине испод њихових врхова могу независно једне од других прецизно

Digitized by Google

ТАБЛИЦА I TABLE

Апсорпциони максимуми у ^1H NMR спектрима *бис*(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилана (II) и 1,1-тетраметилен-3-фенилурее (III)[a].

Characteristic absorptions in ^1H NMR spectra of *bis*(1,1-tetramethylene-3-phenylureido)dimethylsilane (II) and 1,1-tetramethylene-3-phenylurea (III)[a].

Једињење Compound	δ, ppm[b]					
	$Si-CH_3$	$(-CH_2-)_2$	$-CH_2-N-CH_2-$	$-NH$	Aromat.	
II	0,98 (s.)	1,80 (kvin.)	3,40 (t.)	—	7,20—8,00	(mult.)
III	—	1,89 (kvin.)	3,65 (t.)	7.05 (s.)	7,20—8,10	(mult.)

a) У деутерисаном хлороформу. In deuterated chloroform. b) У односу на тетраметилсилан. Relative to TMS.

одредити. У експериментима који су предмет овог рада почињало се са хемијски чистим *бис*уреидосиланом (II) чији ^1H NMR спектар није садржао ни трагове страних сигнала. Са стајањем долази до постепеног појављивања сигнала карактеристичних за асиметричну уреу (III) што указује на одигравање реакције хидролизе. Релативна количина овако настале урее одређивана је интеграцијом површина врхова на δ=1,98 и 3,65 ppm за уреу и на 1,80 и 3,40 ppm за *бис*уреидосилан. Добијени резултати приказани су у таблици II и на слици 1.

ТАБЛИЦА II TABLE

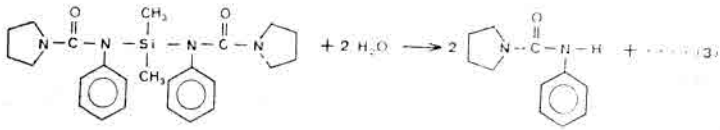
Количине 1,1-тетраметилен-3-фенилурее награђене хидролизом *бис*(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилана.

Amount of 1,1-tetramethylene-3-phenylurea formed in samples of *bis*(1,1-tetramethylene-3-phenylureido)dimethylsilane.

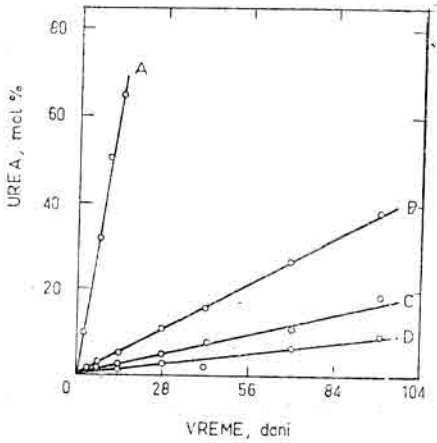
Време, дани Time, days	Релативни садржај урее, мол % Urea content, mole %			
	У ваздуху на собној темп. In air at room temp.	У вакууму на −5° In vacuum at −5°	У N_2 на собној темп. In N_2 at room temp.	У N_2 на −20° In N_2 at − 20°
	A	B	C	D
3	10	1,5	—	—
7	32	3,5	1,5	0,5
11	50	—	—	—
14	64	5,5	3	1
28		10,5	5	2
42		—	7,5	—
48		16	—	2,5
56		23	9	6
70		27	11,5	6,5
84		32	—	—
98		38	19	9

На основу ових резултата дошло се до закључка да се настајање 1,1-тетраметилен-3-фенилурее из *бис*(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилси-

лана одиграва према кинетичком закону псеудо-првог реда. Наиме, ако се претпостави да се укупна реакција хидролизе може представити следећим хемизмом:



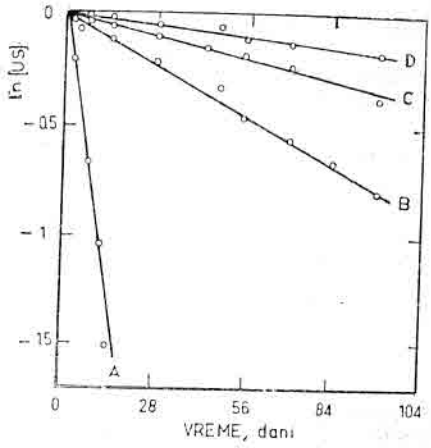
US U



Слика 1 Figure

Стварање 1,1-тетраметилен-3-фенилурее хидролизом *бис*(1,1-тетраметилен-3--фенилуреидо)диметилсилана под следећим условима: (A) у ваздуху на 25°; (B) у делимичном вакууму на −5°; (C) у азоту на 25°; (D) у азоту на −20°.

Formation of 1,1-tetramethylene-3-phenylurea from *bis*(1,1-tetramethylene-3-phenylureido)dimethylsilane under the following storage conditions: (A) air at room temperature; (B) vacuum at −5°; (C) nitrogen at room temperature; and (D) nitrogen at −20°.



Слика 2 Figure

Кинетички дијаграм псеудо првог реда за реакцију хидролизе *бис*уреидосилана.

Pseudo first-order plot for the hydrolysis of *bis*ureidosilane

може се написати следећи општи израз за брзину одигравања ове реакције[5]:

$$-\frac{d[US]}{dt} = k[US][H_2O]^2 \qquad (4)$$

где је [US] концентрација *бис*уреидосилана у тренутку посматрања t, а k константа брзине одигравања реакције.

Уколико је у систему присутна количина воде константна, или уколико је њена концентрација или сувише велика или пак сувише мала у односу на концентрацију *бис*уреидосилана, може се дефинисати привидна константа

брзине првог реда (k') на следећи начин

$$k' = k[H_2O]^2$$

Сада једначина (4) постаје:

$$-\frac{d[US]}{dt} = k'[US]$$

тако да уколико је исправно претпостављен први кинетички ред одигравања реакције (3) у дијаграму ln[US] — време треба добити праву чији нагиб представља константу брзине реакције k'[5].

ТАБЛИЦА III TABLE

Одређивање привидне константе брзине првог реда, k', хидролизе *бис*(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилана у азоту на $-20°$

Determination of apparent first order rate constant, k', for hydrolysis of *bis*(1,1-tetramethylene-3-phenylureido)dimethylsilane in nitrogen at $-20°$

a) I_U/I_{US}	Молски удео US Mol fraction US	Време, дани Time, days	ln [US]	$k' \cdot 10^6$, s^{-1}
0/100	1	0		
0,5/99,5	0,99	7	−0,01	1,65
1/99	0,98	14	−0,02	1,65
2/98	0,96	28	−0,04	1,65
2,5/97,5	0,95	48	−0,05	1,21
6/94	0,89	56	−0,12	2,48
6,5/93,5	0,88	70	−0,13	2,15
9/91	0,83	98	−0,19	2,24

$k'_{sr.} = (1,86 \pm 0,15) \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$

а) Односи I_U/I_{US} у таблици III представљају средње вредности односа интеграла испод апсорпционих максимума карактеристичних за уреу и *бис*уреидосилан у ^{1}H NMR спектру. Ratios I_U/I_{US} in table III represent the averages of the ratios of the integrals obtained for the urea and *bis*ureidosilane peaks in the ^{1}H NMR spectra.

Илустрације ради у таблици III приказан је начин израчунавања кинетичких параметара за случај атмосфере азота и температуре од $-20°$. Слика 2 сумира ове резултате добијене у сва четири експеримента и из ње се може видети да се заиста постиже њихово врло добро слагање са линеарном зависношћу. Најзад, привидне константе брзина реакције хидролизе *бис*(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилана под различитим условима атмосфере и температуре чувања сумиране су у таблици IV, а на основу података

ТАБЛИЦА IV TABLE

Средње вредности привидних константи брзина првог реда, k', хидролизе *бис*(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилана.

Average apparent first order rate constants, k', for hydrolysis of *bis*(1,1-tetramethylene-3-phenylureido)-dimethylsilane.

Реакциона средина Reaction atmosphere	Температура, °C Temperature, °C	k', s^{-1}
Ваздух air	25	$(1,08 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$
вакуум vacuum	−5	$(9,55 \pm 0,31) \cdot 10^{-6}$
азот nitrogen	25	$(4,12 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$
азот nitrogen	−20	$(1,86 \pm 0,15) \cdot 10^{-6}$

Digitized by Google

из експеримената с и d може се сада израчунати и енергија активације ове реакције у азоту. Ако се претпостави да је ова енергија константна у температурном интервалу од $-20°$ до 25°, према познатом изразу:

$$E_a = RT^2 \frac{\mathrm{d} \ln k}{\mathrm{d} T}$$

излази да она износи $11{,}12 \pm 0{,}09$ kJ/mol. Одавде јасно следи да испитивани *бис*уреидосилан врло лако подлеже разлагању реакцијом хидролизе у присуству чак и трагова атмосферске влаге, међутим ако је пажљиво заштићен (на ниској температури и у сасвим сувој атмосфери инертног гаса и охлађен испод $-20°$) ипак се може очувати у хемијски употребљивом стању и до три месеца.

SUMMARY

STABILITY OF *BIS*(1,1-TETRAMETHYLENE-3-PHENYLUREIDO)DIMETHYLSILANE. KINETICS OF THE HYDROLYTIC DECOMPOSITION INDUCED BY ATMOSPHERIC MOISTURE

PETAR R. DVORNIĆ

Department of Macromolecular Chemistry, 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.*

Kinetics of *bis*(1,1-tetramethylene-3-phenylureido)dimethylsilane hydrolysis induced by atmospheric moisture after long-term exposure to air, nitrogen and partial vacuum (130–675 Pa) in the temperature range from $-20°$ to 25°C was investigated. ^{1}H NMR spectroscopy was used as the analytical method. The results obtained showed that in all of the investigated cases the hydrolysis was pseudo-first order with respect to the *bis*ureidosilane. The rate constants ranged from 1.08×10^{-6} s^{-1} in air at 25°C to 1.86×10^{-8} s^{-1} in nitrogen at $-20°$. The activation energy of this reaction in nitrogen was found to equal 11.12 ± 0.09 kJ/mol. From these results it follows that although *bis*ureidosilane irreversibly decomposes under all of the investigated conditions, it could be successfully stored for about three months if cooled below $-20°$ in dry nitrogen atmosphere.

(Received 26 May 1981)

Digitized by Google

ЛИТЕРАТУРА

1. P. R. Dvornić, R. W. Lenz, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **45**, 507 (1980)

2. P. R. Dvornić, R. W. Lenz, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, in press

3. E. Hedaya, J. H. Kawakami, P. W. Kopf, G. T. Kwiatkowski, D. W. McNeil, D. A. Owen, E. N. Peters, R. W. Tulis, *Ibid.*, **15**, 2229 (1977)

4. D. R. Burfield, K. Lee, R. H. Smithers, *J. Org. Chem.*, **42**, 3060 (1977)

5. A. A. Frost, R. G. Pearson, „*Kinetics and Mechanism*", J. Wiley and Sons, New York 1953, p. 13.

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (11) 651—656 (1981)

547.85:543.51

GHDB-781

Original scientific paper

DOUBLY CHARGED ION MASS SPECTRA OF PYRIDINE AND AMINOPYRIDINES

TEODOR AST

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, YU-11001 *Belgrade*

(Received 24 September 1981)

The charge exchange technique has been used to obtain the doubly charged ion mass spectra of pyridine and three isomers of aminopyridine. These spectra are compared with the singly charged ion mass spectra of these compounds, as well as with the doubly charged ion mass spectra of aromatic hydrocarbons and aromatic amines. It is shown that the doubly charged ion mass spectra of three isomeric aminopyridines are sufficiently different to permit identification, as opposed to their singly charged ion mass spectra.

Doubly charged ions are a common feature of mass spectra of organic compounds. However, the mass spectrometry literature is extremely scanty with doubly charged ion studies, which is certainly in sharp contrast with the uniqueness and usefulness of information that can be gained from them. The reason for such a state of affairs are the experimental difficulties involved in studying doubly charged ions. Under standard ionization conditions, i. e. 70 eV electrons, the abundance of doubly charged ions is typically 10^3 to 10^4 times smaller than the corresponding abundance of singly charged ions. Furthermore, peaks due to doubly charged ions are usually „covered" in the mass spectra by peaks due to singly charged ions of twice the mass.

The concept of independent accelerating voltage and electric sector voltage scanning, which was later developed into the technique of ion kinetic energy spectroscopy[1], opened new prospects for doubly charged ion studies, since it eliminated the interference from singly charged ions. This fact, together with improved detector capabilities and the increased use of collision gases to induce ion/molecule reactions enabled the development of a number of new techniques and procedures involving doubly charged ions[2]. One such technique applies the charge exchange process in order to obtain pure doubly charged ion mass spectra (see: Experimental). Using the charge exchange technique, a variety of organic compounds has been examined and some interesting conclusions reached.

Doubly charged ion mass spectra of hydrocarbons, both aliphatic and aromatic, show surprising similarities; in particular, ions of the general composition $(C_nH_2)^{2+}$ and $(C_nH_6)^{2+}$ were found to be especially stable, thus prominent in all hydrocarbons, irrespective of their structure[3] .In a study involving 12 monosubstituted benzenes[4], as well as in experiments carried out on 46 aromatic carbonyl compounds[5], it was again found that $(C_nH_2)^{2+}$ ions were always very abundant.

Digitized by Google

In contrast to the behaviour of hydrocarbons, aromatic amines and diamines do not exhibit such common features and their doubly charged ion mass spectra are specific for the compound studied[6]. Introduction of one or two nitrogen atoms into the molecule increases the stability of the doubly charged molecular ion; consequently, the M^{2+} ion in aromatic amines and diamines was most often the base peak in the spectrum, as opposed to aromatic hydrocarbons[3], where this was rarely the case.

The doubly charged ion mass spectra of pyridine and three isomers of aminopyridine have been examined in order to evaluate the effect of nitrogen atom insertion into the ring and to compare the results with those obtained earlier for aromatic hydrocarbons and aromatic amines.

EXPERIMENTAL

When doubly charged ions m^{2+} formed in the ion source undergo a charge exchange reaction in the first field free region of a double focusing mass spectrometer according to

$$m^{2+} + N \rightarrow m^{+} + N^{+} \quad (1)$$

where N represents an atom or molecule of a neutral collision gas, the product m^+ ions will have double the translational energy (since they have been accelerated as m^{2+}) and only one charge. These ions will be transmitted through the electric sector at a voltage $2E$, where E represents the value at which main beam of stable ions formed in the ion source is transmitted. If the product ion beam is now mass analysed by scanning the magnet current, a mass spectrum is recorded which represents only doubly charged ions formed in the source which have undergone reaction (1), thus becoming singly charged. This spectrum is usually referred to as a doubly charged ion mass spectrum, although the term „$2E$ mass spectrum" has also been used. Under the experimental conditions described, no singly charged ions formed in the ion source can be transmitted, thus, a major obstacle in studying doubly charged ions is overcome. All measurements were carried out on an Hitachi-Perkin-Elmer RMH-2 double focusing mass spectrometer, which has been modified as previously described[1]. Standard operating conditions were electron energy 70 eV, ionizing current 1 mA, indicated source pressure 8×10^{-4} Pa and accelerating voltage 10 kV. Air was used as collision gas at an indicated pressure of 5×10^{-4} Pa.

RESULTS AND DISCUSSION

Doubly charged ion mass spectra of pyridine and three isomers of aminopyridine are shown in Figs 1 and 2, together with the corresponding singly charged ion mass spectra.

In the singly charged ion mass spectrum of pyridine (Fig. 1a), the base peak is the molecular ion at m/z 79. The most prominent feature of the spectrum is the loss of 27 mass units (HCN) from the molecular ion giving rise to the peak at m/z 52. Ion $(M-1)^+$ is present with fairly low abundance, and $(M-2)^+$ and $(M-3)^+$ are of even less importance.

In sharp contrast to this, the doubly charged ion mass spectrum of pyridine (Fig. 1b) shows the molecular ion M^{2+} of only moderate abundance; the base peak in the spectrum is $(M-3)^{2+}$ at mass 76. Loss of 27 mass units (HCN) from the molecular ion is of minor importance (peak at mass 52); the prominent peak in this region is at mass 50, representing the loss of $HCN+H_2$ from the molecular ion. Noteworthy is the peak at mass 62, which represents the loss of NH_3 from

Digitized by Google

the doubly charged molecular ion; the singly charged molecular ion of pyridine does not undergo this transition.

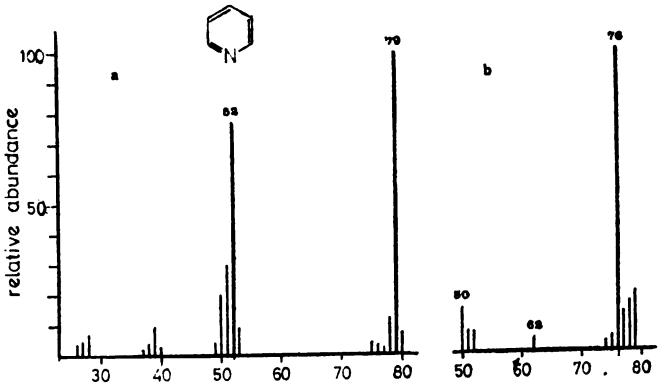


Fig. 1. Singly charged ion mass spectrum (a), and doubly charged ion mass spectrum (b), of pyridine. (Peaks smaller than 2% of the base peak have been omitted).

The singly charged ion mass spectra of three isomeric aminopyridines are all very similar (Fig. 2a); their most prominent features are the same as in pyridine, namely, the molecular ion (*m/z* 94) being the most abundant, and the loss of HCN, giving rise to the peak at *m/z* 67, being the most important fragmentation.

However, their doubly charged ion mass spectra (Fig. 2b) show considerable differences when compared to the corresponding spectrum of pyridine; in addition, they exhibit significant differences among themselves.

The doubly charged ion mass spectra of 2-aminopyridine (top) and 4-aminopyridine (bottom) are somewhat similar, so they can be described together. The base peak is the molecular ion M^{2+}, which is in contrast with pyridine. Loss of hydrogen atoms from M^{2+} is scarcely observable. The main fragmentation of the molecular ion is the loss of 29 mass units ($HCN+H_2$) to give a peak at mass 65; a smaller peak due to the loss of HCN (at mass 67) is also present; this parallels the behaviour of pyridine. There is a small peak at mass 76, which represents the loss of NH_3+H from M^{2+}; in pyridine, the corresponding reaction was loss of NH_3 only.

3-Aminopyridine exhibits the same main fragmentations in its doubly charged ion mass spectrum (Fig. 2b, middle), but the abundance of peaks is very much different. The base peak is now at mass 65 (loss of $HCN+H_2$ from M^{2+}); the molecular ion is only 38% of the base peak. The abundance of some other major ions is also significantly different compared to the two other isomers of aminopyridine.

Before evaluating the results obtained for pyridine and aminopyridines, it would be appropriate to summarize the basic characteristics of doubly chared ion mass spectra of aromatic hydrocarbons and aromatic amines.

Digitized by Google

The main features of the doubly charged ion mass spectra of aromatic hydrocarbons[3] were (*i*) M^{2+} ion of moderate to low abundance; (*ii*) base peak most often $(M-2)^{2+}$ or $(M-4)^{2+}$; (*iii*) pronounced tendency for M^{2+} ions to lose hydrogen;

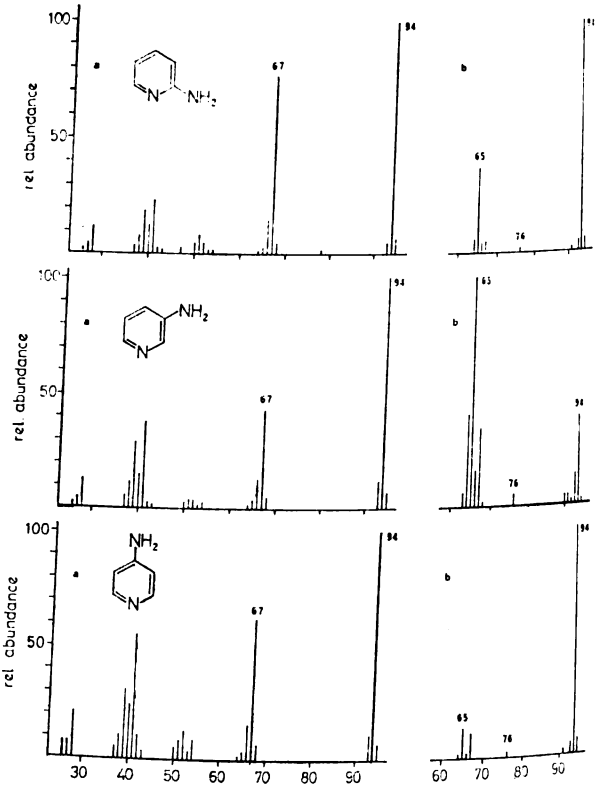


Fig. 2. Singly charged ion mass spectra (a), and doubly charged ion mass spectra (b), of three isomeric aminopyridines. (Peaks smaller than 2% of the base peak have been omitted).

these are usually lost in pairs, so that $(M-2)^{2+}$, $(M-4)^{2+}$, $(M-6)^{2+}$, etc. are important, but $(M-1)^{2+}$, $(M-3)^{2+}$, etc. are rarely observed; (*iv*) ions of the greneral composition $(C_nH_2)^{2+}$ and $(C_nH_6)^{2+}$ are very stable and they are prominent in all of the spectra studied; (*v*) due to the presence of such common ions, very little specificity in doubly charged ion mass spectra of aromatic hydrocarbons was found; herefore, these spectra could not be considered of much analytical value.

Doubly charged ion mass spectra of aromatic amines exhibit the following iin characteristics[6] (*i*) M^{2+} is usually the base peak in the spectrum; (*ii*) losses l, 2 or 3 mass units from M^{2+} all occur, there is no tendency for hydrogen atoms

Digitized by Google

to be lost in pairs; (*iii*) major fragmentation is usually the loss of C_2H_2 from the doubly charged molecular ion (as opposed to the singly charged molecular ions which all lose HCN); (*iv*) there are no common ions prominent in all spectra, as was the case for aromatic hydrocarbons; therefore, the spectra are much more specific and have a potential analytical value.

The doubly charged ion mass spectrum of pyridine bears some similarities with both the behaviour of aromatic hydrocarbons and aromatic amines; at the same time, certain differences are also observed. Similarity with hydrocarbons is the low abundance of M^{2+}; $(M-3)^{2+}$ is the base peak. The composition of this ion is $C_5NH_2^{2+}$; here, the stability of an ion with two hydrogen atoms is demonstrated again, this time with one carbon being substituted by nitrogen. Two other major ions, i. e. 62^{2+} ($C_5H_2^{2+}$) and 50^{2+} ($C_4H_2^{2+}$), parallel the behaviour of aromatic hydrocarbons and their $(C_nH_2)^{2+}$ series of stable ions. Single hydrogen atoms, rather than pairs, are preferably lost from M^{2+}; this is a similarity with aromatic amines. However, as a point of difference, the M^{2+} ion in pyridine does not lose 26 (C_2H_2), but rather 27 (HCN), and, even more readily 29 (HCN+H_2).

The doubly charged ion mass spectra of aminopyridines bear no similarities to aromatic hydrocarbons; indeed, they have little in common with aromatic amines, either. The only similarity is the prominence of the molecular ion M^{2+}; two nitrogen atoms in the structure obviously help stabilizing the two positive charges.

A small, but significant ion at mass 76 represents $C_5NH_2^{2+}$; as already found in pyridine, this seems to be a stable structure. It is interesting to note that the formation of 76^{2+} from the doubly charged molecular ion requires the loss of 18 mass units (NH_3+H). If we recall that M^{2+} ion in pyridine loses 17 mass units (NH_3), the difference in behaviour could be rationalized on the basis of the stability of the ions thus produced: by losing NH_3, a stable ion $C_5H_2^{2+}$ is obtained in pyridine. This is another demonstration of the fact noted in all previous doubly charged ion studies, namely, that the driving force for fragmentation will usually be the stability of the product doubly charged ion.

In parallel to the behaviour of pyridine, aminopyridines lose HCN, and even more readily, HCN+H_2 from their doubly charged molecular ion. The latter fragmentation leads to the formation of the $C_4NH_3^{2+}$ ion (mass 65); the apparent stability of this ion (it is the base peak in 3-aminopyridine) is an entirely new feature, not previously observed in any of the nitrogen containing compounds studied.

Finally, the specificity of the doubly charged ion mass spectra of three isomeric aminopyridines should be noted. As opposed to their singly charged ion mass spectra, which are for all practical purposes undistinguishable, the spectra of their doubly charged ions, although exhibiting much fewer peaks, show marked differences. For 3-aminopyridine, this difference is quite obvious, since the abundance of two major ions, i. e. 94^{2+} and 65^{2+} is reversed in comparison to the two other isomers. The spectra of 2-aminopyridine and 4-aminopyridine are more similar to each other; however, the ratio of two major peaks at masses 65 and 67 is significantly different to allow identification. Observations that doubly charged ion mass spectra of isomers constitute a better basis for their identification than do their singly charged ion mass spectra were reported earlier for a number of cases such as hydroxybenzaldehydes[5], chlorobenzaldehydes[5], phenylenediamines[7], dihydroxybenzenes[8], etc.

Digitized by Google

ИЗВОД

МАСЕНИ СПЕКТРИ ДВОСТРУКО НАЕЛЕКТРИСАНИХ ЈОНА ПИРИДИНА И АМИНОПИРИДИНА

ТЕОДОР АСТ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, п. пр. 494, 11001 *Београд*

Реакције размене наелектрисања су коришћене за добијање масених спектара двоструко наелектрисаних јона пиридина и три изомерна аминопиридина. Ови спектри су упоређени са спектрима једноструко наелектрисаних јона ових једињења, као и са масеним спектрима двоструко наелектрисаних јона ароматичних угљоводоника и ароматичних амина. Констатовано је да су спектри двоструко наелектрисаних јона три изомерна аминопиридина довољно различити међу собом да омогућују њихову идентификацију, што није случај са одговарајућим спектрима једноструко наелектрисаних јона.

(Примљено 24. септембра 1981)

REFERENCES

1. a) J. H. Beynon, J. W. Amy, W. E. Baitinger, *J. C. S. Chem. Comm.*, 723 (1969); b) J. H. Beynon, R. M. Caprioli, W. E. Baitinger, J. W. Amy, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **3**, 313 (1969)
2. T. Ast in *„Advances in Mass Spectrometry"*, vol. 7, N. R. Daly (Ed.), Heyden and Son, Ltd., London 1978, p. 555
3. T. Ast, J. H. Beynon, R. G. Cooks, *Org. Mass Spectrom.*, **6**, 749 (1972)
4. H. Sakurai, A. Tatematsu, H. Nakata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 2800 (1976)
5. H. Sakurai, A. Tatematsu, H. Nakata, *Ibid.*, **47**, 2731 (1974)
6. T. Ast, J. H. Beynon, *Org. Mass Spectrom.*, **7**, 503 (1973)
7. P. Vouros, K. Biemann, *Ibid.*, **2**, 375 (1969)
8. J. H. Beynon, A. Mathias, A. E. Williams, *Ibid.*, **5**, 303 (1971).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (11) 657—661 (1981)

661.884:66.093.8

GHDB-782

Original scientific paper

HYDROLYSIS OF THORIUM(IV) IONS IN LITHIUM AND POTASSIUM CHLORIDE MEDIA

TEREZIJA M. ŠURANJI and NIKOLA B. MILIĆ*

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Novi Sad University, YU-21000 *Novi Sad, and* **Faculty of Science, Svetozar Marković University, P. O. Box* 60, YU-34001 *Kragujevac*

(Received 23 September 1981)

The hydrolysis of the thorium(IV) ion in various concentrations of lithium and potassium chloride media was studied by the emf method at 25°C. The data show that the extent of the thorium hydrolysis decreases with the increasing concentration of medium ions. The stability constants of the hydrolytic complexes $Th_2(OH)_2^{6+}$ and $Th_2(OH)_3^{5+}$ also slightly differ going from one concentration of the medium to another. The obtained data are in good agreement with the linear free energy relationship proposed for metal ion hydrolysis.

Studies on the hydrolysis of thorium in various ionic media[1–3] indicate the effect of the medium on the hydrolysis extent, the composition of the hydrolytic complexes and their stability constants. In previous work[2,3] it was observed that the medium effect depends on the concentration, c, hydration energy, E_h, and charge, z, of the ions of the medium. Correlating these parameters and the extent of hydrolysis, the medium factor, $F_{(m)}$

$$F_{(m)} = c_{(a)} E_{h(a)} z_{(c)} + c_{(a)} E_{h(c)} z_{(c)}^{-1} \quad (1)$$

and the linear free energy relationship

$$\log K_{M(w)} - \log K_{M(m)} = n F_{(m)} \quad (2)$$

have been established. In eq. (1) the subscripts (c) and (a) denote cations and anions of the medium respectively. In eq. (2) $K_{M(w)}$ and $K_{M(m)}$ denote equilibrium constants of the metal-ion hydrolysis in pure water and in an ionic medium respectively. The medium factor, $F_{(m)}$, is characteristic of the medium concerning interactions of its ions with water molecules, whereas the constant n is determined by the reaction of the metal ions with anions of the medium. Although the relationship (2) gives some possibility of predicting the hydrolysis extent and stability constants of the predominant complexes, it is more important that this kind of quantitative examination should lead to evaluation of the contribution of each parameter of the medium to the total medium effect.

In order to get some information on the particular contribution of concentration and the hydration energy of the cations to the total medium effect, in this work hydrolysis of the thorium(IV) ion has been studied in various concentrations of lithium and potassium chloride media.

* To whom correspondence should be addressed.

Digitized by Google

EXPERIMENTAL

Reagents and analysis. All chemicals were of reagent grade. In addition, thorium, lithium, and potassium salts were purified by double recrystallization.

Thorium chloride stock solution was prepared from $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ by the usual procedure[5]. To prevent initial hydrolysis of the thorium IV ion in the stock solution a small amount of hydrochloric acid was added. Its concentration was determined potentiometrically using the Gran plot[6]. The thorium content was determined by precipitation with oxalic acid and ammonia. The precipitates were ignited at 1000° and weighed as ThO_2. Both methods gave the same results within ± 0.1%.

The lithium and potassium content were determined by evaporating a known volume of solution to dryness at 500° or by transforming lithium and potassium chloride to sulphates, which were dried at 700°. Both methods gave the same results within ± 0.2%.

The standardization of hydrochloric acid solutions was done by coulometric titration and against standardized sodium hydroxide. Both methods gave the same results within ± 0.2%.

Nitrogen gas for stirring and providing an inert atmosphere was purified by passing through 10% NaOH and 10% H_2SO_4 and saturated with water vapour by bubbling through water and the corresponding ionic medium.

Apparatus and procedure. The emf measurements were carried out as potentiometric titrations with coulometric calibration. During the measurements the titration vessel and Wilhelm bridges (one for the potentiometric part, and the other for the coulometric part of the system) were inverted in a paraffin oil thermostat at 25.0 ± 0.2°. The cell was: – glass electrode thorium solution, HCl, ionic medium RE –, where RE = Ag,AgCl ionic medium saturated with AgCl. For the coulometric generation of OH^- ions a platinum foil was inserted in the equilibrium solution as the coulometric cathode, which was connected through the bridge to a silver wire as anode. At the anode (separated from the equilibrium solution), Ag^+ ions were produced according to the following reaction:

$$Ag_{(s)} \rightarrow Ag^+ + e^- \qquad \text{Ag}(-): \quad Ag_{(s)} \rightarrow Ag^+ + e^-$$

while the cathode reaction was

$$Pt(-): \quad H_2O \rightarrow OH^- + \tfrac{1}{2} H_2$$

so that OH^- ions were produced.

Using the coulometric method, instead of burets, besides being more precise, the changes in initial volume and composition of the solution due to replacement of H^+ with Li^+ and K^+, were avoided.

The concentration of free H^+ ions (denoted by h) at each point is calculated by the Nernst formula

$$E = E_0 + E_j - 59.16 \log h. \tag{3}$$

In eq. (3) E is the measured potential, E_0 a constant which includes the standard potential for the glass electrode, and E_j the liquid junction potential. Determination of E_0 and E_j has already been described[6].

The emf was measured with a Beckman Digital pH meter, Model 4500 or Radiometer Digital pH meter, Model 52 b. The current source for coulometric titrations was a Metrohm-Herisau coulostat, Model E-524.

RESULTS AND DISCUSSION

The emf data of the hydrolysis of 10 mM Th^{4+} in 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, and 3.0 M (Li)Cl, and (K)Cl medium are represented in Figs 1 and 2, as a dependence of the hydroxide number of thorium on the concentration of free hydrogen ions, h. The hydroxide number of thorium, Z_{Th}, (the average number of OH^- ions

Digitized by Google

bonded per thorium) was calculated from the analytical excess of hydrogen ions, H, the measured concentration of the free hydrogen ion, h, and the total concentration of the thorium(IV) ions, B, according to the expression $Z_{Th}=(h-H)/B$. The obtained data show that the hydroxide number of thorium, at definite pH, in

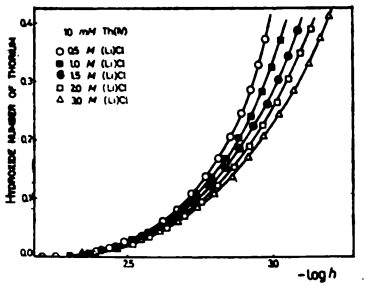


Fig. 1. Hydrolysis of 10 mM thorium(IV) ion in various concentrations of lithium chloride medium.

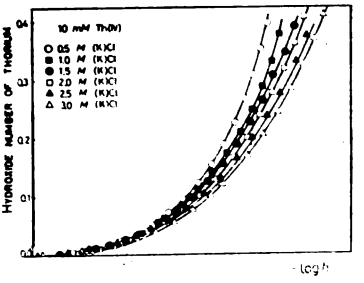


Fig. 2. Hydrolysis of 10 mM thorium(IV) ion in various concentrations of potassium chloride medium.

both media decreases with increasing concentration of the medium ions. Representation of the values of the hydroxide number obtained in these two media, as well as those obtained in sodium chloride medium[3], depending on the hydration energy of lithium, sodium and potassium[7] (Fig. 3) show that the extent of hydrolysis slightly decreases with increasing the hydration energy of the cations of the medium. Comparison of a decrease of the hydrolysis extent obtained at a similar enhancement of the concentration of the medium cations and their hydration energies, indicates that the concentration has twice a higher contribution to the medium effect than the hydration energy.

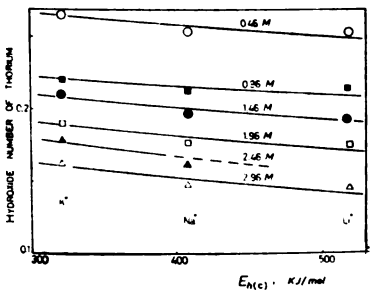


Fig. 3. Dependence of the hydroxide number of thorium (at pH = 2.9) on the hydration energy of the cation of chloride medium.

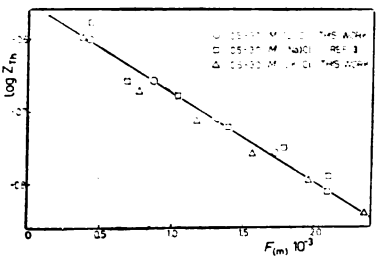


Fig. 4. Dependence of the logarithmic values of the hydroxide number of thorium (at pH = 2.9) on the medium factor.

Although the experimental values of the hydroxide number are not exactly proportional to the stability constants of the particular complexes, β_{pq}, or equilibrium constants, K_M, it can be used in consideration of the medium effect.

Digitized by Google

Therefore, the experimenatl values of the hydroxide number of thorium obtained in both media are represented in Fig. 4, as the function log $Z_{Th(m)} = f(F_{(m)})$. The dependence obtained, as well as a good agreement with the previous data[3], indicate correlation between the hydrolysis extent and the properties of the medium.

The composition of the hydrolytic complexes and their stability constants have been determined by minimization of the error square sum $U = \Delta(Z_{calc} - Z_{exp})^2$ using the generalized least-squares program Letagrop[8] and the procedure described in previous work[9].

The obtained data indicate formation of the polynuclear complexes $Th_2(OH)_2^{6+}$ and $Th_2(OH)_3^{5+}$ with the stability constants (log $\beta_{pq} \pm 3\sigma$) given in Table I. The formation of the same complexes in all concentrations of both media, as well as in sodium chloride medium[3], indicates that in chloride media the effect is pronounced only on values of the stability constants. Table I shows that values of

TABLE I. *Stability constants*, log($\beta_{pq} \pm 3\sigma$), *of the hydrolytic complexes of the thorium (IV) ion in lithium and potassium chloride media and the corresponding values of the medium factor*, $F_{(m)}$

Medium	$F_{(m)} \cdot 10^{-3}$	log ($\beta_{2,2} \pm 3\sigma$)	log($\beta_{3,3} \pm 3\sigma$)
0.5 M (Li)Cl	0.42	--	-7.54 ± 0.01
1.0 M (Li)Cl	0.87	-5.07 ± 0.13	-7.85 ± 0.05
1.5 M (Li)Cl	1.32	-5.01 ± 0.14	-8.01 ± 0.07
2.0 M (Li)Cl	1.77	-4.99 ± 0.15	-8.17 ± 0.10
3.0 M (Li)Cl	2.67	-4.89 ± 0.07	-8.49 ± 0.13
0.5 M (K)Cl	0.33	-5.84 ± 5.40	-7.59 ± 0.03
1.0 M (K)Cl	0.67	-5.14 ± 0.07	-7.80 ± 0.01
1.5 M (K)Cl	1.04	-4.92 ± 0.07	-8.00 ± 0.04
2.0 M (K)Cl	1.39	-4.97 ± 0.08	-8.09 ± 0.05
2.5 M (K)Cl	1.78	-4.89 ± 0.05	-8.29 ± 0.05
3.0 M (K)Cl	2.09	-4.92 ± 0.04	-8.38 ± 0.06

Note: In the calculation of the medium factor, $F_{(m)}$, concentrations of the ions of the media are expressed in mol/dm³, the hydration energies in kJ/mol, while z is the corresponding charge.

the stability constants of the (2,2) complex increase with increasing the medium factor, while values of the stability constant of the (3,2) complex are changed in the opposite direction, indicating competition between these two complexes. Linear dependence of these and literature values[3] of the stability constants of both complexes on the medium factor (Fig. 5) confirms the correlation between the free energy changes and the medium factor.

Determination of the distribution of (2,2) and (3,2) complexes using the Haltafall program[10] shows that the concentration of the (2,2) complex increases with increasing the medium factor, while the concentration of the (3,2) complex decreases under the same conditions. As an illustration, in Fig. 6 the distribution of the (2,2) and (3,2) complexes only in 1.0 and 3.0 M (Li)Cl medium is given. The obtained distribution is in agreement with changes in the water activity. Namely, at lower values of the medium factor the activity of water is higher and thorium is more likely to interact with water molecules. As a consequence, the concentration of the complex with a higher number of OH^- increases.

Digitized by Google

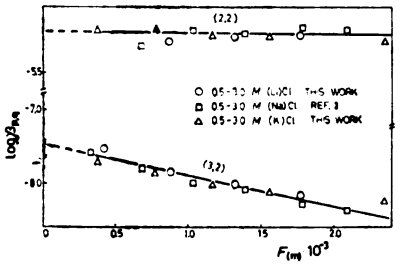


Fig. 5. Dependence of the logarithmic values of the stability constants of the thorium complexes on the medium factor.

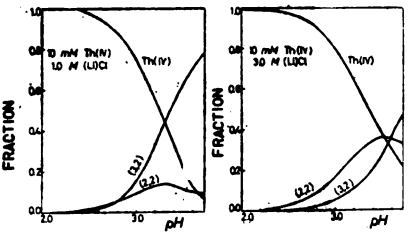


Fig. 6. Distribution of the hydrolytic complexes of thorium formed in 1.0 and 3.0 M (Li)Cl medium.

ИЗВОД

ХИДРОЛИЗА ТОРИЈУМ(IV)-ЈОНА У СРЕДИНАМА ЛИТИЈУМ- И КАЛИЈУМ-ХЛОРИДА

ТЕРЕЗИЈА М. ШУРАЊИ и НИКОЛА Б. МИЛИЋ

Институт за хемијску Природно-математичког факултета у Новом Саду и Институт за хемију Природно-математичког факултета у Крагујевцу

Изучавана је хидролиза торијум(IV)-јона у различитим концентрацијама литијум и калијум-хлоридних средина методом потенциометријско-кулометријских титрација на 25°. Добијени резултати показују да обим хидролизе торијума опада са порастом концентрације јонске средине, као и са порастом енергије хидратације катјона хлоридне средине. Вредности константи комплекса $Th_2(OH)_2^{6+}$ и $Th_2(OH)_3^{5+}$, такође, се разликују идући од једне средине ка другој. Разматрање резултата ефекта средине присутном линеарних промена слободне енергије указује на њихову добру сагласност са правилом установљеним за реакције хидролизе јона метала.

(Примљено 23. септембра 1981)

REFERENCES

1. C. F. Baes, R. E. Mesmer, „*The Hydrolysis of Cations*", Wiley-Interscience Publ., New York 1976
2. N. B. Milić, *J. C. S. Dalton*, 229 (1973)
3. N. B. Milić, *Ibid.*, 1445 (1981)
4. F. P. Treadwell, *Kvalitativna hemijska analiza*, Naučna knjiga, Beograd 1949, p. 450
5. G. Gran, *Analyst*, **77**, 661 (1952)
6. N. B. Milić, Ž. D. Bugarčić, M. V. Vasić, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **45**, 349 (1980)
7. D. W. Smith, *J. Chem. Educ.*, **54**, 541 (1977)
8. P. Brauner, L. G. Sillén, R. Whiteker, *Arkiv Kemi*, **31**, 365 (1968)
9. N. B. Milić, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 2487 (1971)
10. N. Ingri, W. Kakolowicz, L. G. Sillén, B. Warnqvist, *Talanta*, **14**, 1261 (1967).

Digitized by Google



Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (11) 663—670 (1981)

541.122:665.7

GHDB-783

Original scientific paper

CORRELATION OF EQUILIBRIUM DATA FOR LIQUID-LIQUID MULTICOMPONENT SYSTEMS OF THE TYPE AROMATICS – PARAFFINS – SELECTED SOLVENT*

ZORAN MAKSIMOVIĆ

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, YU-11001 Belgrade

ALEKSANDAR TOLIĆ** and MILAN SOVILJ

Institute of Petrochemistry, Gas, Naphtha and Chemical Engineering, Faculty of Technology, Novi Sad University, YU-21000 Novi Sad

(Received 8 July 1981)

Phase equilibrium data of five liquid-liquid multicomponent systems consisting of aromatics, paraffins and selected solvents were obtained. The solvents were tetraethyleneglycol, *n*-methylpyrolidone, sulpholane, dimethylsuphoxide and trimethylphosphate. The experimental equilibrium data were correlated using the empirical relations due to Hand, Othmer-Tobias and Rod. The best agreement was obtained with the relation of Rod.

In order to remove aromatic from aliphatic hydrocarbon mixtures obtained by modification of primary naphtha products, the liquid-liquid extraction, as an effective treatment, has been used. Several papers[1–7] have been published in this field treating different solvents for the separation of aromatics from aliphatics for various feed solutions. In order to quantitatively consider aromatic extraction, it is important to determine the equilibrium values for the investigated systems. An original apparatus has been made for these measurements. Phase characterization of five multicomponent systems has been performed: aromatics-paraffins and selected solvent. All five systems were treated as pseudo three-component ones and the correlations of Hand, Othmer-Tobias and Rod were used. Application of these correlations decreases the number of experiments for the determination of equilibrium data and enables their prediction.

EXPERIMENTAL AND CALCULATING PROCEDURE

The starting components of the investigated system were paraffins and aromatics obtained from pyrolytic gasolene (Oil Refinery Pančevo). The paraffins were mixtures consisting of 28.76% of *n*-paraffins; 70.14% of *i*-paraffins and 1.10% of benzene while the aromatics, also mixtures, contained 73.68% of benzene and 26.32% of toluene, all in mass percentage. Tetraethyleneglycol,

* Paper presented at the International Solvent Extraction Conference, ISEC '80, Liege – Belgium, September 6–12, 1980, 80–191.

** Present address: University of Belgrade, Technical Faculty, 19210 Bor

Digitized by Google

n-methylpyrolidone, sulpholane, dimethylsulphoxide and trimethylphosphate in „pure' grade were used as solvents.

Experimental determinations of the equilibrium data were carried out on an apparatus described in earlier papers[8,9] and shown in Fig. 1.

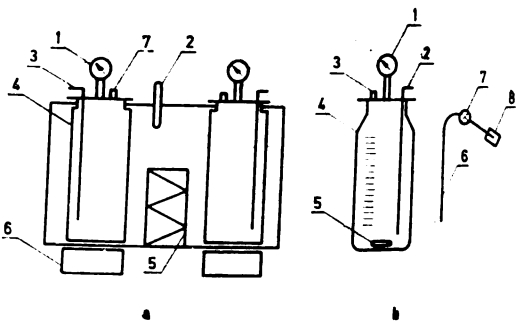


Fig. 1. a) Thermostat with the glass test tube and magnetic stirrer. 1. Bourdon pressure gauges. 2. Thermometer. 3. Thermocouples. 4. Graduated test tube. 5. Thermostat heater. 6. Magnetic stirrer. 7. Sampling opening with Teflon stopper.
b) Test tube assembly. 1. Bourdon pressure gauge. 2. Thermocouple. 3. Sampling opening with Teflon stopper. 4. Graduated glass test tube. 5. Magnet bar. 6. Steel sampling tube. 7. Valve. 8. Evacuable sample container.

Data for binodal curves were determined by using the turbidity method[10] which was based on the following procedure: two-phase mixtures with a different but constant mass ratio of two components and a changeable mass fraction of the third one were heated to be transparent and then cooled to be turbid. A cathetometer was used for all measurements and observations. The results are presented in diagrams: turbidity temperature – the mass fraction of the third component; for a single ratio of two components the corresponding curve was obtained. From these diagrams, the points of binodal curves at the selected temperatures were determined by interpolation.

The tie lines were determined by a two-phase equilibrium procedure at constant temperature. By the applied procedure the known two-phase mixture was equilibrated at the selected temperature and both the volumes of raffinate (light phase) and the extract (heavy phase) as well as the aromatic content in raffinate phase were measured. Aromatic content in the extract phase was calculated from the mass balance. All measurements were performed by the gas-chromatographic method.

The plait-point was determined by the method of Brancroft[11].

Since the experimental determination of the equilibrium data for multicomponent systems is a very complex procedure, it is more usual and simple to treat these systems as pseudo three-component ones. Reduction of the multicomponent systems to pseudo three-component ones can be made on the basis of some additive characteristics of the systems such as: formation of groups based on their chemical similarities[12]. In this paper all the components were classified, according to their chemical similarities, as aromatics (the first), paraffins (the second) and selected solvent (the third component). The equilibrium data of the pseudo three-component systems were correlated by the selected empirical correlations, this enabled interpolation and extrapolation of the equilibrium data and decreased the necessity for experimental determinations.

The used apparatus as well as the applied procedures enabled both the maintaining of the investigated temperatures within the range of 0.5° and good precision of the obtained results so that the error did not exceed ±3%.

Digitized by Google

The experimental data for all investigated systems, at all selected temperatures, were correlated by the correlations of Hand[13] (Eq. 1), Othmer-Tobias[14] (Eq. 2) and Rod[15] (Eq. 3):

$$y_1/y_3 = p(x_1/x_2)^q, \tag{1}$$

$$(1-y_3)/y_3 = k[(1-x_2)/x_2]^r, \tag{2}$$

$$\ln m_i = \sum_{m=0}^{M} a_{im} \cdot x_1^m \quad i=1,2,3 \tag{3}$$

where: x_1, x_2 — are respectively weights of the fractions of aromatics and paraffins in the raffinate phase. y_1, y_3 — are respectively weights of the fractions of aromatics and solvent in the extract phase. m_i — is the distribution coefficient of the i-component. p, q, k, r, a_{im} — are the experimental constants.

On the basis of these equations the equilibrium data, at the elevated temperatures, were completed using the interpolation and extrapolation procedure. For making calculations, a FORTRAN program for all selected correlations (Eqs 1 — 3) has been set for a Varian Digital Computer. The original program of Rod has been used for his correlation.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of phase characterization of all investigated systems under selected conditions were presented in our earlier papers[8,9,16,17], while the summary of the obtained distribution coefficients D_M and the separation factors α are given in Table I. It has been shown, on the basis of the experimentally determined equilibrium data for all investigated multicomponent systems, that an increase of temperature decreases the heterogeneous region limited by the binodal curve, which is illustrated by Fig. 2. It can be concluded by comparing the values of the distribution coefficients D_M and the separation factors α, from Table I, for the investigated solvents used for the extraction of aromatics from the mixture of the same starting composition, that the most suitable solvent is sulpholane. It has the greatest capacity as well as the greatest selectivity for aromatics.

The equilibrium data, experimentally obtained, for all investigated multicomponent systems were correlated by the correlations of Hand, Othmer-Tobias and Rod. Agreement of the calculated with the experimental results was compared by using of the criterion given by the following expression:

$$\delta = \left(\frac{\sum_{i=1}^{N} (x_{j,i}^{exp} - x_{j,i}^{calc} + (y_{j,i}^{exp} - y_{j,i}^{calc})^2}{N} \right)^{1/2} \tag{4}$$

$$j = 1,\ 2,\ 3$$

TABLE I. Distribution coefficients D_M and separation factors α for the investigated systems

Starting mixture content	System: aromatics-paraffins-tetraethylenelycol $t=100°$		$t=115°$		$t=130°$		$t=145°$	
	D_M	α	D_M	α	D_M	α	D_M	α
I	0.298	4.50	0.235	2.76	0.242	2.24	0.343	2.50
II	0.317	4.46	0.252	2.90	0.271	2.40	0.312	2.20
III	0.296	4.18	0.305	3.40	0.307	2.66	0.274	1.84
IV	0.344	3.63	0.307	2.66	0.355	2.44	0.378	2.00
V	0.295	2.67	0.310	2.27	0.326	1.91	0.350	1.57
VI	0.301	2.70	0.293	1.75	0.323	1.54	0.453	1.78
VII	0.340	2.08	0.352	1.65	0.385	1.32	0.539	1.29

Digitized by Google

Starting mixture content	System: aromatics-paraffins-sulpholane $t=100°$ D_M	α	$t=115°$ D_M	α	$t=130°$ D_M	α
I	1.56	54.2	1.52	24.5	1.55	33.8
II	1.72	40.6	1.73	29.9	1.72	37.7
III	1.72	34.2	1.69	25.0	1.67	31.8
IV	1.78	28.1	1.72	18.0	1.68	17.9
V	1.66	22.3	1.74	15.0	1.63	13.7
VI	1.64	16.3	1.68	11.3	1.65	9.04
VII	1.44	10.6	1.47	6.80	1.41	3.79

	System: aromatics-paraffins-dimethylsulphoxide $t=90°$ D_M	α	$t=105°$ D_M	α	$t=120°$ D_M	α	$t=135°$ D_M	α
I	0.113	4.83	1.19	3.10	0.154	2.75	0.257	2.02
II	0.423	7.47	0.422	5.27	0.463	3.61	0.486	3.09
III	0.448	6.64	0.477	4.43	0.500	3.62	0.532	2.75
IV	0.444	3.62	0.455	3.33	0.506	2.65	0.907	3.17
V	0.443	3.01	0.449	2.38	0.550	2.19	0.842	–
VI	0.442	2.43	0.541	2.26	0.794	1.58	–	–
VII	0.481	1.76	0.590	1.50	0.842	1.00	–	–

	System: aromatics-paraffins-*n*-methylpyrolidone $t=50°$ D_M	α	$t=55°$ D_M	α	$t=60°$ D_M	α	$t=75°$ D_M	α
I	0.361	9.65	0.414	34.3	0.266	289	0.406	10.4
II	0.329	8.88	0.310	31.8	0.242	221	0.412	9.11
III	0.392	7.20	0.341	13.5	0.283	141	0.385	7.38
IV	0.463	6.51	0.160	13.2	0.545	81.0	0.476	4.74
V	0.622	4.48	0.548	9.01	0.546	65.5	0.380	4.00
VI	0.654	3.73	0.672	6.03	0.711	24.3	0.493	2.48
VII	0.643	3.27	0.684	4.83	0.943	14.2	–	–

Starting mixture content	System: aromatics-paraffins-trimethylphosphate $t=50°$ D_M	α	$t=60°$ D_M	α	$t=70°$ D_M	α
I	1.73	15.00	2.20	13.77	1.20	8.82
II	2.09	12.60	2.10	8.81	1.44	8.17
III	1.95	9.55	2.02	7.40	1.68	7.06
IV	1.74	5.41	1.65	4.18	1.56	3.89
V	1.42	3.78	1.53	3.26	1.51	2.63
VI	1.29	2.68	1.46	2.75	–	–

Notes to Table I:

1. Starting mixture content for determination of the tie lines:

	X_B	X_C
I	5.00	45.00
II	6.67	43.33
III	8.33	41.67
IV	16.67	33.33
V	20.00	30.00
VI	25.00	25.00
VII	30.00	20.00

where: X_C – is the weight percentage of aromatics in the starting mixture. X_B – is the weight percentage of paraffins in the starting mixture. X_A – is the weight percentage of the solvent in the $X_A = 100 - (X_C + X_B)$.

Digitized by Google

2. D_M — is the distribution coefficient for aromatics.

3. α — is the aromatic separation factor relative to paraffin

$$\alpha = \frac{X_{C1}\,(100 - X_{C3})}{X_{C2}\,(100 - X_{C1})}$$

where: X_{C1} X_{C2} — are the weight percentages of aromatics respectively in solvent free extract and in solvent free raffinate.

TABLE II. Results of comparison of the experimental with the calculated equilibrium data of the system: aromatics-paraffins-selected solvent at selected temperatures

Temperature °C	Number of points N	Hand correlation δ	Othmer-Tobias correlation δ	Rod correlation δ
		System: aromatics-paraffins-tetraethyleneglycol		
100	14	0.244	0.048	0.021
115	14	0.267	0.064	0.010
130	14	0.263	0.081	0.051
145	14	0.252	0.076	0.033
		System: aromatics-paraffins-sulpholane		
100	14	0.075	0.018	0.002
115	14	0.103	0.021	0.003
130	14	0.132	0.032	0.003
		System: aromatics-paraffins-dimethylsulphoxide		
90	14	0.221	0.039	0.052
105	14	0.230	0.052	0.036
120	14	0.222	0.056	0.008
135	10	0.255	0.044	0.006
		System: aromatics-paraffins-*n*-methylpyrolidone		
50	14	0.213	0.062	0.008
55	14	0.073	0.031	0.005
60	14	0.175	0.050	0.006
75	10	0.222	0.138	0.022
		System: aromatics-paraffins-trimethylphosphate		
50	12	0.073	0.022	0.002
60	12	0.094	0.033	0.006
70	10	0.162	0.033	0.002

where: δ — is the root mean square deviation, 1 — is the index for the aromatic component, 2 — index for the paraffin component, 3 — index for the solvent component, N — is the numer of the experimental pointes, $x_{i,j}^{exp}$, $x_{j,i}^{calc}$ — are the experimental i.e. the calculated values for the mass fractions of the components in raffinate at single points, $y_{j,i}^{exp}$, $y_{j,i}^{calc}$ — are the experimental i.e the calculated values for the mass fractions of the components in extract at single points.

The results of comparison of the calculated with the experimental equilibrium data for all investigated systems are given in Table II.

The minimum δ values, Table II, for all three correlations were obtained using sulpholane. It indicates that the best agreement of the used correlations with the experimental results has been achieved by this solvent.

The best correlation of the equilibrium data for all systems at selected temperature can be obtained using the Rod correlation. Since minimum δ values for

Digitized by Google

all investigated systems in Table II were obtained using this correlation, greater deviations in agreement of the calculated with the experimental results were obtained using the Othmer-Tobias and Hand correlations.

Agreement of the equilibrium data obtained experimentally with the calculated data obtained by the Rod correlation is shown graphically for all treated systems at selected temperatures in Fig. 2.

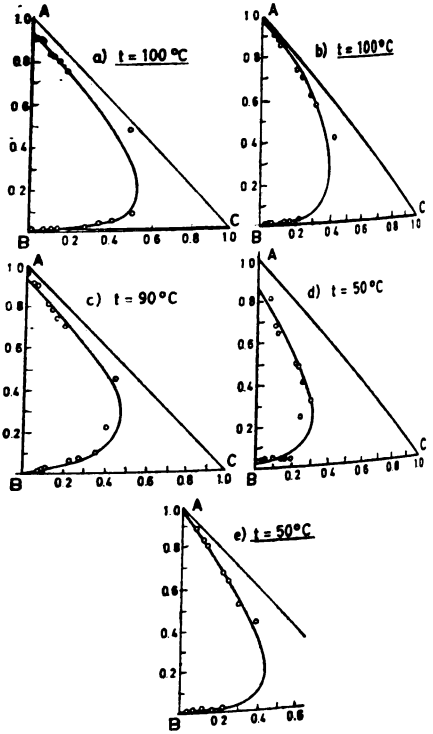


Fig. 2. Comparison of experimental and calculated data. Full line — Rod correlation. A — solvent, B — paraffin, C — aromatic. Solvents: a) tetraethyleneglycol, b) sulpholane, c) dimethylsulphoxide, d) pyrolidone, e) trimethylphosphate.

The used correlations as well as the set computer programs for them were the attractive tools for construction of the tie lines, that is, for the determination of the equilibrium pairs for the investigated systems. In addition, the Rod correlation can also be used for the prediction of the equilibrium data if the constants are previously determined for a given system and conditions within the scope of the correlation validity[15].

CONCLUSION

The results of the correlation of the equilibrium data for the investigated multicomponent extraction systems: aromatics-paraffins-selected solvent are presented. Tetraethyleneglycol, dimethylsulphoxide, sulpholane, *n*-methylpyrolidone

Digitized by Google

and trimethylphosphate have been used as solvents. The Hand, Othmer-Tobias and Rod correlations have been used.

Comparing the equilibrium data obtained experimentally, for all investigated systems, with the calculated data, it has been found that the best agreement has been achieved using the Rod correlation. The best agreement for all three correlations has been obtained using sulpholane as a solvent.

ИЗВОД

КОРЕЛИСАЊЕ РАВНОТЕЖНИХ ПОДАТАКА ЗА ВИШЕКОМПОНЕНТНЕ СИСТЕМЕ ТЕЧНО-ТЕЧНО: АРОМАТИ – ПАРАФИНИ – СЕЛЕКТОВАНИ РАСТВАРАЧ

ЗОРАН МАКСИМОВИЋ, АЛЕКСАНДАР ТОЛИЋ и МИЛАН СОВИЉ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич", 110011 *Београд и Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду*, 21000 *Нови Сад*

У раду су приказани резултати одређивања равнотеже за пет вишекомпонентних система течно-течно: ароматi – парафини – селектовани растварач. Као растварачи коришћени су: тетраетиленгликол, *n*-метилпиролидон, сулфолан, диметилсулфоксид и триметилфосфат. Равнотежни подаци добијени експериментално корелисани су емпиријским корелацијама равнотеже Hand-a, Othmer-Tobias-a и Rod-a. Показано је да се најбоље слагање експерименталних и рачунских података добија применом емпиријске корелације Rod-a.

(Примљено 8. јула (1981)

Digitized by Google

REFERENCES

1. G. C. Johanson, A. W. Francis, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1662 (1954)
2. G. S. Somekh, B. I. Friedlander, *Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner*, **48**, 127 (1969)
3. E. Müller, G. Hoehfeld, *Seventh World Pet. Congress, Mexico City* 1967, P. D. 16, vol. 2, p. 21
4. G. Renon, G. Rimbault, P. Jeanjean, *World Pet. Congress, Moscow* 1971, P. D. vol. 4, p. 197
5. G. S. Somekh, *Proc. Intern. Solv. Extr. Conf. Hague*, Society of Chemical Industry, London 1971., vol. 1, p. 323
6. V. A. Proskuyakov, A. A. Gaile, *Ibid.*, Lyon 1974, Vol. 2, p. 1971
7. N. F. Grishchenko. V. A. Rogozkin. I. I. Lastochkina, K. V. Golubeva, *Khim. Tekhnol. Topl. Masel.*, **8**, 18 (1974)
8. M. Peruničić, S. Antoničić, Z. Maksimović, V. Vojinović, *Hemijska industrija*, **28**, 247 (1974)
9. Z. Maksimović, A. Tolić, M. Peruničić, F. Tot, M. Kapor, *Nafta*, **29**, 158 (1978)
10. A. W. Francis, *„Liquid-Liquid Equilibrium,"* Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York-London 1963, pp. 40–46
11. J. Ciborovskii, *„Osnovy protsessov khimicheskoi tekhnologii"*, Khimiya, Leningrad 1967, p. 463
12. R. E. Treybal, *„Liquid Extraction,"* McGraw-Hill, New York 1963, p. 463
13. D. B. Hand, *J. Phys. Chem.*, **34**, 1961 (1930)
14. D. F. Othmer, P. E. Tobias, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 693 (1942)
15. V. Rod, *Chem. Eng. J.*, **11**, 105 (1976)
16. Z. Maksimović, A. Tolić, J. Mihailović, M. Sovilj, G. Vatai, M. Kapor, *Hemijska industrija*, **33**, 291 (1979)
17. Z. Maksimović, A. Tolić, G. Vatai, M. Sovilj, M. Teodorović, S. Sinadinović, *Proc. of Advance in Separation Sciences*, Trieste 1978, Vol. 1, p . 313.

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (11) 671—675 (1981)

661.883.1:66.092.1

GHDB-784

Original scientific paper

КИНЕТИКА ПРОЦЕСА ТЕРМИЧКОГ РАЗЛАГАЊА КАЛИЈУМ-ФЛУОРОПЕРОКСИЦИРКОНАТА У ИЗОТЕРМСКИМ УСЛОВИМА

ЖИВАН Д. ЖИВКОВИЋ*

Технички факултет у Бору, Београдски Универзитет, 19210 *Бор*

и

ДРАГОЉУБ БЛЕЧИЋ

Технички факултет, Универзитет „Вељко Влаховић", 81000 *Титоград*

(Примљено 30. децембра 1980; ревидирано 15. септембра 1981)

Испитивана је кинетика процеса термичког разлагања калијум-флуороперокси-цирконата у изотермским условима у интервалу температуре од 453—533 K. Степен одвијања реакције одређиван је мерењем промене масе узорка. Кинетичка функција D_3 најбоље описује дати процес. За $\alpha<45\%$ одређена је енергија активације 71,2 kJ/mol, а за $\alpha>45\%$ 61,4 kJ/mol.

Процес термичког разлагања неорганских пероксида у новије време посебно је проучавао Јеге са сарадницима[1–5] како са гледишта механизма њиховог одвијања тако и са гледишта кинетике процеса.

На основу ових истраживања утврђено је, да се први стадијум процеса термичког разлагања пероксида метала може приписати разарању метал-пероксидних веза, а као последица овог је ослобађање пероксидне групе



система, што доводи до смањења енергије активације, E, која олакшава нуклеацију и транспорт кисеоника кроз створене поре услед губитка кристалне воде пре почетка разлагања[1,3].

Процес термичког разлагања калијум-флуороперокси-цирконата, $K_3Zr_2(O_2)_2F_7 \cdot 2H_2O$, проучавао је Јеге са сарадницима[1] мерењем парцијалног притиска ослобођеног кисеоника уз истовремено кондензовање водене паре. Метиска ослобођеног кисеоника уз истовремено кондензовање водене паре. Међутим, с обзиром да се истовремено код овог процеса ослобађа $H_2O_{(gas)}$ и O_2, овакав начин праћења степена одвијања реакције није довољно поуздан због тога што је увек могућ утицај $H_2O_{(gas)}$ на парцијални притисак кисеоника који се мери.

Код израчунавања кинетичких параметара овог процеса[1], као и у случају других пероксида[2–5] процес је разматран дисконтинуирано на тај начин што

* Адреса за кореспонденцију.

Digitized by Google

је почетак описиван једним кинетичким моделом: $\log(1-\alpha)=kt$, а завршни стадијум моделом: $1-(1-\alpha)^{1/3}=kt$, што са кинетичке тачке гледишта није препоручљиво[6].

У овом раду, аутори су за мерење степена одвијања реакције α користили термогравиметрију а за обраду експерименталних резултата кинетичку анализу Sharp-а и сар.[7] која омогућује разматрање процеса у целом подручју његовог одвијања.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Калијум-флуороперокоцирконат, $K_3Zr_2(O_2)_2F_7 \cdot 2H_2O$ за експериментална истраживања чији се резултати приказују у овом раду, припреман је по методи Jere и Santhamma[8,9], а кинетичка испитивања вршена су мерењем промене масе узорка у току времена на термоваги Netzch, модел 409, у атмосфери ваздуха.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Процес термичког разлагања калијум-флуороперокоцирконата може се приказати на следећи начин[1]:

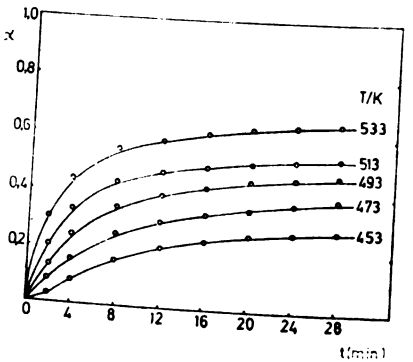
$$K_3Zr_2(O_2)_2F_7 \cdot 2H_2O_{(č)} \rightarrow K_3Zr_2O_2F_{7(č)} + O_{2(g)} + H_2O_{(g)} \qquad (1)$$

С обзиром да ова реакција спада у групу хетерогених реакција типа:

$$A_{(č)} \rightarrow B_{(č)} + C_{(g)} \qquad (2)$$

за кинетичку анализу исте може се применити аналицаза Sharp-а и сар.[7] која је у литератури за ову врсту испитивања нашла најширу примену[10-12].

Експерименталне кинетичке криве $\alpha=f(t)$ за температурски интервал 453—533K, приказане су на сл. 1.



Слика 1 Figure

Кинетичке криве $\alpha=f(t)$

Kinetic curves $\alpha=f(t)$

Резултати приказани на слици указују на већи утицај температуре на брзину процеса него времена трајања процеса, јер се на нижим температурама не постиже већи степен одвијања реакције без обзира на време трајања процеса.

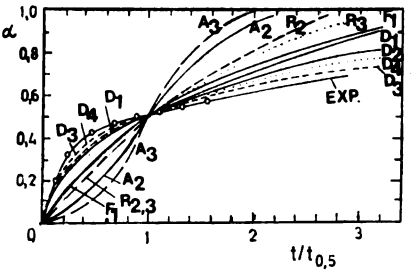
Digitized by Google

Полазећи од кинетичке анализе Sharp-a и сар.[7], према којој се сви процеси термичког разлагања чврстих компонената могу описати општом зависношћу:

$$g(\alpha) = k\,t \tag{3}$$

неопходно је утврдити одговарајућу кинетичку функцију $g(\alpha)$ која најбоље описује дати процес.

Избор најадекватнијег кинетичког модела за описивање проучаваног процеса извршена је на основу дијаграма $\alpha = f(t/t_{0,5})$, сл. 2, коришћењем редукованог времена $t/t_{0,5}$, где је $t_{0,5}$ полувреме реакције.



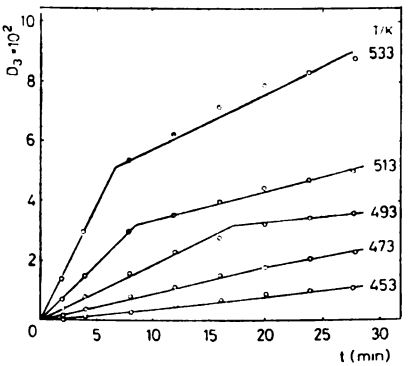
Слика 2 Figure

Изреаговани део као функција $t/t_{0,5}$ за различите кинетичке једначине

Fraction reacted versus $t/t_{0.5}$ for different kinetic equations

Како се на сл. 2 види, очигледно је да се експериментална крива највише покорава теоријској кривој кинетичке функције D_3, што указује да ова функција најбоље описује дати процес, па је из тог разлога иста изабрана за даљу кинетичку анализу ($D_3 \equiv [1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = k\,t$).

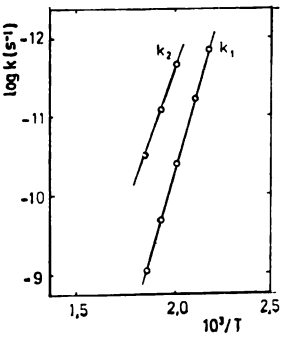
На сл. 3 приказане су линеаризоване изотерме са сл. 1, где се јасно уочава да после достизања одређеног степена одвијања реакције долази до



Слика 3 Figure

Зависност функције D_3 од времена

Time dependence of function D_3



Слика 4 Figure

Arrhenius-ов дијаграм. 1 — до прелома, 2 — после прелома

Arrhenius plot. 1 — up to the breaking point, 2 — after the breaking point

Digitized by Google

прелома линеаризованих изотерми, а да при томе у целом опсегу одвијања реакције кинетичка функција D_3 описује разматрани процес.

Прелом који настаје на изотермама 493, 513 и 533 K последица је промене реакционог механизма који настаје код степена одвијања реакције од око 45%. На основу резултата који су приказани на сл. 3, методом најмањих квадрата одређени су нагиби највероватнијих правих, односно константе брзине одвијања процеса и то: k_1(за $\alpha<45\%$) и k_2(за $\alpha>45\%$).

На основу ових резултата, применом Arrhenius-ове једначине $k=f(T)$, на сл. 4, приказани су одговарајући дијаграми из којих су одређене следеће вредности за енергију активације: за $\alpha<45\%$: $E_1=71{,}2$ kJ/mol и за $\alpha>45\%$: $E_2=61{,}4$ kJ/mol, што је омогућило да се после одређивања предекспоненцијалног параметра, дефинише зависност константе брзине од температуре на следећи начин:

$$\text{за } \alpha<45\%: \qquad k_1=1{,}106\cdot 10^8 \exp(-8568/T) \text{ и}$$

$$\text{за } \alpha>45\%: \qquad k_2=0{,}267\cdot 10^2 \exp(-7382/T).$$

ЗАКЉУЧАК

Изотермска испитивања процеса термичког разлагања калијум-флуоропероксицирконата у интервалу температуре од 453 до 533 K, показала су да кинетичка функција D_3 описује процес у целини, с тим што код достизања степена одвијања реакције од 45% долази до промене реакционог механизма.

Добијене вредности за енергију активације указују да је у почетном периоду одвијања реакције брзина лимитирана рушењем метал-пероксидних веза а да транспорт кисеоника и дехидратација немају значајнији утицај. После достизања степена одвијања реакције од 45%, дифузиони отпори издвајању кисеоника имају израженији утицај на брзину укупног процеса што доводи до смањења вредности за E_2, а пратећа дехидратација и у овом случају има занемарујући утицај на брзину укупног процеса.

Према томе, брзина процеса термичког разлагања калијум-флуоропероксицирконата лимитирана је искључиво рушењем метал-пероксидних веза и транспортом издвојеног кисеоника, а пратећа дехидратација има незнатан утицај и не треба је узимати у обзир као што то чине неки истраживачи[1].

Digitized by Google

SUMMARY

KINETICS OF THE PROCESS OF THERMAL DECOMPOSITION OF POTASSIUM FLUOROPEROXYZIRCONATE IN ISTOHERMAL CONDITIONS

ŽIVAN D. ŽIVKOVIĆ*

Technical Faculty at Bor, Belgrade University, YU-19210 *Bor*

and

DRAGOLJUB BLEČIĆ

Technical Faculty, The Veljko Vlahović University, YU-81000 *Titograd*

The kinetics of thermal decomposition of potassium fluoroperoxyzirconate was investigated in isothermal conditions at temperatures 453 to 533K. The decomposition was followed by a thermobalance. The kinetic function D_3 was found to fit the process best. For $\alpha<45\%$ the activation energy is 71.2 kJ/mol, while for $\alpha>45\%$ it is 61.4 kJ/mol.

(Received 30 December 1980; revised 15 September 1981)

ЛИТЕРАТУРА

1. S. M. Kaushik, C. R. Jagga, G. V. Jere, *Indian J. Chem.*, **18A**, 308 (1979)
2. G. V. Jere, S. M. Kaushik, *Thermochim. Acta*, **35**, 267 (1980)
3. G. V. Jere, L. Surendra, S. M. Kaushik, M. K. Gupta, *Ibid.*, **42**, 115 (1980)
4. G. V. Jere, S. M. Kaushik, *Ibid.*, **36**, 307 (1980)
5. G. V. Jere, S. M. Kaushik, *J. Photochem.*, **12**, 275 (1980)
6. Б. Делмонд, „*Кинетика гетерогенных реакции*", Изд-во „Мир", Москва 1972
7. J. H. Sharp, G. W. Brindley, B. N. Narahari, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 379 (1966)
8. G. V. Jere, M. T. Santhamma, *Synth. react. Inorg. Metorg. Chem.*, **7**, 413 (1977)
9. G. V. Jere, M. T. Santhamma, *Inorg. Chim. Acta*, **24**, 57 (1977)
10. V. Šatava, *Thermochim. Acta*, **2**, 423 (1971)
10. G. J. Keattch, D. Dollimore, „*An Introduction to Thermogravimetry*", Heyden, London 1975
12. W. W. Wendlant, „*Thermal Methods of Analysis*", John Wiley & Sons, New York 1974.

* To whom correspondence should be addressed.

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (11) 677—684 (1981)

GHDB-785

Original scientific paper

547.466:661.78

COMPLEXES OF OXAMIC ACID WITH Be(II), Mg(II), Sn(II) AND Pb(II)

THEODOROS F. ZAFIROPOULOS, SPYROS P. PERLEPES, JOHN K. KOUINIS, and ANDREAS G. GALINOS*

Laboratory of Inorganic Chemistry, University of Patras, 321 Korinthou str. Patras, Greece

(Received 5 August 1981)

The preparation of the deprotonated complexes of oxamic acid with Be(II), Mg(II), Sn(II) and Pb(II) is reported. Properties, analytical results, X-ray powder patterns, conductometric and infrared spectral data are discussed in terms of possible structural types and the nature of the bonding. An octahedral configuration is proposed for $K_2[MgL_2(H_2O)_2]$, while in $K_2[BeL_2]$, $K_2[SnL_2]$ and $K_2[PbL_2]$ the central metal ions appear to be in four-coordinate environments (LH_2 = oxamic acid). L^{2-} acts as a bidentate non-bridging ligand.

Many studies have been made on the complexes of both carboxylic acids and primary amides. However, complexes of ligands containing both of these functional groups have not been widely studied. The simplest such ligand is oxamic acid (LH_2=$H_2NCOCOOH$).

Oxamic acid has tumor growth inhibition properties, mainly in its derivatives and salts[1–3]; this effect is probably due to the inhibition of action of lactic dehydrogenase. The spectral evidence indicated that LH_2 does not exist as a zwitterion in the solid state[4]. Laser Raman and infrared spectra (4000—40 cm^{-1}) of crystalline LH_2 are consistent with hydrogen-bonded chains, which consist of alternate acid and dimeric units, each having a local center of symmetry[5].

Oxamic acid has interesting ligating possibilities, because a) it may coordinate as LH^-(LH^-=$H_2NCOCOO^-$) to the metal ions through both O-atoms[6] or one nitrogen and one oxygen[7], b) the proton on the N-atom can be removed and deprotonated L^{2-} chelates (L^{2-}=$^-HNCOCOO^-$) prepared[8–12], and c) dinuclear L^{2-} complexes with a μ-oxamato-bridge can be synthesized[13]. The product of the reaction between $K_2[PtCl_4]$ and oxamic acid, the so called „platinum oxamate blue", is thought to consist of Pt-containing polyanions with a resultant Pt-Pt interaction along the polymeric or oligomeric chain[14].

Coordination chemistry of alkaline earth cations has started developing rapidly only in the last decade. The reasons are: a) the chemistry of these ions had been considered simple and discernible only with the help of the ionic model, b) compared to the popularly studied transition metal ions, their complexing ability is weaker and these cations lack convenient physicochemical properties (magnetic moments and visible spectra) which can help to detect the weak metal-

* Author to whom correspondence should be addressed

Digitized by Google

-ligand interaction and c) the alkaline earth cations play vital roles in biological systems, many of which are not understood as yet. As ligands, amides and related compounds have drawn attention, largely, because their mode of interaction with alkaline and alkaline-earth cations is believed to have a bearing on biomolecules, such as peptides, which are involved during diverse biological functions of Na, K, Mg, and Ca, e. g., biological mineralization or cell membrane transportation. Complexation of these cations with amides is consistently through the carbonyl function, whereas NH and NH_2 functions usually participate toward the stabilization of the counteranion[15]. On the other hand, the ns^2 ($n=5$ and 6) outer electronic configuration presents unique problems in the coordination chemistry of Sn(II) and Pb(II); for Sn(II), and to a lesser extent for Pb(II), it has been shown that the pair of electrons that is unused in bonding has important effects on the stereochemistry[16,17].

So, Sn(II) and Pb(II) molecules could act as σ donor species because they contain a sterically active lone pair, while the empty p and possibly d orbitals on Sn(II) and Pb(II) should act as acceptor orbitals towards suitable ligands.

As a continuation of our interest in the study of the metal-amine interactions[7–12,18–20], we prepared and studied the oxamato complexes of Be(II), Mg(II), Sn(II) and Pb(II).

EXPERIMENTAL

Chemicals. Reagent grade $BeCl_2$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $SnCl_2$, $PbBr_2$ and organic solvents were used throughout this work. Chromatographically pure oxamic acid was purchased from Koch-Light Laboratories Ltd.; DMSO (99.5%) was used without further purification. It is to be noted that $BeCl_2$ is exceedingly poisonous, particularly if inhaled, and great precautions must be taken in handling it.

Preparation of the oxamato complexes. A solution (60 ml) of 0.022 mol of LH_2 in DMSO was mixed with 0.01 mol of metal salt dissolved in DMSO (15 ml). The solutions (pH(R)=2–3) were heated at 50° for 30 min. In the case of tin the resulting solution was cooled and kept at 5° without delay; otherwise metallic tin may precipitate as a result of a redox reaction between Sn(II) and LH^-:

$$MCl_2 + 2H_2NCOCOOH \rightleftarrows M(H_2NCOCOO)_2 + 2H^+ + 2Cl^- . \quad [1]$$

To the solutions obtained an aqueous solution (10 ml) of 0.330 mol of KOH was added dropwise, under vigorous stirring at 15°. The pH of the systems was followed by a Radiometer Copenhangen pH-meter NV-type PHM 26 c with glass and calomel electrodes; the saturated aqueous KCl solution of the calomel electrode was replaced by a methanolic one. The addition of the base causes an immediate rise in pH(R) followed by a fall, a fact indicating the gradual deprotonation of the amide group. After 2–5 min precipitates were obtained:

$$M(H_2NCOCOO)_2 + 2KOH \rightleftarrows K_2[M(HNCOCOO)_2] \downarrow + 2H_2O. \quad [2]$$

The reaction mixtures were refluxed at 60–70° for several hours (exact time not critical). The precipitates were filtered off, after cooling to room temperature, and washed with EtOH (3 × 5 ml) and dry acetone (20 × 5 ml). They were refluxed again in DMSO for 1 h to be freed of unreacted oxamic acid, then filtered and washed with dry acetone. This step was repeated two or three times. After the final filtration the compounds were washed several times with acetone (250 ml), dried in vacuum over P_4O_{10} and again dried in vacuum for 12 h at 85–90°.

Anal. Calcd. for $K_2[BeL_2] = K_2BeC_4O_6N_2H_2$ (M_r=261.27): K, 29,92; Be, 3.45; C, 18.39; H, 0.77; N, 10.72. Found: K, 28.80; Be, 3.33; C, 18.72; H, 0.85; N. 10.42.

Anal. Calcd. for $K_2[MgL_2(H_2O)_2] = K_2MgC_4O_8N_2H_6$ (M_r=312.59): K, 25.01; Mg, 7.78; C, 15.37; H, 1.94; N, 8.96. Found: K, 24.12; Mg, 7.58; C, 14.99; H, 1.70; N, 8.61.

Digitized by Google

Anal. Calcd. for $K_2[SnL_2] = K_2SnC_4O_6N_2H_2$ ($M_r = 370.95$): K, 21.07; Sn, 32.00; C, 12.95; H, 0.54; N, 7.55. Found: K, 21.83; Sn, 31.47; C, 13.26; H, 0.46; N, 7.09.

Anal. Calcd. for $K_2[PbL_2] = K_2PbC_4O_6N_2H_2$ ($M_r = 459.45$): K, 17.01; C, 10.45; H, 0.44; N, 6.10. Found: 17.44; C, 10.91; H, 0.41; N, 5.83.

Characterization. Elemental microanalyses were performed by the Microanalytical Laboratory of the National Hellenic Research Foundation, Athens. $K_2[MgL_2(H_2O)_2]$ gave a positive test for water using the thiocyanate-$Pb(CH_3COO)_2$ test. The tests for Cl^- or Br^- were negative. Potassium was determined by the $Na^+[B(C_6H_5)_4]^-$ method[21] after decomposing the complexes in warm 0.05 mol/dm³ HNO_3. Beryllium was determined as BeO, and magnesium by the EDTA method. In view of the easy oxidation of Sn(II), the possibility of partial oxidation of Sn^{2+} to Sn^{4+} in the stannous complex was investigated and ruled out; in fact, total tin and stannous tin determination by ceric ion titration[22] showed less than 0.5% Sn^{4+} in this complex.

Decomposition temperatures were obtained in a Büchi 510 apparatus. Conductivity measurements, for *ca.* 10^{-3} mol/dm³ solutions in H_2O at 30°, were carried out with an Ehrhardt-Metzger Nachf. L21 conductance bridge and a cell of standard design, previously calibrated with a standard solution of KCl. The conductances were measured within 3 min of dissolution. IR spectra (4000 – 230 cm^{-1}) were recorded on a Perkin-Elmer 577 spectrophotometer with samples held as nujol and hexachlorobutadiene mulls between CsI plates. The X-ray powder diffraction patterns of the complexes were obtained on a Philips diffractometer (700 W), using Cu-Kα radiation [$2\theta = \pi/60 - \pi/3$ rad (3 – 60°)].

RESULTS AND DISCUSSION

General

Under completely aqueous conditions it is almost impossible to prepare the complexes in pure form, both because oxamic acid decomposes partially and because the species obtained are contaminated with ligand formed by the slow hydrolysis of the complexes. Therefore, we have prepared the oxamato chelates using DMSO as solvent (LH_2 is insoluble in common organic solvents). When the molar ratio KOH:metal salt was larger than 3.3, hydroxo-species with poor analytical results were obtained; in addition ammonia was detected in solution by the Nessler test. Our attempts to prepare chelates of L^{2-} with Ca(II), Sr(II) and Ba(II) were unsuccessful; the products obtained were contaminated with large quantities of the salts $M(LH)_2$, as indicated by the infrared spectra.

The prepared white complexes are stable in normal laboratory atmosphere over a long period of time. They are insoluble in polar organic solvents and moderately soluble in H_2O, but are decomposed by dilute mineral acids.

The complexes are of relatively high thermal stability. This stability may indicate that the H_2O molecules in $K_2[MgL_2(H_2O)_2]$ are truly coordinated. However, a study by Nuttall and Stalker[23] concluded that H_2O elimination above 200° is not *a priori* indicative of coordinated water.

The Be(II), Mg(II) and Pb(II) oxamato complexes are highly crystalline. Their X-ray patterns show significant differences among them. $K_2[SnL_2]$ seems to be of low crystallinity, as it produced weak, broad and rather poorly resolved X-ray pattern lines.

The molar conductivities of the Be(II) and Sn(II) new complexes are typical for 2:1 electrolytes[24]. $K_2[MgL_2(H_2O)_2]$ shows a value of Λ_M (394 S cm^2 mol^{-1}), which is closer to the values corresponding to 3:1 electrolytes rather than 2:1;

Digitized by Google

this is probably due to partial dissociation or decomposition of the complex anion, rather than the presence of four ionic species in the solid state. The conductances of the solutions increase slightly with time.

Some physicochemical data of the new complexes are given in Table I.

TABLE I. *Yields, Λ_M values and effects of heat for the prepared complexes*

Complex	Yield[a](%)	Λ_M[b](S cm^2 mol^{-1})	Effect of heat (°C)
$K_2[BeL_2]$	90	232	No change till 250
$K_2[MgL_2(H_2O)_2]$	63	395	No change till 250
$K_2[SnL_2]$	88	297	No change till 250
$K_2[PbL_2]$	96	i	Decomposes between 210–220 (white → brown)

[a]Based on the metal. [b]Values of molar conductivity at 30° for *ca.* 10^{-3} mol/dm^3 solutions in H_2O; the complexes were assumed monomeric. i = insoluble.

Infrared spectral studies

By far, the most utilized physical method to determine the mode of bonding of amides and acids to a metal has been IR spectroscopy. Table II gives details of the spectra together with assignments for most bands. The IR spectra of the Be(II), Sn(II) and Pb(II) complexes in the 4000–450 cm^{-1} region are similar.

TABLE II. *Some characteristic and diagnostic IR frequencies (cm^{-1}) of oxamic acid and oxamato complexes*

Assignment[a]	LH_2	$K_2[ML_2]$[d]	$K_2[MgL_2(H_2O)_2]$[d]
ν(OH)water			3590 ss
$\nu_{as}(NH_2)$	3350 s		
$\nu_s(NH_2)$	3242 s		
ν(NH)		3380 s, 3225 m	3380 s, 3230 m
ν(OH)acid	2880w, 2685w, 2540w, 2450w		
ν(C=O)acid	1740 m		
ν(C=O)[b]amide	1675 mb		
ν(C=O)		1690 s, 1625 sb	1690 s, 1630 s
$\delta(NH_2)$[c]	1595 m		
δOH(+νC–O)	1470 m		
ν(C–O+CN)		1437 vs, 1321 vs	1439 vs, 1322 vs
νCN(+δNH_2)	1363 s	1362 m	1366 m
νC–O(+δOH)	1240 vsb		
π(OH)	985 vs		
ν(CC)	839 m	861 m, 852 s	860 sh, 854 m
ω(NH_2)	819 s		
π(NH)		777 m	779 m
τ(NH_2)	753 vs		
ω(H_2O)			368 m
ρ(CO_2)	332 m		
ω(skel.)	317 w		
ν(M–OH_2)			304 m, 291 w

[a]Tentative and from refs. 4, 5, 8–11, 26. [b]Amide I. [c]Amide II. M = Be, Sn, Pb. ss = strong and sharp, vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, b = broad, sh = shoulder. ν_{as} and ν_s = antisymmetric and symmetric stretching, δ = in-plane deformation, π = out-of-plane bending, ω = wagging, τ = torsion, ρ = rocking. [d]Far-IR bands for: $K_2[BeL_2]$ at 445 w, 340 sh, 328 s, 280 w, 241 m; $K_2[MgL_2(H_2O)_2]$ at 368 m, 340 sh, 327 s, 280 w, 235 m; $K_2[SnL_2]$ at 341 sh, 329 s, 253 m, 241 s; $K_2[PbL_2]$ at 422 w, 339 sh, 327 s, 235 m.

Digitized by Google

In the $\nu(OH)_{water}$ region the spectrum of $K_2[MgL_2(H_2O)_2]$ exhibits a strong, single and sharp band at 3590 cm^{-1}, attributable to the presence of coordinated aqua ligands[25]. The absence of a weaker, broad, continuous absorption, covering the whole 3600—3150 cm^{-1} region, indicates that lattice water (in addition to the aqua ligands) is not present[25]. The presence of coordinated water is also confirmed by the appearance of the $\omega(H_2O)$ and $\nu(Mg-OH_2)$ modes[26].

The characteristic vibrational modes of the -OH and $-NH_2$ groups of LH_2 are absent from the spectra of the complexes. Thus, it is concluded that the structural type of Fig. 1a represents the most probable configuration. The IR spectrum

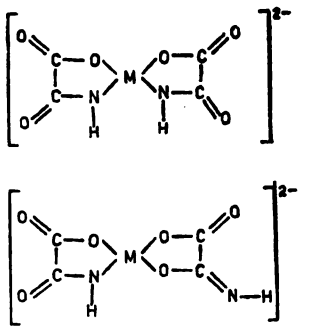


Fig. 1. Possible coordination modes of oxamato complexes of Be(II), Sn(II) and Pb(II); in the case of Mg(II) two water molecules are coordinated to the metal; (a) Configuration involving one type of N—H groups; (b) Configuration involving two substantially different N—H bond

of LH_2 shows two strong bands at 3350 and 3242 cm^{-1}, which are due to the asymmetric and symmetric N-H stretching vibrations of the $-NH_2$ group[4,5]. It is a surprising fact that the two $\nu(NH)$ bands of LH_2 are not replaced upon complexation by a sharp, single band[4,8-10]. So, we cannot preclude the structural type of Fig. 1b, since two substantially different N—H stretching frequencies are expected for such a configuration. However, these doublet $\nu(NH)$ bands can be attributed to solid state/lattice effects.

The $\nu(OH)$ frequency of organic acids in the monomeric state is expected in the 3500—3000 cm^{-1} region, but strong hydrogen bonding in the solid state can cause lowering and broadening of the band. This mode appears in the spectrum of LH_2 as the usual, very broad absorption covering the 2900—2400 cm^{-1} region with several sub-maxima, which are also typical of O—H stretching bands. These bands disappear after chelation, for the complexes examined.

The carbonyl stretching region in the spectra of the complexes is somewhat unusual. The motions of the four carbonyl groups are likely coupled into four normal modes, two of which are expected to be IR active. The bands at *ca.* 1690 and 1625 cm^{-1} are probably due to these modes and assigned simply as $\nu(C=O)$. However, Wallace and Wagner[4] observed only one very strong, broad band at 1606 cm^{-1} for $K_2[CuL_2]$; they assigned this band to an overlapping of both the IR active $\nu(C=O)$ modes. Nakamoto and Armendarez[27] observed a strong, broad doublet in the 1660—1600 cm^{-1} region in the spectra of some oxamido chelates.

Digitized by Google

The frequencies of the ν(C=O) bands in our spectra rule out the existence of oxamato-bridges[12]. If it is assumed that the structural type of Fig. 1b is the real configuration, then the band at 1690 cm^{-1} in the spectra of the complexes is assigned to the ν(C=N) mode[28].

The ν(C−O) and δ(OH) vibrations are strongly coupled in acids. A very strong, broad band, which appears at 1240 cm^{-1} in the spectrum of LH_2, is absent from the spectra of the complexes.

The region of the free ligand's spectrum between 450 and 230 cm^{-1} has only two bands at 332 and 317 cm^{-1}. This would indicate that other bands observed in this spectral region would be assignable to metal-ligands stretching frequencies. These vibrations are difficult to assign on an empirical basis, since their frequencies are sensitive to the metal and often they couple with other low frequency modes in metal chelates; some ligand vibrations, activated by complex formation, may appear in the same region as the metal-ligand vibrations. Of the several bands observed in the far-IR spectra, some may be assigned to ν(MO).

Final conclusions

In the complexes of the alkaline earth metals the bonding is principally ionic, but there can be a degree of covalency, depending on whether one of the ions polarizes the counterion[15]. The chemistry of a cation is determined both by its size and the charge (charge density); the strength of binding in Be(II) and Mg(II) complexes increases as the ionic charge of the ligand increases and also as the radius of the metal ion falls, giving an increase in its charge : radius ratio. As L^{2-} participates in coordination, the polarizing ability of Be(II) and Mg(II) for the neutral coligands (DMSO, H_2O) is diminished; that the complexes are insoluble even in donor organic solvents indicates that the organic anion has bound the cation to the extent that the latter is solvated with difficulty.

When K^+ and Be^{2+} or Mg^{2+} are both involved in complexes, as in our case, it is M^{2+} which enters into the anionic complex[15]; the higher charge density cation is within an anionic environment, while the lower charge density cation acts as a charge neutralizer for the entire anionic entity. Such a preference has also been highlighted for EDTA and hexafluoroacetylacetonate complexes of Mg(II)[15].

Beryllium cannot expand its coordination number to 6, because of the small size of its atom and the inaccessibility of the 3d orbitals which are required for sp^3d^2 hybridization.

With two outer shell electrons, Sn(II) and Pb(II) can be expected to form 1:3 complexes to complete a valence shell. Whilst this accounts for many 1:1 complexes, it cannot be an explanation for other well-characterized stoichiometries. So, in certain cases these metal ions may use vacant d orbitals to form complexes. Tin lies on the borderline Type A acceptor ions and Type B ones in the Ahrland-Chatt-Davies sense and there are conflicting reports as to which type properly describes the behaviour of Sn^{2+} as an acceptor[16]. Most of the available evidence does suggest that it is a Type A acceptor and can form complexes with mixed O−N donors, like L^{2-}. In the four-coordinated $K_2[SnL_2]$ we can suggest that p^3d hybrid orbitals are involved in the bonding. The chemistry of Pb(II), although more ionic in character, does bear obvious resemblances to the chemistry of Sn(II).

Digitized by Google

On the basis of the overall experimental evidence and discussion presented, we may conclude that oxamic acid, as L^{2-}, acts as a bidentate N,O non-bridging ligand. On these grounds four-coordinate and six-coordinate arangements, of the $[MO_2N_2]$ and $[MgO_4N_2]$ types can be suggested for $K_2[ML_2]$ (M=Be, Sn, Pb) and $K_2[MgL_2(H_2O)_2]$, respectively, in the solid state.

A final point to be mentioned is the absence of either coordinated or lattice DMSO molecules, in spite of the fact that the preparations were carried out in a DMSO environment.

ИЗВОД

КОМПЛЕКСИ ОКСАМИНСКЕ КИСЕЛИНЕ СА Be(II), Mg(II), Sn(II) и Pb(II)

ТЕОДОРОС Ф. ЗАФИРОПУЛОС, СПИРОС П. ПЕРЛЕПЕС, ЦИОН К. КУИНИС

и АНДРИАС Г. ГАЛИНОС

Лабораторија за неорганску хемију, Универзитет у Патрасу, Патрас, Грчка

Описано је добивање депротонованих комплекса оксаминске киселине са Be(II), Mg(II), Sn(II) и Pb(II). Дискутоване су особине, резултати анализе, рендгенски и инфрацрвени спектри као и кондуктометријски подаци у вези са могућним структурним типовима и природом веза. За $K_2[MgL_2(H_2O)_2]$ предложена је тетраедарска конфигурација, док код $K_2[BeL_2]$, $K_2[SnL_2]$ и $K_2[PbL_2]$ централни метални јони изгледа да су у четворо-координатним окруженьима (LH_2 = оксаминска киселина, $H_2NCOCOOH$). L^{2-} делује као бидентатни невезујући лиганд.

(Примљено 5. августа 1981)

REFERENCES

1. B. P. Baker, W. W. Lecote, *J. Med. Pharm. Chem.*, 633 (1960)
2. D. T. Plummer, J. H. Wilkinson, *Biochem. J.*, **81**, 38 (1961)
3. V. H. Reynolds, J. H. Fleming Jr., R. E. Richie, J. H. Foster, S. P. Colowick, *Surg. Forum.*, **14**, 128 (1963)
4. F. Wallace, E. Wagner, *Spectrochim. Acta A*, **34**, 589 (1978)
5. G. N. R. Tripathi, J. E. Katon, *Ibid.*, **35**, 401 (1979)
6. M. A. Pellingelli, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Acta Cryst. B*, **28**, 998 (1972)
7. J. M. Tsangaris, P. Veltsistas, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **17**, 35 (1981)
8. A. G. Galinos, J. M. Tsangaris, J. K. Kouinis, *Z. Naturforsch.*, **32b**, 645 (1977)
9. J. K. Kouinis, J. M. Tsangaris, A. G. Galinos, *Ibid.*, **33b**, 987 (1978)
10. S. P. Perlepes, Th. F. Zafiropoulos, J. K. Kouinis, A. G. Galinos, *Ibid.*, **36b**, 697 (1981)
11. S. P. Perlepes, Th. F. Zafiropoulos, J. K. Kouinis, A. G. Galinos, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **16**, 475 (1980)

Digitized by Google

12. J. K. Kouinis, P. Veltsistas, J. M. Tsangaris, *Monatsh. Chem.*, submitted for publicat
13. K. Nonoyama, H. Ojima, K. Ohki, M. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta*, **41**, 155 (198
14. J. H. Burness, *Ibid.*, **44**, L49 (1980)
15. N. S. Poonia, A. V. Bajaj, *Chem. Rev.*, **79**, 389 (1979) and references therein
16. J. D. Donaldson, *Progr. Inorg. Chem.*, **8**, 287 (1967)
17. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *„Advanced Inorganic Chemistry"*, 3rd edition, Interscience New York 1972, p. 315
18. J. M. Tsangaris, S. Perlepes, A. G. Galinos, *Z. Naturforsch.*, **34b**, 456 (1979)
19. Th. F. Zafiropoulos, S. P. Perlepes, P. V. Ioannou, J. M. Tsangaris, A. G. Galinos, *Ibid.* **36b**, 87 (1981)
20. A. G. Galinos, S. P. Perlepes, Th. F. Zafiropoulos, P. V. Ioannou, J. K. Kouinis, *Monatsh. Chem.*, **112**, 1113 (1981)
21. A. I. Vogel, *„A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis"*, 3rd edition, Longmans London 1961, p. 564.
22. C. Owens, A. K. Filo, J. M. Woods, L. L. Pytewski, A. N. Speca, N. M. Karayannis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 177 (1981)
23. R. H. Nuttall, D. M. Stalker, *Ibid.*, **40**, 39 (1978)
24. D. H. Cook, D. E. Fenton, *J. C. S., Dalton*, 810 (1979)
25. A. N. Speca, L. S. Gelfand, L. L. Pytlewski, C. Owens, N. M. Karayannis, *Inorg. Chem.*, **15**, 1493 (1976)
26. I. Nakagawa, T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, **20**, 429 (1964)
27. P. X. Armendarez, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, **5**, 796 (1966)
28. M. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta*, **12**, 5 (1975).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (11) 685—689 (1981)

547.854:543.244.6

GHDB-786

Original scientific paper

KINETIC DETERMINATION OF ULTRAMICROQUANTITIES OF SODIUM THIOBARBITONE

GORDANA A. MILOVANOVIĆ AND MARIJA J. PROTOLIPAC

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P. O. Box 550, YU — 11001 *Belgrade*

(Received 30 September 1981)

A kinetic method for determination of ultramicroquantities of sodium thiobarbitone is presented. The promoting effect of sodium thiobarbitone on the oxidation of pyrocatechol violet by hydrogen peroxide, catalysed by copper(II), was used for its determination in concentrations ranging from 2×10^{-6} to 8×10^{-6} kmol/m^3, with relative standard deviations up to 7%. On the basis of kinetic investigations optimum experimental conditions for these determinations were found and the kinetic expression for the oxidation of pyrocatechol violet by hydrogen peroxide, in the presence of copper(II) and sodium thiobarbitone, was established.

The oxidation of pyrocatechol violet by hydrogen peroxide, catalysed by copper(II), has been applied for kinetic determination of amino acids[1] and some other biologically active substances[2]. These determinations were based on the formation of copper(II) monocomplexes with the above mentioned organic substances, which exhibited either a smaller or a higher catalytic activity compared to copper(II) alone.

In the course of further investigations we observed that sodium thiobarbitone, in the presence of copper(II), accelerates the oxidation of pyrocatechol violet by hydrogen peroxide. However, sodium thiobarbitone in this case does not behave as a catalyst, if one accepts the definition, according to Martell[3], that a catalyst is a particle which remains unchanged after each reaction cycle. It has been found that the effect of sodium thiobarbitone on the studied indicator reaction is limited only to first few minutes, from the onset of the reaction; after this period, the reaction rate becomes equal to the one in presence of the catalyst alone (Fig. 1). On the basis of the results obtained it might be assumed that sodium thiobarbitone is in a way inactivated or decomposed in the course of the reaction, which brings about that the reaction, after four minutes, is catalysed only by Cu(II). Such a behaviour of sodium thiobarbitone might be classified as promoting action[3].

The promoting action of organic substances on metal catalysed reactions has not been widely used for analytical purposes. So far, only Dutt and Mottola[4] have determined oxalic and tartaric acid, respectively, on the basis of their promoting action on the oxidation of feroin by chromium(VI).

Digitized by Google

Sodium thiobarbitone, as a derivative of thiobarbituric acid, belongs to a group of sedative hypnotics which exhibit an anaesthetic action, when used in higher doses. It is applied as anaesthetic with short action, which is almost complet-

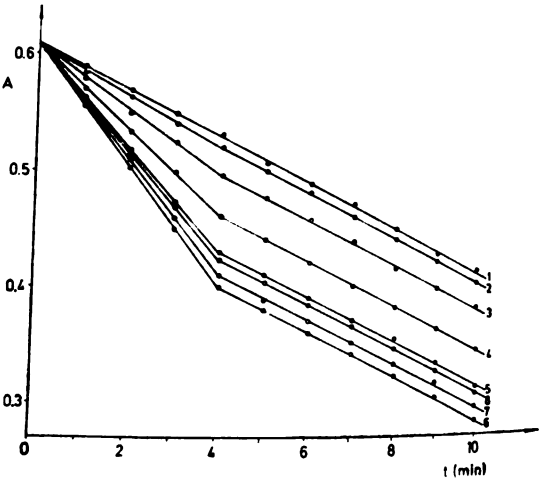


Fig. 1. Dependence of the solution absorbance on time in the oxidation of pyrocatechol violet by hydrogen peroxide, at different sodium thiobarbitone concentrations. Initial concentrations (kmol/m³): pyrocatechol violet, 3.2×10^{-5}; hydrogen peroxide, 0.60; borate buffer, 0.032 (pH 8.50), Cu(II), 2×10^{-6}. Sodium thiobarbitone (kmol/m³) $\times 10^{6}$: (1) None, (2) 0.8, (3) 2.0, (4) 4.0, (5) 6.0, (6) 8.0, (7) 10.0, (8) 12.0.

ely metabolized in the liver, so that only very small amounts are excreted in urine. However, since anaesthesia by means of short-action barbiturates is not harmless mainly due to individual sensibilities to the respiratory depression as well as to other secondary effects produced in the organism, the knowledge of their content in blood and urine is of great importance.

The fact that sodium thiobarbitone exhibits a promoting action on the oxidation of pyrocatechol violet by hydrogen peroxide has encouraged us to attempt, on the basis of this effect, to develop a kinetic method for its determination.

EXPERIMENTAL

The reaction rate was followed photometrically on a colorimeter „Iskra" (Kranj, Yugoslavia) type MA 9501, equipped with a device for thermostating. The solution absorbance was measured each 30 s in the course of first four minutes from the onset of the reaction, in the presence of a blue filter (λ_{max} = 482 nm).

pH-Measurements were performed by means of a pH-meter „Radiometer" type PHM 4C.

All the solutions were prepared from analytical grade reagents and bidistilled water. Concentrations (kmol/m³) of stock solutions were as follows: pyrocatechol violet (Merck), 0.001;

Digitized by Google

hydrogen peroxide (Merck), 9.8; copper(II) sulphate (Merck), 0.01; sodium thiobarbitone (B.P.C.) 0.01. The borate buffer was made by mixing 0.1 kmol/m³ of sodium hydroxide (Merck) or 0.1 kmol/m³ of hydrochloric acid (Zorka).

The reaction was carried out at 25±0.1°, in the same way as in our previous papers[1,2].

RESULTS AND DISCUSSION

The rate of the oxidation of pyricatcechol violet by hydrogen peroxide increases linearly with the increase of sodium thiobarbitone concentration up to 8.0×10^{-6} kmol/m³, when it reaches its maximum (Fig. 2). Further increase of

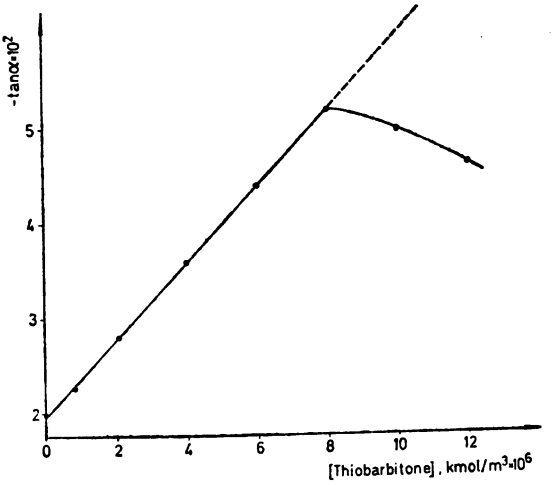


Fig. 2. Dependence of $-\tan\alpha$ on sodium thiobarbitone concentration in the oxidation of pyrocatechol violet by hydrogen peroxide in the presence of Cu(II) ions. Initial concentrations (kmol/m³): pyrocatechol violet, 3.2×10^{-5}; hydrogen peroxide, 0.78; borate buffer, 3.2×10^{-2} (pH 8.15); Cu(II), 2.0×10^{-6}.

sodium thiobarbitone concentration results in the decrease of the reaction rate. In view of the fact that the copper concentration in the solution is 2.0×10^{-6} kmol/m³, it follows that the reaction rate reaches its maximum when the molar ratio of copper to sodium thiobarbitone is 1:4. On this basis it might be assumed that the action of sodium thiobarbitone is due to the formation of a complex with copper, which exhibits a higher catalytic activity. Since the action of sodium thiobarbitone becomes negligible after about four minutes, it seems likely that a decomposition of the formed complex had taken place, and the reaction rate is affected by copper(II) only.

Since a linear dependence exists between the rate of pyrocatechol violet oxidation and the concentration of sodium thiobarbitone, for the concentration range given, kinetic investigations have afforded optimum conditions for the so-

Digitized by Google

dium thiobarbitone determination. They were the ones where the effect of sodium thiobarbitone on the indicator reaction was the most pronounced.

On the basis of the results obtained by kinetic investigations, the following kinetic expression is proposed for the catalytic oxidation of pyrocatechol violet by hydrogen peroxide, in the presence of copper(II) and sodium thiobarbitone, in borate buffer solution:

$$-\frac{dx}{dx}=k[\text{Cu(II)}][\text{Thiobarbitone}][H_2O_2][\text{Buffer}][H_3O^+]^{0.2}$$

This kinetic expression is valid for hydrogen peroxide concentrations (kmol/m³) below 0.78, of sodium thiobarbitone up to 8.0×10^{-6}, buffer concentrations up to 0.04, and in the pH region of 8 to 10.

The investigated indicator reaction was applied to a kinetic determination of sodium thiobarbitone under the following optimum experimental conditions: pyrocatechol violet, 3.2×10^{-5} kmol/m³; hydrogen peroxide, 0.78 kmol/m³; copper(II)

TABLE I. Kinetic determination of sodium thiobarbitone

Taken (kmol/m³ × 10⁶)	Found (kmol/m³ × 10⁶)	Number of determinations	Relative standard deviation (%)
2.00	1.96±0.14	7	7.1
5.00	5.05±0.20	7	4.0
8.00	7.81±0.08	7	1.0

sulphate, 2.0×10^{-6} kmol/m³, and borate buffer, 0.032 kmol/m³ (pH 8.15). Determinations were performed by the application of the differential form of the tangent method. The calibration graph used in these determinations is given by the expression $-\tan\alpha=4628\ C+0.0188$, where C denotes the sodium thiobarbitone concentration given in kmol/m³. The obtained results are given in Table I, which shows that sodium thiobarbitone can be determined in the concentration range of 2×10^{-6} to 8×10^{-6} kmol/m³ with relative errors between 7 and 1 per cent.

★

Acknowledgement. The authors acknowledge the financial support of the Research Fund of the S. R. of Serbia, Belgrade.

Digitized by Google

ИЗВОД

КИНЕТИЧКО ОДРЕЂИВАЊЕ УЛТРАМИКРО-КОЛИЧИНА НАТРИЈУМ-ТИОБАРБИТОНА

ГОРДАНА А. МИЛОВАНОВИЋ и МАРИЈА Ј. ПРОТОЛИПАЦ

Хемијски институт, Природно-математички факултет, Универзитет у Београду, 11001 Београд

Описана је кинетичка метода за одређивање ултрамикро-количина натријум-тиобарбитона. Промоторско дејство натријум-тиобарбитона на оксидацију пирокатехин-љубичастог водоник-пероксидом, катализирану бакром(II), искоришћено је за његово одређивање у концентрацијама од 2.10^{-6} до $8 . 10^{-6}$ kmol/m^3, са релативним стандардним одступањем до 7%. На основу кинетичких испитивања утврђени су оптимални експериментални услови за ова одређивања и постављен је кинетички израз за оксидацију пирокатехин-љубичастог водоник-пероксидом, у присуству бакра(II) и натријум-тиобарбитона.

(Примљено 30. септембра 1981)

REFERENCES

1. T. J. Janjić, G. A. Milovanović, *Anal. Chem.*, **45**, 390 (1973)
2. G. A. Milovanović, T. J. Janjić, S. Petrović, G. Kuzmanović, *Microchem. J.*, **25**, 380 (1980)
3. A. E. Martell, *Pure Appl. Chem.*, **17**, 129 (1968)
4. V. V. Eswara Dutt, H. A. Mottola, *Ibid.*, **46**, 1090 (1974).

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (11) 691—695 (1981)

615.778:543.253

GHDB-787

Original scientific paper

INDIREKTE POLAROGRAPHISCHE ANALYSE VON SULFONAMIDEN

VERA M. ZORIĆ, BRANISLAVA S. STANKOVIĆ und MILORAD A. DUGANDŽIĆ

Institut für analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät, Universität in Belgrad, Dr Subotića 8, YU-11000 *Belgrad*

(Zugegangen am 25 Juni 1981)

Zur Untersuchung von Sulfonamiden wurde die indirekte polarographische Methode verwendet. Die Methode beruht auf der Umwandlung von Sulfonamiden durch Einwirkung von Natriumnitrit in saurem Medium, wodurch Diazoniumsalze enstehen, die an der Quecksilbertropfelektrode reduziert werden. Die polarographische Wellen sind leicht meßbar und wohl definiert, was eine Möglichkeit zur Bestimmung von Sulfonamiden in Mikromengen bietet.

Einige Sulfonamide wurden von Heyrovský[1] oszillographisch bestimmt. Voorchies und Adams[2] bestimmten Sulfonamiden mittels der Anordenwelle, die an der rotierenden Platinelektrode erhalten wurde. Aber auf diese Weise gelang diesen Autoren nur drei Sulfonamide zu bestimmen.

Weitere Forschungen von Sulfonamiden machten Uno und Okasaki[3] mittels der Kathodepolarographie, wozu sie die Wasser-Dioxan-Mischung sowie quartäre Ammoniumverbindungen als Grundelektrolyten benutzten. In diesen Grundelektrolyten gelang es ihnen polarographische Wellen für einige Sulfonamide zu bekommen, aber nur bei einem ausgeprägten negativen Potentioanl (mehr negativ als −1 V). Foog und Ahmed[4] untersuchten polarographische Azofarbstoffe der entsprechenden Sulfonamiden und bestimmten die Sulfonamide mit Hilfe der differenzialen „pulse"-Polarographie.

Vertyulina u. A. [5] bestimmten die Halbwellenpotentiale für fünf Sulfonamide. Um diese Sulfonamide quantitativ bestimmen zu können, mußten sie für einzelne Sulfonamide eine größere Zahl von Grundelektrolyten auf verschiedenen pH-Werten verwenden.

Die direkte Kathode- und Anodepolarographie hat in der Bestimmung von Sulfonamiden seinen echten Platz nicht eingenommen, infolge einer ganzen Reihe von Nachteilen und deswegen wurde in dieser Arbeit die indirekte Polarographie angewandt, um optimale Bedingungen für ein einheitliches Verfahren zu finden, das die Bestimmung einer größeren Zahl von Sulfonamiden ermöglicht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparate. Die polarographische Kurven sind durch ein „Cambridge Pen Recording Polarograph" aufgenommen. Als Referenz-elektrode wurde die gesättigte Kalomelelektrode verwendet, die folgende Eigenschaften hatte: $h_{korr} = 64$ cm; $t = 2{,}7$ s; $m = 3{,}38$ mg s^{-1} in 0,1 mol/dm^{-3} KCl und angewandten −1,0 V.

Digitized by Google

Die pH-Werte wurden am „PHM 62 Standard pH Meter Radiometer" gemessen. Das Potential der Glaselektrode (Radiometer G 2040 C) wurde mit Bezug auf die Kalomelelektrode (Radiometer K 4040) gemessen. Das Eichen wurde mit dem Standardpuffer pH=4,01±0,01 bei 25° ausgeführt.

Reagenzien. Natriumnitrit $5 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}; Schwefelsäure 10^{-2} mol dm^{-3}, Natriumacetat 2 mol dm^{-3}; Sulfonamide 10^{-3} mol dm^{-3}.

Verfahren. In ein polarographisches Gefäßchen wird 0,5 bis 5,0 ml Sulfonamidlösung $5 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} eingetragen, wozu man 2 ml Natriumnitritlösung $5 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} und so viel Schwefelsäure 10^{-2} mol dm^{-3} zufügt bis das gesamte Volumen 9 ml beträgt. Durch diese Lösung wird ein Stickstoffstrom im Laufe von 20 Min. durchgeführt, der vorher durch eine gesättigte Pyrogallollösung in 20% KOH gereinigt wurde. Nach der Zugabe von 2 ml 2 mol dm^{-3} Natriumacetat und zusätzlicher Stickstoffeinführung im Laufe von 2–3 Min. wird die Aufnahme der polarographischen Kurve gemacht.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Literaturangaben zeigen daß die direkte Kathode- und Anodepolarographie keine befriedigende Ergebnisse in der Sulfonamidanalyse gab, so daß die Bemühungen, die versuchen das Sulfonamidmolekül sekundär polarographisch aktiv zu machen, ganz berechtigt sind.

In dieser Arbeit benutzten wir die Möglichkeit das Sulfonamidmolekül durch Einführen einer neuen polarographisch aktiven Gruppe zu transformieren und so die sekundär polarographisch aktive Verbindung zu bestimmen.

Man wirkte mit Natriumnitrit in saurem Medium auf die aromatische Aminogruppe in folgenden Sulfonamiden: Sulfamethoxypyridazin, Natriumsulfadiazin, Natriumsulfamerazin, Sulfadimethoxin, Sulfafurazol und Sulfaguanidin. Das entstehende Diazoniumsalz bestimmten wir polarographisch.

Das unveränderte Sulfonamidmolekül gab auseinandergestreckte und schlecht gebildete polarographische Wellen, bei einem recht ausgeprägten negativen Potential (Abb. 1), während man durch das Diazotieren qualitativ ganz andere Wellen erhaltet, die gut formiert und leicht meßbar sind (Abb. 2). Die Möglichkeit solche

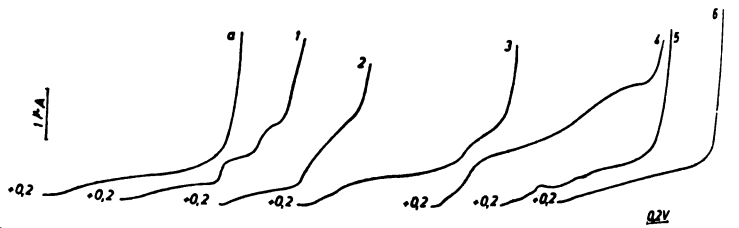


Abb. 1. Polarographische Kurven von Sulfonamiden. a) Grundelektrolyt. b) Sulfonamidkonzentration, mol dm^{-3}: 1. Sulfamethoxypyridazin, $1{,}11 \cdot 10^{-4}$; 2. Natriumsulfadiazin, $1{,}94 \cdot 10^{-4}$; 3. Natriumsulfamerazin, $8{,}33 \cdot 10^{-4}$; 4. Sulfadimethoxin, $1{,}11 \cdot 10^{-4}$; 5. Sulfafurazol, $2{,}22 \cdot 10^{-4}$; 6. Sulfaguanidin, $2{,}22 \cdot 10^{-4}$.

gut gebildete Wellen zu erhalten, wurde durch die Wahl des Grundelektrolyten, der Natriumnitritskonzentration und von der Wahl einer Substanz mit einem Puffereffekt diktiert[6].

Digitized by Google

Die erhaltene Wellen werden stets genau nach 20 Min. aufgenommen, obgleich die geprüfte Wellen bei Raumtemperatur, eine zeitabhängliche Stabilität zeigten. Durch die Diazotierung entstehen Diazoniumsalze, die bei einem mehr positiven Potential als Sulfonamide selbst, reduziert werden.

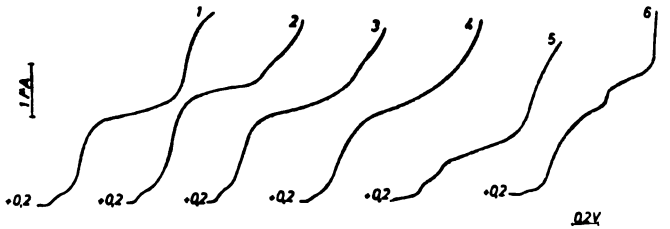


Abb. 2. Polarographische Kurven der Diazoniumsalzen die nach dem vorgeschlagenem Verfahren aus folgenden Sulfonamiden erhalten wurden: 1. Sulfamethoxypyridazin; 2. Natriumsulfadiazin; 3. Natriumsulfamerazin; 4. Sulfadimethoxin; 5. Sulfafurazol; 6. Sulfaguanidin. Die Lösungskonzentrationen wie in Abb. 1.

Es ist bemerkenswert, daß die Diazoniumverbindungen bei einem sehr nahen Potential (Tab. I) reduziert werden, woraus man annehmen kann, daß es sich um eine Reduktion von gleichartigen Verbindungen handelt. Es wurde festge-

TABELLE I. Die Halbwellenpotentiale der entstandenen Diazoniumsalze von entsprechenden Sulfonamiden

Sulfonamid	I $-E_{1/2}$	II $-E_{1/2}$
Sulfamethoxypyridazin	0,09	–
Natriumsulfadiazin	0,1	–
Natriumsulfamerazin	0,08	–
Sulfadimethoxin	0,1	–
Sulfafurazol	0,08	0,2
Sulfaguanidin	0,1	0,52

stellt, daß sich die Halbwellenpotentiale nicht ändern, falls man die Lösungskonzentration von Sulfonamiden verändert, Unterschiede die in der Form und der Wellenzahl bestehen, sind wahrscheinlich eine Folge des Einflusses des restlichen Teils der Sulfonamidmolekel.

Die polarographische Kurve wird durch mehrere Wellen in Abhängigkeit vom Sulfonamidentyp charakterisiert. Die letzte Welle, die bei allen Sulfonamiden nicht erscheint und die sich am ausgeprägt negativem Potential befindet, berücksichtigten wir nicht. Bei manchen Sulfonamiden betrachteten wir nur eine Welle i_1 (Natriumsulfadiazin, Sulfamethoxypyridazin, Natriumsulfamerazin, Sulfadimethoxin), während wir bei anderen zwei Wellen i_1+i_2 bzw. Gesamthöhe betrachteten, aber in demselben Potentialintervall (Sulfafurazol). Ausnahmeweise beim Sulfaguanidin betrachteten wir die Summe von zwei Wellen i_1+i_2 in einem Potentialintervall von 0 bis $-0{,}6$ V.

Digitized by Google

Die Abhängigkeit $i_d = f(c)$ für untersuchte Sulfonamide wird in Abb. 3 dargestellt. Wie man sieht, besteht eine lineare Abhängigkeit der Höhe der polarographischen Welle von der Sulfonamidskonzentration im Bereich von $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}.

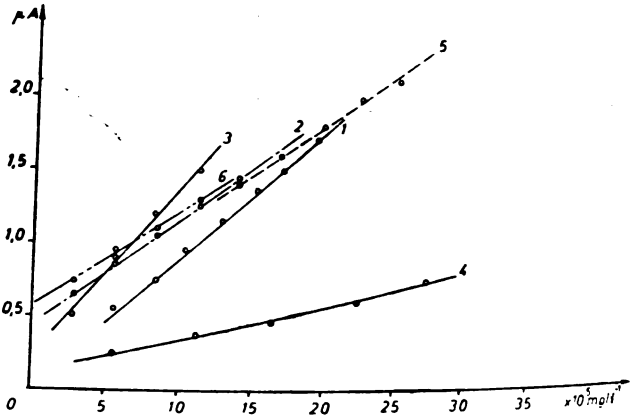


Abb. 3. Kalibrierkurven: 1. Sulfamethoxypyridazin; 2. Natriumsulfadiazin; 3. Natriumsulfamerazin; 4. Sulfadimethoxin; 5. Sulfafurazol; 6. Sulfaguanidin.

Auf Grund dieser Untersuchung wurde ein einheitliches Verfahren zur Bestimmung einer größeren Zahl von Sulfonamiden in demselben Grundelektrolyt und bei demselben pH-Wert vorgeschlagen, was bisher nicht möglich war.

ИЗВОД

ИНДИРЕКТНА ПОЛАРОГРАФСКА АНАЛИЗА СУЛФОНАМИДА

ВЕРА М. ЗОРИЋ, БРАНИСЛАВА С. СТАНКОВИЋ и МИЛОРАД А. ДУГАНЏИЋ

Завод за аналитичку хемију Фармацеутског факултета, Др Суботића 8, 11000 *Београд*

Примењена је индиректна поларографска метода за испитивање сулфонамида. Ова метода се заснива на трансформацији молекула сулфонамида дејством натријум-нитрита у киселој средини, при чему настају диазонијум-једињења, која се редукују на капајућој живиној електроди у једном или два ступња. Поларографски таласи су лако мерљиви и добро дефинисани и пружају могућност одређивања сулфонамида у микро-количинама.

(Примљено 25. јуна 1981)

Digitized by Google

LITERATURVERZEICHNIS

1. J. Heyrovský, *Anal. Chim. Acta*, **12**, 600 (1955)

2. J. Voorhies, R. Adams, *Anal. Chem.*, **30**, 347 (1958)

3. T. Ono, Y. Okazaki, *J. Pharm. Soc. Japan*, **81**, 1292 (1961)

4. A. Foog, Y. Abmed, *Anal. Chem., Acta*, **70**, 241 – 244 (1974)

5. L. Vertyulina, J. Korshunov, N. Lobachevskii, *Chem. Sci. Res. Inst. Gorkii* [*Chem. Abstr.*, **59**, 4793 [1963)]

6. B. Stanković, M. Dugandžić, V. Zorić, *Arh. Farm., Beograd*, **27**, 173 (1977).

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (11) 697—701 (1981)

GHDB-788

669.7.018:620.18

Original scientific paper

КВАНТИТАТИВНА МЕТАЛОГРАФСКА АНАЛИЗА СЕКУНДАРНИХ ФАЗА У СТРУКТУРИ ЛЕГУРА AlZnMgCu

ЗОРИЦА М. ЦВИЈОВИЋ и ДРАГИЊА В. МИХАЈЛОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, п. пр. 494, 11001 Београд

(Примљено 16. децембра 1980)

Запремински удео нсравнотежних и нерастворних фаза у структури легура типа AlZnMgCu одређен је методом квантитативне металографије. На основу резултата изведен је закључак о расподели легирајућих елемената и искоришћењу њиховог потенцијала.

У индустријским легурама типа AlZnMgCu јављају се грубе честице секундарних интерметалних фаза, које потичу из ингота, настају при кристализацији и могу бити неравнотежне или нерастворне. Преглед литературе о фазном саставу ових легура у условима равнотежног и неравнотежног очвршћавања дат је у раду 1. На основу испитивања серије легура са различитим садржајем основних (Zn, Mg, Cu), додатних легирајућих елемената (Mn, Cr) и различитог степена чистоће (Fe, Si) у раду 2 су изложени подаци о квалитативној идентификацији фаза у овим легурама. Резултати се заснивају на металографској анализи и квалитативној анализи на електронској микросонди.

У овом раду су приказани резултати квантитативне металографске анализе истих структура. Циљ је био да се приближније одреди расподела легирајућих елемената у структури.

ПОДАЦИ О ЕКСПЕРИМЕНТУ

Подаци о хемијском саставу испитиваних легура дати су у таблици I. Начин израде легура и принципи избора за фазну анализу дати су у раду 2. Легуре L1, L2 и L3 су лабораторијске израде, брзине хлађења при кристализацији 50°/s. Легуре L4, L5 и L6 су индустријске израде, брзине хлађења у просеку 8°/s.

За квантитативну металографску анализу коришћени су реагенси који су обезбеђивали најбољи контраст обојења фаза [2,3]. Иако се ради о релативно грубим честицама, потешкоће у селективном обојењу нису потпуно отклоњене. За даље повећање сигурности у раздвајању фаза може се очекивати допринос од систематског испитивања ефекта колор-нагризања и дефинисања зависности: боја фазе за одређене услове нагризања — хемијски састав фазе одређен анализом на микросонди.

Digitized by Google

ТАБЛИЦА I TABLE

Хемијски састав легура (%)
Chemical composition of alloys (%)

Ознака легуре Alloy	Zn	Mg	Zn — Mg	Cu	Mn	Cr	Fe	Si	Zr*
L1	6,45	2,45	2,6	1,5	—	—	0,008	0,008	0,12
L2	6,45	2,45	2,6	1,5	0,11	0,13	0,001	0,008	0,12
L3	6,42	2,20	2,9	1,7	—	—	0,45	0,17	-
L4	5,80	2,15	2,5	1,4	0,24	0,23	0,26	0,11	0,15
L5	7,15	3,15	2,2	1,5	0,23	0,22	0,25	0,11	0,15
L6	8,30	3,40	2,5	1,5	0,23	0,23	0,25	0,11	0,15

* Номинални састав — Nominal composition.

Количина фаза одређена је мерењем запреминског удела методом бројања тачака[4]. Коришћена је квадратна мрежа са 121 чворном тачком. Квантитативна анализа је изведена при повећању ×450 и ×850 да би се упоредили резултати добивени у једном случају на већем видном пољу, а другом при бољем раздвајању. Израчунате вредности представљају резултат бројања 2000—4000 тачака. Примењени поступак мануелног испитивања има у овом случају предност пред аутоматским јер се поузданије раздвајају фазе у врло сложеној, вишефазној структури. Међутим недостатак му је дуго трајање и заморност, због чега се ограничава на минимални потребни број тачака, што није без утицаја на тачност анализе.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Резултати квалитативне и квантитативне анализе структуре испитиваних легура приказани су у таблици II. У вези са резултатима мерења запреминског удела треба напоменути следеће.

Сви подаци у таблици се односе на бројање самих фаза, изузев за неравнотежни еутектикум E_1 у легурама L1, L2 и L3, који је дефинисан као $Al_{čr}+Al(ZnMgCu)$, а претпоставља се да је састава $Al_{čr}+MgZn_2+Zn_3Mg_3Al$ или само двојни са једном од ових фаза. Обе фазе растварају бакар. Код овог еутектикума један део, изузетно фине дисперзије, морао је бити мерен као еутектички микроконституент у целини, значи у измерени запремински удео улази и $Al_{čr}$ из еутектикума. По правилу то је мали део и по нашем мишљењу не уноси битну грешку, али га не треба занемарити.

Нерастворне фазе, посебно оне које се јављају у мањој количини и финој дисперзији није било лако, при повећању погодном за бројање, потпуно раздвојити. Мерења су ипак изведена са детаљнијим груписањем фаза по врстама него што је то дато у таблици II. Међутим, с обзиром на све потешкоће у идентификацији фаза, за сада нисмо потпуно сигурни у овако добивене појединачне резултате. Подаци о укупном уделу нерастворних фаза су поуздани, а како и они убедљиво показују расподелу елемената, задржавамо за сада овај начин приказивања.

За одређивање удела појединих елемената у присутним фазама и проверу података добивених квантитативном анализом користили смо зависност запреминског удела фаза и хемијског састава легуре дефинисану једначинама[4]:

$$G_F = \frac{d_F \cdot V_F}{d_L} \cdot 100 \quad \text{и} \quad F_F = \frac{X_L}{X_F} \cdot 100$$

Digitized by Google

ТАБЛИЦА II TABLE

Запремински удео (V%) секундарних фаза
Volume fraction (V%) of secondary phases particles

Легуре — Alloys					
L1	L2	L3	L4	L5	L6
Неравнотежне (растворне) фазе *Nonequlibrium (soluble) phases*					
$E_1-Al_{čr}+Al$-(Zn,Mg,Cr) 3,53%	E_1 3,66%	E_1 0,165%	$MgZn_2$ 0,162%	$MgZn_2$ 0,27%	$MgZn_2$ 0,70%
$E_2-Al_{čr}+CuAl_2+$ $+CuMgAl_2$ θ	E_2 θ	E_2-CuAl_2- $-0,272$ $CuMgAl_2$ $-2,318$ 2,59%	—	—	—
		Mg_2Si −0,27%	$Mg_2Si-0,145\%$	$Mg_2Si-0,35\%$	$Mg_2Si-0,33\%$
3,53%	3,66%	3,03%	0,307	0,620	1,03%
Нерастворне фазе — Insoluble phases					
θ	θ	$FeAl_3$ Fe_2SiAl_8	већи део $FeAl_3+$ (Fe, Mn, Cr, Cu) Al_6+ (Cu, Fe, Mn)-Al_6+ мањи део: $Cr_2Mg_2Al_{18}$ $(Fe,Mn)_2SiAl_{12}$	$FeAl_3+$ (Fe, Mn, Cr, Cu) Al_6+ (Cu, Fe, Mn)-Al_6+ врло мало (Cr, Fe) Al_7+ $(FeMn_3)SiAl_{12}$	$FeAl_3+$ (Fe, Mn, Cr, Cu) Al_6+ (Cu, Fe, Mn)-Al_6+ (Cr, Fe) Al_7+ $Cu_2Mg_8Si\,Al_5$
		0,21%	0,736%	0,950%	0,930%

где је: G_F — масени удео фазе, V_F — запремински удео фазе, d_F — густина фазе, d_L — густина легуре, X_F — масени % било ког елемента у фази и X_L — масени % истог елемента у легури. При оцени степена тачности прорачуна треба узети у обзир следеће чињенице. Густина легуре, узета као $d_L=2,75$ g/cm³ је вредност из литературе[5]. За неке фазе d_F није у литератури дефинисана, а по правилу не обухвата присуство додатног раствореног елемента у основној фази.

Узимајући све наведено у обзир, на основу података из таблице II могу се израчунати или тачније сагледати следећеи подаци.

— Неравнотежни, потенцијално растворни, еутектикум у легурама L1 и L2 везује приближно 46—58% од укупно расположиве количине цинка (зависно да ли се рачуна као $MgZn_2$ или Zn_3Mg_3Al) и око 50% од укупно расположиве количине магнезијума. Остатак је у $Al_{čr}$. Овај податак указује на значај хомогенизације за повећање искоришћења легирајућег потенцијала за случај када услови хлађења проузрокују наведену количину неравнотежне

Digitized by Google

фазе. Количину бакра у овом сутектикуму за сада нисмо могли одредити, јер не располажемо потребним подацима.

— У легури L3 фазе богате бакром, издвојене у сутектикуму E_2, везују целокупну количину бакра. Магнезијум издвојен у Mg_2Si и $CuMgAl_2$ фази представља приближно 5% од укупно расположивог магнезијума. Ако се претпостави да се у $Al_{čr}$ задржава иста количина магнезијума као код L1 и L2 легуре онда то објашњава изразито смањење количине сутектикума E_1. Остаје међутим, отворено питање, шта је са расподелом цинка у овом случају. Анализа нерастворних фаза у легури L3 не задовољава. Запремински удео ових фаза, рачунат било на $FeAl_3$ било на Al_3Cu_2Fe за 0,45%Fe у легури морао би бити око 0,8%, а не 0,21%. Или није била тачна хемијска анализа легуре или је при бројању учињена грешка што би могло бити само последица нехомогене расподеле фазе у структури, јер је металографски врло добро идентификована.

— У индустријским легурама L4, L5 и L6 удео неравнотежне фазе је мањи због споријег хлађења, тако да се цинк везује око 4—11% од укупног садржаја у легури. Магнезијум се такође везује у количини до 5% од укупно расположивог, рачунајући и учешће у Mg_2Si. С обзиром да су фазе лако растворне, бар $MgZn_2$, везивање ових елемената није проблем. Уколико се не растворе, штетнији су очигледно због тога што повећавају општи удео секундарних честица што код високолегираних легура није занемарљива количина.

Код ових легура је посебно значајна анализа нечистоћа. С обзиром на сложеност састава испитаних фаза за сада можемо констатовати само следеће. Силицијум је на основу прорачуна највећим делом или потпуно везан у Mg_2Si. Према томе, као нечистоћа остају претежно или само атоми железа. Ако би се везивало само железо, например у $FeAl_3$, за 0,25%Fe у легури одговарало би 0,44% запреминска удела $FeAl_3$. Измерени запремински удео нерастворних фаза је међутим, у просеку двоструко већи. С обзиром да се, према квалитативној анализи, уграђују елементи густине блиске или веће од густине железа може се очекивати сличан утицај на пораст запреминског удела. Другим речима, овај део легирајућих елемената (Cu, Mn, Cr) губи корисно дејство и доприноси слабљењу механичких особина преко секундарних честица. За стварну оцену утицаја сваког елемента појединачно потребан је даљи рад на поузданом раздвајању фаза, идентификацији тачног састава и велики број мерења ради статистике резултата.

*

Аутори се захваљују Републичкој заједници науке СР Србије која је омогућила реализацију овог рада.

Digitized by Google

SUMMARY

QUANTITATIVE METALLOGRAPHY OF SECONDARY PHASES IN THE MICROSTRUCTURE OF AlZnMgCu ALLOYS

ZORICA M. CVIJOVIĆ and DRAGINJA V. MIŇAJLOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, YK-11001 *Belgrade*

The volume fraction of nonequilibrium and insoluble secondary phase particles in the microstructure of AlZnMgCu alloys was measured by quantitative metallography. The distribution of the alloying elements and the alloying efficiency is discussed.

(Received 16 December 1980)

ЛИТЕРАТУРА

1. З. М. Цвијовић, *Магистарска тезa*, Технолошко-металуршки факултет, Београд 1980

2. З. М. Цвијовић и Д. М. Михајловић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **46**, 113 (1981)

3. З. М. Цвијовић и Д. Михајловић, необјављени резултати

4. Ц. А. Салтыков, „*Стереометрическая металлография*", Москва 1970, стр. 130

5. M. Van Lancker, „*Metallurgy of Aluminium Alloys*", Chapman and Hall, London 1967

Digitized by Google

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (11) 703—708 (1981)

GHDB-789

669.15-194.3:621.785.797

Original scientific paper

КИНЕТИКА ПРОЦЕСА СТАРЕЊА MARAGING ЧЕЛИКА ТИПА Fe-Ni-Co-Mo-Ti

БИЉАНА М. АНЂЕЛИЋ, НАДА М. НОВОВИЋ-СИМОВИЋ и НАДА П. ВИДОЈЕВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, п. пр. 494, 11001 *Београд*

(Примљено 24. септембра 1981)

Кинетика процеса старења maraging челика одабраног састава праћена је у температурном интервалу од 450 до 600° користећи дилатометријску методу и мерење тврдоће. Из добијених дилатометријских кривих уочава се контракција дилатометријских епрувета на свим температурама третирања, а као последица старења у мартензиту, односно процеса старења и обрнуте $\alpha \rightarrow \gamma$ трансформације, када су у питању више температуре третирања. Уочени прираштај контракције са временом старења зависи од температуре, а највећи је у првим моментима третирања. У сагласности са процесима који се одигравају на појединим температурама старења, ток промене тврдоће испитиваног челика са временом третирања у температурном подручју од 500—600° приказују криве са максимумом, док на нижим температурама третирања промена тврдоће показује непрекидан пораст са временом старења. Израчунате вредности енергије активације процеса старења испитиваног челика показују зависност од нивоа постигнуте тврдоће.

Досадашња испитивања указују на сложен карактер процеса који се одигравају при старењу maraging челика. Према мишљењу многих аутора[1–4], рани стадијум разлагања пресићеног чврстог раствора у челицима овог типа праћен је брзом прерасподелом атома легирајућих елемената (Mo, Ti, Al) у поље еластичних напрезања око дислокација, при чему долази до образовања накупина и сређивања структуре на крајња растојања. Ове појаве иницирају издвајање високодисперзних равномерно распоређених метастабилних интерметалних фаза на следећој етапи процеса старења, која се одиграва на вишим температурама или при дужим временима. Имајући у виду велики степен несавршености кристалне решетке мартензита, количински удео и дисперзност фаза на почетним стадијумима старења, доста је отежана идентификација ових фаза, тј. једнозначно одређивање њихове природе и састава. На основу литературних података, који су из поменутог разлога често противуречни, при старењу челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа у температурном интервалу од 400 до 550° долази до издвајања игличастих честица Ni_3Ti фазе са хексагоналном решетком[5–7] или пак комплексно легиране фазе истог типа $(Ni,Fe,Co)_3(Ti,Mo)$ [8]. Постоје подаци да се на температурама старења вишим од 500°, из мартензита издвајају и равноосне честице интерметалне фазе Fe_2Mo типа, највероватнијег састава $(Fe,Ni,Co)_2Mo$, са структуром фазе Лавеса[5–8].

Доводећи у везу структуру и особине maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа треба рећи да појава талога, који је у раним стадијумима процеса старења кохерентан са основом, условљава максимални ниво карактеристика чврстоће

Digitized by Google

челика, најчешће после старења на 450—500°. Даљи пораст температуре старења праћен је омекшавањем челика услед прекида кохерентности талога и основе и раста честица талога. На довољно високој температури старења омекшавању челика доприносе делимично растварање талога, као и образовање γ-фазе због појаве обрнуте α→γ трансформације[3].

Настављајући испитивања на maraging челику Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа[4] у овом раду праћена је кинетика процеса старења на температурама од 450—600° коришћењем дилатометријске методе и мерењем тврдоће.

МАТЕРИЈАЛ, ТЕРМИЧКА ОБРАДА И ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ТЕХНИКА

За испитивања је коришћен maraging челик следећег састава:* C-0,008%; Si-0,09%; Mn-0,02%; P-0,002%; S-0,009%; Al-0,10%; Mo-4,68%; Ni-17,77%; Co-7,28%; Ti-0,51%.

Дилатометријске епрувете (Ø 3,4×50 mm) и узорци (Ø 20×8 mm и Ø 20×2 mm) за одређивање тврдоће испитиваног челика каљени су са 820°/30 min на ваздуху, а затим старени на температурама од 450—600° у времену од 60 min — дилатометријске епрувете, односно од 2 min до 24 часа — узорци. Хлађење после изотермалног третирања у растопу олова односно соли, изведено је на ваздуху.

Праћење процеса старења испитиваног челика дилатометријским путем изведено је помоћу Leitz-овог дилатометра; дилатометријске криве су снимане при повећању од 200× уз употребу временске касете.

Тврдоћа термички обрађених узорака одређена је Викерсовом методом.

На узорцима испитиваног челика који су изотермално третирани у току 60 минута на температурама 550, 580 и 600° рендгенским путем одређена је количина заосталог аустенита. При томе је употребљена Mo-антикатода, а количина заосталог аустенита израчуната је на бази комбинација (200) и (211) линија дифракције мартензита и (200), (220) и (311) линија дифракције аустенита.

РЕЗУЛТАТИ ИСПИТИВАЊА И ДИСКУСИЈА

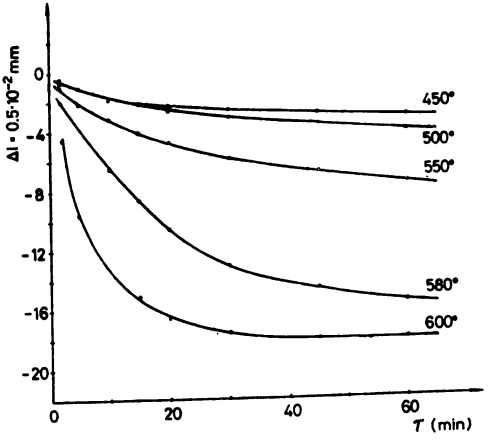
На слици 1 приказан је ток промене дужине дилатометријских епрувета у функцији времена старења на различитим температурама у подручју од 450—600°. Анализа добијених резултата показује да је процес старења у мартензиту испитиваног челика, у температурном интервалу од 450—550° праћен релативно малим запреминским променама (контракција), а да се са порастом температуре третирања до 600° контракција дилатометријских епрувета осетно повећава. Такође се може запазити да је прираштај контракције дилатометријских епрувета у свим случајевима највећи у првим моментима старења.

Нагли пораст контракције дилатометријских епрувета када су у питању више температуре третирања (580 и 600°) последица је интензивнијег одигравања процеса старења, а пре свега појаве обрнуте α→γ трансформације. Када је реч о обрнутој α→γ трансформацији познато је да се захваљујући дифузионој прерасподели атома легирајућих елемената (посебно никла и кобалта), на нижим температурама двофазног (α+γ) — подручја искључиво ствара феромагнетни, стабилни аустенит обогаћен никлом[10]. Подаци рендген-

* Овај челик нам је ставио на располагање Војно-технички институт у Београду, на чему му се захваљујемо.

Digitized by Google

...ског испитивања показују да је после старења у току 60 минута на 550, 580 ...и 600° у структури испитиваног челика присутно 5, 27, односно 43% заосталог ...аустенита.

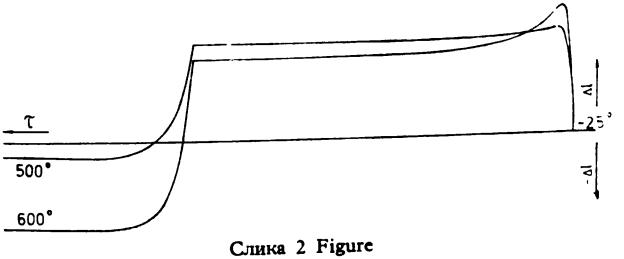


Слика 1 Figure

Промена дужине дилатометријских епрувета у току старења maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа на различитим температурама

Length change of dilatometric specimens during ageing of the maraging steel of the Fe-Ni-Co-Mo-Ti type at different temperatures

У вези са временском зависношћу промене дужине дилатометријских епрувета треба истаћи да повећана контракција дилатометријских епрувета у првим моментима третирања указује на велику брзину одигравања процеса старења и образовања аустенита у почетним стадијумима старења. Ово посебно долази до изражаја на вишим температурама старења, када се већ у току загревања дилатометријских епрувета до температуре старења региструје јасно изражена контракција, слика 2.



Слика 2 Figure

Дилатометријске криве maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа регистроване при старењу у току 1 часа (Прекид на кривој означава моменат достизања температуре старења)

Dilatometric curves of the maraging steel of the Fe-Ni-Co-Mo-Ti type, recorded during one hour ageing. (The break on the curve represents the moment of reaching of the ageing temperature)

Што се тиче укупних дужинских промена дилатометријских епрувета, уочених после хлађења да собне температуре, може се рећи да су оне у сагласности са дужинским променама које прате процесе који се одигравају у испи-

Digitized by Google

тиваном челику на температури старења. Тако се из података датих у таблици I види да, сличну промени дужине дилатометријских епрувета на собној температури старења, сл. 1, и укупне дужинске промене нагло расту при преласку са 550° на више температуре старења.

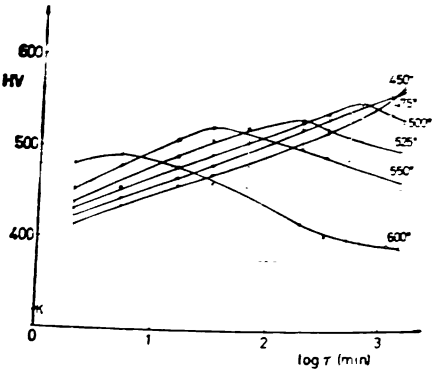
ТАБЛИЦА I TABLE

Зависност укупне дужинске промене, Δl_u, maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа од температуре старења (време старења 1 h)

Dependence of the total length change, Δl_u, of maraging steel of the Fe-Ni-Co-Mo-Ti type on ageing temperature (ageing time 1 h)

Температура Temperature °C	450	500	550	580	600
$\Delta l_u \cdot 10^{-2}$ mm	1,2	2,3	4,4	11,8	17,8

На слици 3 приказана је зависност тврдоће испитиваног челика од времена старења у температурном подручју од 450 до 600°. Анализирајући вредности тврдоће испитиваног челика, постигнуте током изотермалног старења у целокупном посматраном температурном интервалу, запажа се да ове



Слика 3 Figure

Зависност тврдоће maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа од времена старења у температурном подручју од 450 – 600°

Dependence of the hardness of maraging steel of the Fe-Ni-Co-Mo-Ti type on the ageing time in the temperature range from 450 to 600

пролазе кроз максимум при третирању на 500, 525, 550 и 600°, док при старењу на 450 и 475° показују непрекидан пораст са временом старења. Обзиром на дифузиони карактер процеса старења, постигнуте максималне вредности тврдоће померају се ка краћим временима са порастом температуре старења, а због ограничености времена старења на 24 часа, пуни ефекат ојачавања не постиже се на температурама 450 и 475°. Вероватно је да је промена кинетике процеса разлог смањивању максималне вредности тврдоће са порастом температуре третирања. На основу постигнутих резултата може се закључити да је уочена промена тврдоће испитиваног челика у функцији температуре и времена третирања у доброј сагласности са протицањем одређених стадијума процеса старења и појавом $\alpha \rightarrow \gamma$ трансформације, како је то у уводном делу изложено. При томе је сигурно да су велика брзина ојачавања испитиваног челика у првим моментима третирања (у исто време запажа се повећана кон-

Digitized by Google

тракција дилатометријских епрувета), као и релативно мала разлика у брзини ојачавања на различитим температурама старења (450—550°) условљене постојањем великог броја грешака у мартензиту који подлеже старењу.

Користећи добијене резултате који се односе на испитивање тврдоће проверена је у литератури [4,11] дата кинетичка једначина процеса старења maraging челика која гласи

$$H_\tau - H_0 = k\,\tau^n$$

где је: H_τ — тврдоћа коју челик постиже после одређеног времена старења, H_0 — тврдоћа челика у закаљеном стању, τ — време старења у минутима, k — константа и n — временска константа. При томе се показало да се вредности постигнуте тврдоће сасвим добро уклапају у предложену зависност. Истовремено је преко нагиба кинетичких кривих одређена временска константа (n) чија средња вредност за рани стадијум старења износи 0,19, а што је у сагласности са литературним подацима[11]. Треба нагласити да временска константа у посматраном случају представља коефицијент ојачавања испитиваног челика.

На основу постигнутих вредности тврдоће у температурно-временским условима за које се претпоставља да не доводе до појаве $\alpha \rightarrow \gamma$ трансформације одређена је енергија активације процеса старења испитиваног челика. Израчунате вредности енергије активације потврдиле су њену зависност од нивоа постигнуте тврдоће[11]. Тако, нивоу тврдоће од 470 HV одговара енергија активације од 105 kJ/mol, а нивоу тврдоће од 500 HV енергија активације од 138 kJ/mol. Ниске вредности енергије активације процеса старења maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа указују на битну улогу велике густине дислокација и других грешака присутних у мартензитној основи на дифузионе процесе одговорне за разлагање чврстог раствора, односно издвајање интерметалних фаза.

На основу постигнутих резултата може се сумирати следеће:

— Дилатометријска метода, која је коришћена у овом раду, показала се веома погодном не само за праћење кинетике процеса старења испитиваног челика, већ и за уочавање појаве обрнуте $\alpha \rightarrow \gamma$ трансформације.

— Старење испитиваног челика на температурама уобичајеним за тај тип челика (450—500°) повезано је са малим запреминским променама, што је од великог практичног значаја. Подаци добијени на бази дилатометријских испитивања показују са којим се запреминским променама мора рачунати при старењу испитиваног челика на вишим температурама, које треба да обезбеди присуство извесне количине аустенита у структури челика, а тиме и његову повећану жилавост.

— Ток промене тврдоће испитиваног челика у зависности од времена за различите температуре старења добро одражава природу различитих стадијума процеса старења. Констатована зависност енергије активације процеса старења испитиваног челика од нивоа постигнуте тврдоће указује на велику сложеност овога процеса, па не пружа могућност да се са сигурношћу одреди процес који контролише одигравање одређене трансформације.

Digitized by Google

— На основу добијених резултата могу се за сваки случај одабрати најпогоднији температурно-временски услови старења који обезбеђују постизање захтеваног нивоа тврдоће, а преко овога и других механичких и технолошких особина, значајних за практичну примену испитиваног челика.

SUMMARY

KINETICS OF THE AGEING PROCESS OF MARAGING STEEL OF THE Fe-Ni-Co-Mo-Ti TYPE

BILJANA M. ANĐELIĆ, NADA M. NOVOVIĆ-SIMOVIĆ and NADA P. VIDOJEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade

The kinetics of the ageing process of maraging steel of a chosen composition was followed in the temperature interval of 450 to 600°C, applying dilatometric and hardness measurements. Contraction of dilatometric specimens was observed at all treatment temperatures, as a consequence of the ageing process in martensite or both the ageing process and the reverse $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation at high treatment temperatures. The observed contraction increase with the ageing time depends on temperature, and it was the highest in the first moments of treatment. In accordance with the processes taking place at certain ageing temperatures, the time-dependence curves of the steel hardness show maxima between 500 and 600°, while at lower temperatures continuously increasing curves are obtained. The derived values of the activation energy of the ageing process showed a dependence on the level of the attained hardness.

(Received 24 September 1981)

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Спиридонов, *Металловед. Терм. Обраб. Метал.*, No. 4, 2 (1971)
2. Б. М. Могутнов, *Физ. Метал. Металловед.*, **38**, 260 (1974)
3. С. В. Грачев, *„Термическая обработка и сопротивление сплавов повторному нагружению"*, Металлургия, Москва 1976
4. М. Д. Перкас, *Металловед. Терм. Обраб. Метал.*, No. 6, 2 (1968)
5. В. Б. Спиридонов, Л. Н. Кузьминская, О. Д. Макаровец, И. А. Сосулина, *Физ. Метал. Металловед.*, **37**, 850 (1974)
6. А. Ф. Еднерал, М. Д. Перкас, *Металловед. Терм. Обраб. Метал.*, No. 4, 18 (1969)
7. G. Miller, M. Mitchell, *J. Iron Steel Inst. (London)*, **203**, 889 (1965)
8. В. М. Кардонский, *Физ. Метал. Металловед.*, **36**, 1271 (1973)
9. В. Анђелић, Н. Нововић-Симовић, Н. Видојевић, *Зборник реферата са Саветовања о савременим поступцима термичке обраде и оцене металних материјала*, Крагујевац 1980, стр. 1—15
10. Л. Н. Беляков, В. Л. Никольская, С. С. Рыжак, *Металловед. Терм. Обраб. Метал.*, No. 6, 26 (1968)
11. S. Florean, R. F. Decker, *Trans. ASM*, **55**, 518 (1962)

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (11) 709—710 (1981)

547.1'128:546.881.4

Note

GHDB-790

NOTE — БЕЛЕШКА

Si,Si-DIMETHYL-1,1'-SILANDIYLBIS(CYCLOPENTADIENYL)VANADIUM(IV)-CHLORID. DAS ERSTE [1]VANADOCENOPHAN

HARTMUT KÖPF und NIKOLAOS KLOURAS*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 *Berlin* 12, *Deutschland*

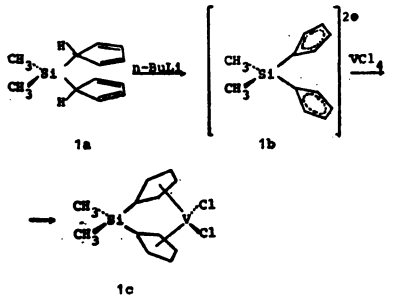
(Zugegangen am 4 September 1981)

S u m m a r y. The metallation of dimethylbis(cyclopentadienyl)silane with *n*-butyllitium and the following reaction with vanadium tetrachloride led to the first [1]vanadocenophane.

*

[1] Metallocenophanverbindungen mit Zentralatom der IV. Nebengruppe sind schon viele bekannt[1–3]. Andererseits ist eine Reihe von Vanadocenderivaten [$(C_5H_5)_2VS_5$, $(C_5H_5)_2VL_2$, L=Cl, Br, SH etc] hauptsächlich für EPR-Untersuchungen hergestellt worden[4,5]. Ringsubstituierte Vanadocene sind ebenfalls bekannt[6,7]. Dagegen gab es bisher keine verbrückte Vanadocenverbindung.

Wir erhielten das erste [1]Vanadocenophan (1c) durch Metallierung von $(CH_3)_2Si(C_5H_5)_2$ mit *n*-BuLi und anschließende Umsetzung mit VCl_4:



Die in Form grüner Blättchen isolierte Verbindung (1c) ist licht- und luftstabil, zersetzt sich aber unter Dunkelfärbung ab 170° zunehmend. In $CHCl_3$ und Toluol ist sie gut löslich, während in Wasser langsam Zersetzung eintritt.

Die Zusammensetzung der neuen Substanz ist elementaranalytisch eindeutig gesichert. Das massenspektroskopisch bestimmte Molekulargewicht stimmt mit dem berechneten Wert gut überein. Im IR-Spektrum zeigt die Verbindung, in völliger Analogie zu den schon bekannten [1]Metallocenophanen, $(CH_3)_2Si(C_5H_4)_2MCl_2$ (M=Ti, Zr, Hf) außer den typischen Banden π-gebundener Cyclopentadienylringe[5,8] zahlreiche, durch den $(CH_3)_2Si$-Substituenten verursachte Banden.

Die Substanz konnte ^1H-NMR-spektroksopisch nicht untersucht werden, da sie paramagnetisch ist.

Darstellung von 1c

Durch Metallierung von 1a mit *n*-BuLi in Petrolether wurde eine Suspension des Dilithiumsalzes 1b erhalten. Diese versetzte man unter Rühren und bei 0° tropfenweise mit der äquivalenten Menge einer Lösung von VCl_4 in Pentan. Nach Zugabe von THF, mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur, Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum und Extraktion mit Aceton erhielt man eine trübe grüne Lösung, die nach dem Einengen ein grünes schmieriges Produkt ergab. Dieses wurde mit Petrolether extrahiert, bis zur ausreichenden Ausfällung eingeengt und scharf abgenutscht. Die gewünschte Substanz 1c wurde in Form grüner Blättchen und in 7%iger Ausbeute gewonnen.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. Nikolaos Klouras, Institut für Anorganische Chemie der Universität Patras, Korinthoustr. 231, Patras, Griechenland.

Digitized by Google

ИЗВОД

Si,Si-ДИМЕТИЛ-1,1'-СИЛАНДИИЛБИС(ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ ВАНАДИЈУМ-(IV)-ХЛОРИД. ПРВИ [1]ВАНАДОЦЕНОФАН

ХАРТМУТ КЕПФ и НИКОЛАОС КЛУРАС

Институт за неорганску и аналитичку хемију, Техничког универзитета у Берлину, Берлин 12, Немачка

Металација диметилбис(циклопентадиенил)силана са *n*-бутил-литијумом, праћена реакцијом са ванадијум-тетрахлоридом, дала је први [1]ванадоценофан.

(Примљено 4. септембра 1981

LITERATURVERZEICHNIS

1. T. Katz, N. Acton, G. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2934 (1973)
2. H. Köpf, W. Kahl, *J. Organomet. Chem.*, **64**, C37 (1974)
3. P. Köpf-Maier, W. Kahl, N. Klouras, G. Hermann, H. Köpf, *European J. Med. Chem.*, **16**, 275 (1981)
4. G. Wilkinson, J. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4281 (1954)
5. E. Muller, J. Petersen, L. Dahl, *J. Organomet. Chem.*, **111**, 91 (1976)
6. H. Köpf, N. Klouras, *Saved. Chem. Scripta*, angenommen
7. J. Petersen, L. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** 6416 (1975)
8. P. Druce, B. Kingston, M. Lappert, T. Spalding, R. Srivastava, *J. Chem. Soc. (A)* 2106 (1969).

Digitized by Google

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
46 (11) 711—714 (1981)

661.31:66.094.3

GHDB-791

Note

NOTE — БЕЛЕШКА

HETEROGENEITY AND RATE MODIFICATIONS OF THE BRAY – LIEBHAFSKY REACTION

SLOBODANKA R. VELJKOVIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade

(Received 7 September 1981)

Abstract. Modifications of the oscillatory reaction in the mixture of KIO_3 and H_2O_2 were studied in the presence of enhanced oxygen gas circulation at higher temperatures. An explicit acceleration of oscillations was determined by controlling concentration changes of iodide ions potentiometrically. The acceleration and the reduction of the oscillatory period were enhanced by oxidizing reactants in both homogeneous and heterogeneous media. It was concluded that the temperature effects were more important, due to the acceleration of some reaction steps, than the heterogeneity. Yet these effects were facilitated by the free circulation of gases. Measurements were done at 80°C.

*

Oscillatory phenomena in a chemical system were first observed by Bray and Liebhafsky in the mixture of KIO_3 and H_2O_2[1,2]. The recurrent changes of the concentration of I_2, I^- and O_2(gas) take place in selected experimental conditions: $5-6\times10^2$ mol/dm³ H^+, by preference in $HClO_4$ and H_2SO_4, 5×10^{-2} mol/dm³ KIO_3 and $1-2\times10^{-1}$ mol/dm³ H_2O_2, at 50°C[2-4]. The alternate reduction of iodate and oxidation of iodine cause the oscillations, the summary chemistry being explained by the following steps:

$$2\,IO^-_3+5\,H_2O_2+2\,H^+\rightarrow I_2+5\,O_2+6\,H_2O \quad (I)$$

$$I_2+5\,H_2O_2\rightarrow 2\,IO_3^-+2\,H^++4\,H_2O \quad (II)$$

$$2\,H_2O_2\rightarrow O_2+2\,H_2O \quad (III)$$

$$H_2O+I_2 \rightleftarrows I^+(HOI)+I^-+H^+ \quad (IV)$$

The last step is very important since the iodide ion reacts with iodates, the products being HOI and HOIO[3,5]. Excess HOI would shift the equilibrium (IV) toward more I_2. HOIO reacts with iodates, and the products are said to include the free radical, $IO_2\cdot$, which is able to initiate a chain sequence involving $HO\cdot$, $HO_2\cdot$, $IO\cdot$ and $I\cdot$ [4,5]. These species are able to accelerate the step (II), as well as to reproduce HOIO (and $IO_2\cdot$). Thus, the cycle would be closed. In general, I_2 is created and consumed in dependence on the balance of I^-, HOI and HOIO[3,5,6]. The step (III), i. e. the evolution of gaseous oxygen, is assumed to take place in conjunction with the step (II), the disappearance of I_2 and the evolution of O_2 being observed simultaneously.

Kinetic considerations were, essentially, limited to the determination of the balance of I_2 and O_2 (and H_2O_2 as well). They had, however, to include some traits of heterogeneous kinetics, due to the evolution (and losses) of gases, notably oxygen[6]. Therefore, it would be advisable to keep the system closed, if the gases were to be favorably distributed between the solution and the atmosphere.

The over-all rate of the evolution and the oxidation of iodine has been amply investigated, but detailed kinetic analyses were aimed at the reproduction of the oscillatory pattern[6]. On the other hand, many factors are still incompletely defined, especially those dealing with losses of gases, including the effect of temperature. We decided, therefore, to check both, the loss of gases and the accelerating influence of heat upon oscillations, by working at 80°. We also did some controlling investigations of oscillations in systems containing a suspension of precipitated metal iodates, which would enhance the heterogeneity of the system. To that purpose, we used Ti(III) sulphate [forming salts of Ti(IV) in an excess of O_2]. The precipitate did stay unaffected by H_2O_2 in the quasi-closed system (but the concentration of

Digitized by Google

Ti-H_2O_2 decreases during the oscillatory cycles). In open vessels, the rash exit of oxygen was practically insensitive to the suspension, and the eventual action of the Ti-H_2O_2 complex [peroxotitanium(IV)] was controlled by carefully preparing the yellow-orange soluble complex before the addition of iodates. This time, no precipitate would be separated, due to the similar stability of both iodate and H_2O_2 complexes, the latter one having a stability constant of the order of $10^{2.8}$ [7,8].

The reaction mixture was prepared according to the data cited in the introduction, while the concentration of added Ti-sulphate was varied from zero to near 10^{-2} mol/dm^3, as given in the figure captions.

Oscillograms were obtained by using an iodide ion-selective electrode, with the referent calomel electrode. Data were recorded on a chart recorder.

Compared to published data, our pulses are greater, but they are, in general, three or four times narrower than those at 50°. Equally, the length of the oscillatory interval is only 30 minutes, instead of several hours at lower temperatures[2,5]. The pulses are preceded by the energetic evolution of oxygen (bubbles) and by the fast disappearance of iodine. The reappearance of the iodine colour is rare and very pale, without pulses, except some irregular rudimentary ones. The pulses in an open system are still narrower, the whole oscillogram having a slope, representing the decrease of the content of iodine ions, in total 10^{-6} mol/dm^3. The decrease of the iodide ion concentration in closed systems is not observed, in spite of known facts that even at 50° some published data suggest a small reduction of the iodide ion concentration[2,5].

The oscillations are faster in closed systems in presence of the suspension of Ti-iodate. At the same time, the oscillatory interval, t_0, is reduced as follows: without Ti-ions, to 22 min; with Ti-ions, 1×10^{-3} mol/dm^3, to 14 min, while at 1.5×10^{-2} mol/dm^3, to 5 min. These changes are visible in Fig. 1, a and b'.

The effect of Ti-ions is similar in open systems. We have not noticed great changes in the (already great) evolution of oxygen which would impose the acceleration of pulses as shown in closed systems, but the duration of the oscillation, t_0, is reduced. For example, to 25 min without Ti-ions, but it is reduced to 10 min at 0.6×10^{-3} mol/dm^3 and to 4 min at 1×10^{-3} mol/dm^3. The reduction is illustrated by pulses in the insert of Fig. 1. The slope of the oscillogram is dependent on Ti-ions, but not on the form of the pulses, and it amounts, as mentionned, to 10^{-6} mol/dm^3 I$^-$/t_0.

The acceleration of the oscillations, defined in this work, implies the trend to higher oxy-states in the investigated system. The effect is primarily caused by the increased temperature, since it has been manifested in all samples.

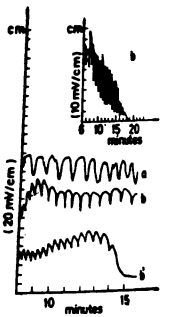


Fig. 1. Potentiometric traces of the Bray-Liebhafsky reaction. Iodide ion selective electrode and calomel (referent) electrode. Closed system. Component concentrations in mol/dm^3: $KIO_3(5\times10^{-2})$, $H_2O_2(1.7\times10^{-1})$, $H_2SO_4(2.5\times10^{-2})$ Ti(III) sulphate — in the suspension: a) none, b) 0.6×10^{-3} (b) insert: the open system containing soluble Ti-H_2O_2 complex). b') 0.9×10^{-3}

Similar (but milder) phenomena were reported only in cases of highly acid solutions[3,4]. There, iodides are consumed by excess H^+ ions, while the enhanced reactions of these two ions in our samples are imposed by thermal activation. These processes may serve as explanations of modified oscillations. According to the accepted schemes, the iodide will be oxidized by thermal interactions with the I−O species, such as: $IO_3^-+I^-+2H^+=HOIO+HOI$ (I'), and, $HOIO+I^-+H^+=2$ HOI (I''), and by the inverse step (IV), which produces I_2. At the same time, thermal activation of the step (I) will also produce I_2. Since both, I_2 and HOIO, take part in chain reactions which reproduce HOIO and give IO_3^-, in our working conditions their loss will be compensated by thermally activated reactions of iodides, and the systems will go smoothly to higher oxidized forms. The detection of these forms is not possible by the iodide ion-selective electrode, and the resulting traces would vanish.

The suppression of iodides will be increased in open systems, where the free outgoing of O_2 gas will contribute to a higher accumulation of intermediary HOIO (due to less chain reactions), and promotes (I''). We do not know the eventual thermal effect on the direct oxidation of I_2 by the step (II), but the shift of the O_2 equilibrium in the solution may introduce some new direct paths, which prevent the hydrolysis of I_2 and the reformation of I$^-$ in step (IV). The slope of the traces, in Fig. 1, insert, may indicate the extra reactions.

Digitized by Google

The action of the Ti-H_2O_2 complex may also be chemical by nature, since the changes of t_0 do not differ essentially in closed and open systems. Some parts of the precipitate probably form the Ti-H_2O_2 yellow complex since they were found to be slightly coloured (yellow). It is well known that peroxotitanium-(IV) oxidizes iodides to iodine. Therefore, the reduction of t_0 implies such changes, in addition to the iodide impoverishment discussed above.

It should be added also that Ti-ions have great affinity for iodates, which may be extended to other oxy-acids in our system. This could have a similar effect as the mentioned excess of HOIO (which may be prevented from partaking in chain reactions, in the presence of Ti-ions). The proportional change of t_0 withthe the concentration of Ti-ions supports this assumption, since both free Ti-ions from dissociated peroxotitanium(IV) and iodide concentrations are of the order of $10^{-5}-10^{-6}$ mol/dm^3. The stability constant of the Ti-complex with H_2O_2 is of the order of $10^{8.8}$, while that of iodate on Ti-oxides is $10^{2\,7,8}$. The Ti-ion may exchange between H_2O_2 and I$-$O species.

The above explanations imply that our systems are more affected by heat than by the physical phenomena, such as fast exit of gases alone and aided by the suspension of solids.

Complex chemistry is also represented by summary potential changes in our system, which are traced by using a Pt-metal electrode with the referent calomel electrode. The introduction of Ti-ions causes the chaotic behaviour, due to many superimposed processes. Data are shown in Fig. 2.

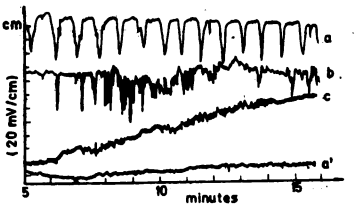


Fig. 2. Potentiometric traces of the Bray-Liebhafsky reaction. Platinum metal electrode and calomel (refe rent) electrode. Closed system. Concentrations same as in Fig. 1. Ti(III) sulphate, same as in Fig. 1. a') = a) except H_2SO_4 (8.3×10^{-2}) c) Ti(III): 1.4×10^{-3}.

Chaotic outbursts are known to be caused by strong bifurcation of the systems and by the „chemical chaos"[9,10]. This supports our idea about complex chemical paths in the oxidation of iodides, alone and in the presence of chemical addends. The physical parameters are not accessible in traces of the type shown in Fig. 2.

*

Acknowledgement. The efficacious collaboration of P. Tufegdžić in most experiments is greatly appreciated.

ИЗВОД

МОДИФИКАЦИЈЕ БРЗИНЕ РЕАКЦИЈЕ BRAY-LIEBHAFSKY У ХЕТЕРОГЕНИМ УСЛОВИМА

СЛОБОДАНКА Р. ВЕЉКОВИЋ

Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Београд

Испитане су промене осцилаторне реакције у смеши KJO_3 и H_2O_2 изазване топлотним повећањем циркулације ослобођеног кисеоника. Нађено је изразито убрзање осцилација, које су праћене потенциометријским мерењем насталог јодида. Убрзање и скраћење осцилација је појачано у присуству оксиданса, било у хомогеном или у хетерогеном систему. Закључено је да је температурски ефекат на брзину неких од ступњева реакције важнији, али да је потпомогнут слободним одласком гаса. Мерења су вршена на температури од 80°.

(Примљено 7. септембра 1981)

Digitized by Google

REFERENCES

1. W. C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1262 (1921)
2. W. C. Bray, H. A. Liebhafsky, *Ibid.*, **53**, 38 (1931)
3. H. A. Liebhafsky, L. S. Wu, *Ibid.*, **96**, 7180 (1974)
4. E. Degn, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 1057 (1967)
5. K. R. Sharma, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4345 (1976)
6. D. Edelson, R. M. Noyes, *J. Phys. Chem.*, **83**, 212 (1979)
7. M. Veber, L. J. Csanyi, *Acta Phys. Chem.*, **23**, 297 (1977)
8. K. Nachiya, M. Ashida, M. Sasaki, M. Kurasuda, T. Yasunaga, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2292 (1980)
9. R. M. Noyes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84**, 295 (1980)
10. W. Ebeling, *„Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen"*, Teubner Verlag, Leipzig 1976.

Digitized by Google

САДРЖАЈ КЊИГЕ 46

НЕОРГАНСКА АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА (INORGANIC ANALYTICAL CHEMISTRY)

G. A. Milovanović, Lj. Trifković and *T. J. Janjić:* Kinetic methods of analysis in water--organic solvent mixtures 285

T. J. Janjić and *E. B. Milosavljević:* Functional dependence of buffer capacity on pH for two-phase buffer systems 297

О. С. Виторовић и *Д. Д. Полетић*: Потенциометријске титрације уз капљућу олово--амалгамску индикаторску електроду. III. Одређивање баријума 437

S. Musić, H. Leidheiser, Jr., and *G. W. Simmons:* ^{57}Fe Mössbauer spectroscopic analysis of some minerals from Yugoslavia. IV. 571

ОРГАНСКА ХЕМИЈА (ORGANIC CHEMISTRY)

B. D. Podolešov and *B. Bogdanov:* Oxidation of thiobenzanilide with phenyliodosodacetate 11

Ž. Čeković and *Lj. Dimitrijević:* Hydrogenation of remote nonactivated carbon atoms by thermal and ferrous ion induced decompositions of dialkyl peroxides promoted by cupric acetate 79

M. D. Dragojević and *Lj. J. Bogunović:* Solvent effect in the condensation of organosilanols 183

I. V. Mićović, M. Nikolić, M. Bralović and *K. Popović:* Partial synthesis of (±) α-angeloyloxy and (±) α-tiglinoyloxy desmethoxy latifolone. Preparation of model compounds of naturally occurring α-angeloyloxy latifolone 215

Ž. Čeković, M. Cvetković and *G. Đokić:* Cyclization of olefinic and acetylenic acyl chlorides by tri-*n*-butyltin hydride 237

M. Stefanović, I. Aljančić-Šolaja and *B. Šolaja:* Stereochemical aspects of reduction and subsequent epoxidation of conformationally biased 4-*t*-butylcylohex-2-en-1-one . 247

M. Lj. Mihailović, Lj. Lorenc, V. Pavlović and *M. Dabović:* Lead tetraacetate oxidations of some Δ^7-unsaturated 5α-hydroxy steroids 253

D. A. Miljković and *K. M. Gaši:* 3β-Acetoxy-17-picolinylidene-5-androsten-16-one-the key intermediate in 21,27-bisnorsolanidine synthesis 263

M. Hranisavljević-Jakovljević and *J. Miljković-Stojanović:* Structural study of an acidic polysaccharide isolated from *Aloe arborescens* Mill. I. Periodate and partial hydrolysis 269

M. Stefanović, S. J. Husinec, R. M. Jankov and *M. Bralović:* D-Homo steroids. Synthesis of 17a β-hydroxy-17a α-methyl-D-homo-androstane-5α3,17-dione 391

M. Lj. Mihailović, D. Marinković and *S. Konstatinović:* The formation of cyclic ethers from olefinic alcohols. VII. The oxidative cyclization of 4-methyl-4-penten-1-ol by means of lead tetracetate 397

M. Laćan, M. Čačić, V. Čizmar and *M. Babić:* Syntheses of heterocycles bonded in site 3-, and heterocycles condensed on sites 3,4 of the coumarin nucleus 531

M. Kuleš, M. Trkovnik und *I. Tabaković:* Synthese des 4-(2-Hydroxy-3-Alkylaminopropoxy)Cumarins 539

A. M. El-Naggar, M. N. Aboul-Enein and *A. A. Makhlouf:* Synthesis of some substituted 3-(2-thienyl)-acryloylamino acid derivatives 545

Digitized by Google

ОРГАНСКА АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА (ORGANIC ANALYTICAL CHEMISTRY)

R. Popović, K. Nikolić and *M. Bodiroga:* Konduktometrische Bestimmung von Pholcodin 59
V. V. Vasić, Lj. T. Petkovska and *A. A. Muk:* UV-spectrophotometric determination of acetic acid in acetaldehyde (Note) 527
G. A. Milovanović and *M. J. Protolipac:* Kinetic determination of ultramicroquantities of sodium thiobarbitone 685
V. M. Zorić, B. S. Stanković und *M. A. Dugandžić:* Anwendung indirekter Polarographie in der Forschung von Sulfonamiden 691

ФИЗИЧКА ОРГАНСКА ХЕМИЈА (PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY)

D. Jeremić, V. Vajs, P. Rajković and *S. Milosavljević:* Mass specrta of cyclic acetals. II. Fragmentation of diasteoremeric 2-alkyl-5-hydroxy-1,3-dioxans, the corresponding acetates and trimethylsilyl ethers under electron impact 1
I. Gutman: The R-polynomial. A new combinatorial technique in resonance theory . . 17
D. Jeremić, V. Vajs, Z. Jovičić, P. Rajković and *S. Milosavljević:* Mass spectra of cyclic acetals. III. Fragmentation of diastereomeric 2-phenyl-5-hydroxy-1,3-dioxans and the corresponding acetates under electron impact 403
I. Gutman: Topological properties of benzenoid systems. VI. On Kekulé structure count 411
I. Gutman and *S. Petrović:* Topological properties of benzenoid systems. VII. Approximate formulas for resonance energy 459
T. Ast: Doubly charged ion mass spectra of pyridine and aminopyridines 651

ХЕМИЈА ПРИРОДНИХ ПРОИЗВОДА (CHEMISTRY OF NATURAL PRODUCTS)

A. Amblès, M. V. Đuričić and *D. Vitorović:* Nature of kerogen from the Green River shale based on the character of the products of a forty-step alkaline permanganate oxidation. Evidence from soluble acids 275

БИОХЕМИЈА (BIOCHEMISTRY)

M. Milosavljević, A. Gelineo, V. Đermanović and *D. Petrović:* Microbial transformation of streptomycin. II. Degradation of streptomycin by *Penicillium notatum* 71
V. Vandjel, B. Barl, A. Gelineo, M. Milosavljević, V. Đermanović and *Đ. Petrović:* Immobilization of glucoamylase. III. Covalent bonding of the enzyme to cellulose . . . 75
B. I. Grujić-Injac, G. N. Grubor-Lajšić, J. R. Ursić-Janković, S. V. Branković and *B. V. Vučelić:* Isolation and characterization of pheasant (*Phasianus colochicus L.*) haemoglobin 231
M. Stefanović, S. J. Husinec, R. M. Jankov and *M. Bralović:* Microbiological transformation of steroids. VII. Hydroxylation of androstane D-homo derivative 319
B. Grujić-Injac, J. R. Ursić-Janković, J. U. Godovac, I. A. Gržetić und *N. M. Antonijević:* Trennung und Charakteristierung der α- und β-Ketten der Hämoglobine des Fasans (*Phasianus colchicus* L.) 633

МАКРОМОЛЕКУЛИ (MACROMOLECULES)

Ј. Јеленчић и *М. Бравар*: Утјецај врсте диспергатора и интензитета мијешања реакцијске смјесе на суспензијску полимеризацију винилацетата 107

Digitized by Google

ОПШТА ФИЗИЧКА ХЕМИЈА (GENERAL PHYSICAL CHEMISTRY)

Z. E. Ilić and *Z. B. Maksimović:* Correlation of excess enthalpies of mixing of hexane, benzene and tetrachloromethane with trialkyl phosphates and dialkyl ketones . . 23

Đ. M. Petković and *B. A. Kezele:* Dipole moment of trilaurylamine oxide. The solvent effect 31

S. P. Šerbanović, B. D. Đorđević, D. K. Grozdanović and *A. A. Mitrović:* Influence of various factors on the phase equilibrium predictions of some binary systems 35

N. R. Miljević, V. R. Dokić and *J. D. Pupezin:* Vapour pressure isotope effect of acetonitrile 87

G. Petzow and *J. Weiss:* Phase relations and crystal chemistry in nitrogen ceramics (Review) 123

T. Ast, C. J. Porter, C. J. Proctor and *J. H. Beynon:* Charge stripping reactions in mass spectrometry: Ionisation energies of some mono- and disubstituted benzene ions . . 135

Љ. Д. Арсов, M. Foelicher, M. Froment и *A. Hugot-Le Goff*: Елипсометријско одређивање реалног дела индекса преламања филмова TiO_2 добивених анодном оксидацијом у сумпорној киселини 201

В. Валенћ, А. Тасић, Б. Ђорђевић и *Д. Гроздановић*: Термодинамичке допунске функције за систем ацетон-циклохексан 349

N. N. Ikonomov, N. Đ. Kovačić and *M. R. Todorović:* Mass spectrometric analysis of a d.c. arc burning in an atmosphere of CO_2 417

B. A. Kezele and *Đ. M. Petković:* Dipole moments of some tri-N-alkyl amines 465

N. M. Đorđević, M. M. Kopečni and *S. K. Milonjić:* Metal sulphides as adsorbents in gas-solid chromatography. II. Iron(II) sulphide 471

С. П. Шербановић, Б. П. Дражојловић и *Б. Д. Ђорђевић*: Примена Soave-ове, Soave-Grabovski-Daubert-ове и Peng-Robinson-ове једначине стања на израчунавање параметра равнотеже пара-течност система етилен-ацетилен 505

Z. E. Ilić and *Z. B. Maksimović:* Correlation of excess enthalpies of mixing of hexane, benzene and tetrachloromethane with dialkyl ethers 551

Г. В. Самсонов и *И. И. Тимофеева*: О типах химического взаимодействия элементов 559

T. M. Šuranji and *N. B. Milić:* Hydrolysis of thorium(IV) ions in lithium and potassium chloride media 657

Z. Maksimović, A. Tolić and *M. Sovilj:* Correlation of equilibrium data for liquid-liquid multicomponent systems of the type aromatics-paraffins-selected solvent 663

ЕЛЕКТРОХЕМИЈА (ELECTROCHEMISTRY)

M. V. Šušić and *D. M. Minić:* Protonic conductivity of some solid acid salts and crystallohydrates 485

M. V. Šušić and *M. M. Ristić:* Corrosion of titanium. I. Corrosion of titanium in water 587

D. M. Dražić and *L. Ž. Vorkapić:* Branching mechanism of the anodic iron dissolution reaction in acid solutions 595

D. M. Dražić and *T. Grozdić:* Carbon air-electrodes for neutral electrolyte activated with transition metal chelates 605

T. J. Pastor, M. M. Antonijević, M. M. Pastor and *M. V. Dobričić:* Behaviour of graphite electrodes in potentiometric titrations of manganese(II) and (III) 611

S. Pocev and *D. Poceva:* Arrangement for electrolytic reduction of concentrated uranyl solutions (Note) 619

СПЕКТРОСКОПИЈА, АТОМСКА (ATOMIC SPECTROSCOPY)

R. Rautschke and *A. Udelnow:* Thermochemical reactions in atomic emission spectroscopy 153

T. A. Mihailidi and *B. V. Pavlović:* Influence of the external magnetic field on the radial distribution of the d. c. arc plasma densities 423

Digitized by Google

РАДИАЦИОНА ХЕМИЈА И ФОТОХЕМИЈА (RADIATION CHEMISTRY AND PHOTOCHEMISTRY)

N. M. Dimitrijević and *O. I. Micić:* Pulse radiolysis studies of 2-pyridinealdoxime methochloride in aqueous solutions 493

ХЕМИЈА КОМПЛЕКСНИХ ЈЕДИЊЕЊА (CHEMISTRY OF COMPLEXES)

B. A. Kamberi, M. B. Ćelap and *T. J. Janjić:* Investigation of the reactions of hexanitrocobaltate(III) ion with amino acids. XII. Reactions with L-histidine 41

И. Ђ. Бурић, А. Ђ. Алексић, К. Р. Белашевић и *Б. Ј. Драшковић*: Спектри луминесценције и структура комплекса манган(II) хлорида са папаверин-хидрохлоридом у чврстом стању 99

F. Dž. Bajraktari, D. S. Veselinović and *D. A. Marković:* Reactions of hydroxybenzenes in strongly acidic media. III. Reactions of 1,2,3-trihydroxybenzene and its complexes with niobium in concentrated sulphuric acid solutions 291

M. J. Malinar, R. Herak, M. B. Ćelap, N. Pavlović, S. Milić and *D. Stojanov:* Synthesis, geometrical and absolute configuration of (aminocarboxylato) diaminedinitrocobalt-(III) complexes. Crystal structure and absolute configuration of Δ-$(-)_{589}$-(NO_2)-*trans*-(NH_2)-(D-alaninato) dinitrotrimethylenediaminecobalt(III) 303

Đ. R. Stojaković and *S. D. Radosavljević:* Ligand replacement reactions of binary copper(II) complexes with acetylacetone, 8-hydroxyquinoline and anthranilic acid 325

F. Dž. Bajraktari, D. A. Marković and *D. S. Veselinović:* Reactions of hydroxybenzene in strongly acidic media. IV. Complex compounds of 1,2,3-trihydroxybenzene with titanium, vanadium and arsenic in concentrated sulphuric acid solutions 329

R. Herak, K. W. Muir, Lj. Manojlović-Muir, M. J. Malinar and *M. B. Ćelap:* Crystal structure and absolute configuration of $(+)_{589}$-*cis*-(NO_2)-*trans*-$(NH_3$-$NH_2)$-dinitro-(L-alaninato)diaminecobalt(III) 337

D. S. Veselinović and *D. L. Maleševe:* Spectrophotometric investigation of titanium(IV)-hydroxybenzene complexes in acid medium 479

I. J. Zsigrai, J. N. Pilipović and *I. J. Gal:* Cadmium(II) chloride and bromide complexes in aqueous melts of $Ca(NO_3)_2 \cdot a\ NH_2NO_3 \cdot x\ H_2O$ 579

T. F. Zafiropoulos, S. P. Perlepes, J. K. Kouinis and *A. G. Galinos:* Complexes of oxamic acid with Be(II), Mg(II), Sn(II) and Pb(II) 677

H. Köpf und *N. Klouras:* Si, Si-Dimethyl-1,1'-silandiylbis(cyclopentadienyl)Vanadium(IV)-Chlorid. Das erste [1]-Vanadocenophan 709

ПОВРШИНСКА ХЕМИЈА И КОЛОИДИ (SURFACE CHEMISTRY AND COLLOIDS)

M. Lovrić i *Š. Komorsky-Lovrić:* O adsorpciji kontroliranoj difuzijom 93

КАТАЛИЗА И РЕАКЦИОНА КИНЕТИКА (CATALYSIS AND REACTION KINETICS)

Ж. Д. Живковић, И. Љ. Ђирковић и *Д. Блечић*: Кинетика процеса рекристализације бакра у неизотермским условима 345

П. Р. Дворнић и *Р. Ленц*: Стабилност *бис*(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилана. Кинетика хидролизе атмосферском влагом 643

Ж. Д. Живковић и *Д. Блечић*: Кинетика процеса термичког разлагања калијум-флуоропероксицирконата у изотермским условима 671

S. R. Veljković: Heterogeneity and rate modifications of the Bray-Liebhafsky reaction (Note) 711

Digitized by Google

МЕТАЛИКА (METAL SCIENCES)

З. М. Цвијовић и *Д. В. Михајловић*: Идентификација интерметалних фаза у структури легура AlZnMgCu 113
С. Стојадиновић, М. Рогулић и *В. Миленковић*: Утицај термомеханичке обраде и садржаја бакра на ојачавање AlMgSi легура 383
Л. Ф. Прядко, И. Ф. Прядко, Д. Стефанович и *М. М. Ристич*: Об особенностях электронного строения сплавов типа Zr-Nb и W-Re 499
З. М. Цвијовић и *Д. В. Михајловић*: Квантитативна металографска анализа секундарних фаза у структури легура AlZnMgCu 697
Б. М. Аћелић, Н. М. Новковић-Симовић и *Н. П. Видојевић*: Кинетика процеса старења maraging челика типа Fe-Ni-Co-Mo-Ti 703

ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО (CHEMICAL ENGINEERING)

D. B. Bukur and *S. Đ. Jovanović:* Comparative study of some models for batch fluidized bed reactors 49
M. N. Mihajlović and *B. D. Đorđević:* Prediction of equilibrium vapour compositions of subcritical and supercritical components by means of the orthogonal collocation method (Note) 65
A. Grizo, F. A. Poposka and *Ž. N. Koneska:* Leaching of low grade chalcocite-covellite ore in sulphuric acid solution. I. Kinetics of copper leaching with agitation 165
A. N. Grizo, F. A. Poposka and *Ž. P. Koneska:* Leaching of low grade chalcocite-covellite ore in sulphuric acid solution. II. Kinetics of copper leaching with percolation . 175
G. M. Ćirić-Matijević and *R. N. Paunović:* Uniqueness and multiplicity criteria for zero-order reaction in a lumped system 357
A. N. Grizo, F. A. Poposka and *S. Končar-Đurđević:* Leaching of low grade chalcocite-covellite ore in sulphuric acid solution. III. Mathematical model for copper leaching 365
Р. М. Ђосовић и *Т. Д. Ерић*: Утицај неких фактора на особине силицијумдиоксида при његовом таложењу нестехиометријским амонијумкарбонатним раствором из воденог стакла 373
M. Mitrović and *F. Radovanović:* Membrane supported liquid-phase catalysts. A preliminary analysis 429
Д. Скала, С. Зубовић и *Ј. Мићић*: Испитивање протицања течне фазе у колони са вибрационом мешалицом при супротно-струјном току гас-течност 513

Digitized by Google

Digitized by Google

ИНДЕКС АУТОРА

Абул-Енеин М. Н. (Aboul-Enein M. H.) 545
Алексић А. Ђ. 99
Аљанчић-Шолаја И. 247
Амбле А. (Amblès A.) 275
Антонијевић М. Н. 611
Антонијевић Н. М. 633
Анђелић Б. М. 703
Арсов Љ. Д. 201
Аст Т. 135, 651

Бабић М. 531
Бајнон Џ. Х. (Beynon J. H.) 135
Бајрактари Ф. Џ. 291, 329
Барл Б. 75
Блечић Д. 345, 671
Богданов Б. 11
Богуновић Љ. Ј. 183
Бодирога М. 59
Бравар М. 107
Браловић М. 215, 319, 391
Бранковић С. В. 231
Бурић И. Ђ. 99
Букур Д. Д. 49

Вајс В. 1, 403
Вајс Ј. (Weiss J.) 123
Валент В. 349
Ванђел В. 75
Васић В. В. 527
Велашевић К. Р. 99
Вељковић С. Р. 711
Веселиновић Д. С. 291, 329, 479
Видојевић Н. П. 703
Виторовић Д. 275
Виторовић О. С. 437
Воркапић Л. Ж. 595
Вуцелић Б. В. 231

Гал И. Ј. 579
Галинос А. Г. (Galinos A. G.) 677
Гаши К. М. 263
Годовац Ј. У. 633
Гризо А. Н. 165, 175, 365
Гржетић И. А. 633
Гроздановић Д. К. 35, 349
Гроздић Т. 605
Грубор-Лајшић Г. Н. 231
Грујић-Иљац Б. И. 231, 633
Гутман И. 17, 411, 459

Дабовић М. 253
Дворнић П. Р. 643
Димитријевић Љ. 79
Димитријевић Н. М. 493
Добричић М. В. 611
Докић В. Р. 87
Драгојловић Б. П. 505
Драгојевић М. Д. 183

Дражић Д. М. 595, 605
Драшковић Б. Ј. 99
Дуганџић М. А. 691
Ђелинео А. 71, 75
Ђермановић В. 71, 75
Ђокић Г. 237
Ђорђевић Б. Д. 35, 65, 349, 505
Ђорђевић Н. М. 471
Ђуричић М. В. 275
Ел-Нагар А. М. (El-Naggar A. M.) 545
Ерић Т. Д. 373

Жиграи И. Ј. (Zsigrai I. J.) 579
Живковић Ж. Д. 345, 671

Зафиропулос Т. Ф. (Zafiropoulos T. F.) 677
Зорић В. М. 691
Зубовић С. 513

Иго-л'Гоф А. (Hugot-LeGoff) 201
Икономов Н. Н. 417
Илић З. Е. 23, 551

Јанков Р. М. 319, 391
Јањић Т. Ј. 41, 285, 297
Јеленчић Ј. 107
Јеремић Д. 1, 403
Јовановић С. Ђ. 49
Јовичић З. 403

Камбери Б. А. 41
Кезеле Б. А. 31, 465
Кепф Х. (Köpf H.) 709
Клурас Н. (Klouras N.) 709
Ковачић Н. Ђ. 417
Коморски-Ловрић Ш. 93
Конеска Ж. Н. 165, 175
Константиновић С. 397
Кончар-Ђурђевић С. 365
Копечни М. М. 471
Куинис Џ. К. (Kouinis J. K.) 677
Кулеш М. 539

Лајдхајзер Х. (Leidheiser H., Jr.) 571
Лаћан М. 531
Ленц Р. (Lenz R.) 643
Ловрић М. 93
Лоренц Љ. 253

Маклуф А. А. (Makhlouf A. A.) 545
Максимовић З. Б. 23, 551, 663
Малешев Д. Л. 479
Малинар М. Ј. 303, 337
Манојловић-Мјур Љ.
(Manojlović-Muir Lj.) 337
Маринковић Д. 397
Марковић Д. А. 291, 329
Миленковић В. 383

Digitized by Google

Милић Н. Б. 657
Милић С. 303
Миловановић Г. А. 285, 685
Милошић С. К. 471
Милосављевић Е. Б. 297
Милосављевић М. 71, 75
Милосављевић С. 1, 403
Миљевић Н. Р. 87
Миљковић Д. А. 263
Миљковић-Стојановић Ј. 269
Минић Д. М. 485
Митровић М. 429
Мићић Ј. 513
Мићић О. И. 493
Мићовић И. В. 215
Михаилиди Т. А. 423
Михаиловић М. Љ. 253, 397
Михајловић Д. В. 113
Михајловић Д. М. 697
Михајловић М. Н. 65
Мјур К. В. (Muir K. W.) 337
Мук А. А. 527
Мусић С. 571

Николић К. 59
Николић М. 215
Новковић-Симовић Н. М. 703

Павловић Б. В. 423
Павловић В. 253
Павловић Н. 303
Пастор М. М. 611
Пастор Т. Ј. 611
Пауновић Р. Н. 357
Перлепес С. П. (Perlepes S. P.) 677
Петковић Ђ. М. 31, 465
Петковска Љ. Т. 527
Петровић Ђ. 71, 75
Петровић С. 459
Пецов Г. (Petzow G.) 123
Пилиповић Ј. Н. 579
Подолешов Б. Д. 11
Полети Д. Д. 437
Поповић К. 215
Поповић Р. 59
Попоска Ф. А. 165, 175, 365
Портер К. Џ. (Porter C. J.) 135
Поцев С. 619
Поцева Д. 619
Прјатко Л. Ф. (Прядко Л. Ф.) 499
Проктор К. Џ. (Proctor C. J.) 135
Протолипац М. Ј. 685
Пупезин Ј. Д. 87

Радовановић Ф. 429
Радосављевић С. Д. 325
Рајковић П. 1, 403
Раучке Р. (Rautschke R.) 153
Ристић М. М. 499, 587
Рогулић М. 383

Самсонов Г. В. (Самсонов Г. В.) 571
Симонс Г. В. (Simmons G. W.) 571
Скала Д. 513
Совиљ М. 663
Станковић Б. С. 691
Стефановић Д. 499
Стефановић М. 247, 319, 391
Стојадиновић С. 383
Стојаковић Ђ. Р. 325
Стојанов Д. 303

Табаковић И. 539
Тасић А. 349
Тимофејева И.И. (Тимофеева И.И.) 559
Тодоровић М. Р. 417
Толић А. 663
Трифковић Љ. 285
Трковник М. 539

Ћелап М. Б. 41, 303, 336
Ћирић-Матијевић Г. 357
Ћирковић И. Љ. 345
Ћосовић Р. М. 373

Уделнов А. (Udelnow A.) 153
Урсић-Јанковић Ј. Р. 231, 633

Фрелише М. (Froelicher M.) 201
Фроман М. (Froment M.) 201

Херак Р. 303, 337
Хранисављевић-Јаковљевић М. 269
Хусинец С. Ј. 319, 391

Цветковић М. 237
Цвијовић З. М. 113, 697

Чачић М. 531
Чековић Ж. 79, 237
Чизмар В. 531

Шербановић С. П. 35, 505
Шолаја Б. 247
Шурањи Т. М. 657
Шушић М. В. 485, 587

Крај књиге 46
Fin de Volume 46

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

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

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

L'abonnement annuel à la revue est 70,00 $ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga", B. p. 36, YU-11001 Belgrade, Yougoslavie.

The **Bulletin de la Société chimique Beograd** publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian, and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US $ 70.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga". P. O. Box 36, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемијског друштва Београд" публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 70 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Југословенска књига", почт. ящик 36, 11001 Белград, Југославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

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

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

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

Comité de Rédaction

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

Digitized by Google

YU-ISSN 0017—0941
Гласник Хем. друштва Београд
Bull. Soc. chim. Beograd, 46, No. 11 (1981)

САДРЖАЈ

Б. И. Грујић-Ињац, Ј. Р. Урсић-Јанковић, Ј. У. Годовац, И. А. Гржетић и Н. М. Антонијевић: Одвајање и карактеризација α- и β-низова хемоглобина фазана (Phasianus colchicus L.) 633
П. Р. Дворнић и Р. Ленц: Стабилност *бис*(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсилана. Кинетика хидролизе атмосферском влагом 643
**Т. Асит:* Масени спектри двоструко наелектрисаних јона пиридина и аминопиридина 651
**Т. М. Шуранџи и Н. Б. Милић:* Хидролиза торијум(IV)-јона у срединама литијум- и калијум-хлорида 657
**З. Максимовић, А. Толић и М. Совиљ:* Корелисање равнотежних података за вишекомпонентне системе течно — течно: ароматични — парафини — одабрани растварач 663
Ж. Д. Живковић и Д. Блечић: Кинетика процеса термичког разлагања калијум-флуоропероксицирконата у изотермским условима 671
**Т. Ф. Зафиропулос, С. П. Перлепес, Ц. К. Куинис и А. Г. Галинос:* Комплекси оксаминске киселине са Be(II), Mg(II), Sn(II) и Pb(II) 677
**Г. А. Миловановић и М. Ј. Протопапац:* Кинетичко одређивање ултрамикро-количина натријум-тиобарбитона 685
**В. М. Зорић, Б. С. Станковић и М. А. Дуганџић:* Индиректна поларографска анализа сулфонамида 691
З. М. Цвијовић и Д. М. Михајловић: Квантитативна металографска анализа секундарних фаза у структури легура AlZnMgCu 697
Б. М. Анђелић, Н. М. Нововић-Симовић и Н. П. Видојевић: Кинетика процеса старења maraging челика типа Fe-Ni-Co-Mo-Ti 703
**Х. Кепф и Н. Клурас:* Si,Si-Диметил-1,1'-силандиилбис(циклопентадиенил)ванадијум(IV)-хлорид. Први [1]ванадоценофан (Белешка) 709
**С. Р. Вељковић:* Модификације брзине реакције Bray-Liebhafsky у хетерогеним условима (Белешка) 711
Садржај књиге 46 715
Индекс аутора 721

* На страном језику

CORNELL UNIVERSITY
APR 12 1982

CONTENTS

B. I. Grujić-Injac, J. R. Ursić-Janković, J. U. Godovac, I. A. Gržetić and N. M. Antonijević: Separation and characterization of α- and β-chains of the pheasant (*Phasianus colchicus* L.) haemoglobins 633
***P. R. Dvornić and R. W. Lenz:* Stability of *bis*(1,1-tetramethylene-3-phenylureido)dimethylsilane. Kinetics of its hydrolytic decomposition induced by atmospheric moisture 643
T. Asıt: Doubly charged ion mass spectra of pyridine and aminopyridines 651
T. M. Suranji and N. B. Milić: Hydrolysis of thorium(IV) ions in lithium and potassium chloride media 657
Z. Maksimović, A. Tolić and M. Sovilj: Correlation of equilibrium data for liquid-liquid multicomponent systems of the type aromatics — paraffins — selected solvent 663
***Ž. D. Živković and D. Blečić:* Kinetics of the process of thermal decomposition of potassium fluoroperoxyzirconate in isothermal conditions 671
T. F. Zafiropoulos, S. P. Perlepes, J. K. Kouinis and A. G. Galinos: Complexes of oxamic acid with Be(II), Mg(II), Sn(II) and Pb(II) 677
G. A. Milovanović and M. J. Protolipac: Kinetic determination of ultramicroquantities of sodium thiobarbitone 685
**V. M. Zorić, w. S. Stanković and M. A. Dugandžić:* Indirect polarographic analysis of sulfonamides 691
***Z. M. Cvijović and D. M. Mihajlović:* Quantitative metallography of secondary phases in the microstructure of AlZnMgCu alloys 697
***B. M. Anđelić, N. M. Novović-Simović and N. P. Vidojević:* Kinetics of the ageing process of maraging steel of the Fe-Ni-Co-Mo-Ti type 703
**H. Kopf and N. Kloras:* Si,Si-dimethyl-1,1'-silandiylbis(cyclopentadienyl)vanadium(IV) chloride. The first [1] vanadocenophane (Note) 709
S. R. Veljković: Heterogeneity and rate modifications of the Bray — Liebhafsky reaction (Note) 711
Contents of Volume 46 715
Author index 721

* In German. ** In Serbo-Croatian.

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд
Штампа: ШТРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google